

Two dimensional Metal-organic Frameworks at a metal surface

N. Shaiek, H. Denawi, M. Koudia, R. Hayn, S. Schaefer, I. Berbezier
C. Lamine, A. Akremi and M. Abel

^a Aix Marseille University, Im2np, NOVA Team,

^b Faculty of Sciences of Bizerte, University of Carthage, Materials Physics Laboratory Structure and Properties, Surface and Interface unit, Bizerte-Tunisia.

*E-mail: nesrineshaiek.phy@gmail.com

ABSTRACT:

Two-dimensional materials (2D) are the favored appropriate material, which has attracted a great scientific interest, due to their several important and excellent electronic properties. In a similar way to the transition metal dichalcogenide materials, the combination of metal and organic species (preserving the pi-delocalization) allows to obtain not only a particular electronic structure of 2D materials but also unique magnetic properties. In this context, the new class of conductive 2D -MOF has emerged in 2009 [1] and are particularly attractive because of their ability to form stable 2D materials for application in spintronic (spinvalve ferrimagnet), superconductivity, or electrochemistry.

Herein the growth of 2D conductive MOF composed of Tetrahydroxy-1,4-benzoquinone (THBQ) and metal atoms of manganese and copper have been studied under UHV on Ag(111) substrate. The surface is studied by complementary methods of Scanning tunneling microscopy (STM), low energy electron diffraction (LEED) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to optimized the growth conditions (fluxes, temperatures...).

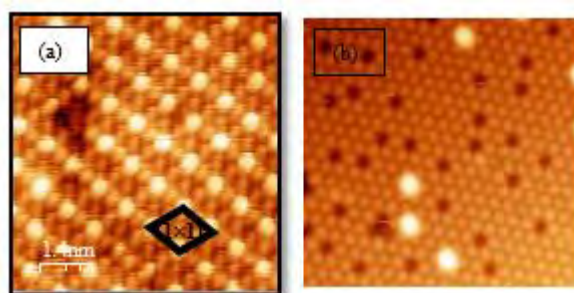


Figure 1: STM images acquired after Co-depositing (a) (THBQ-Cu)
(b) (THBQ-Mn) molecules on a Ag(111) substrate.

References

[1] Crystal Growth & Design, Vol. 9, No. 12, 2009

Application du théorème fluctuation à la calibration et à la mesure de force en Microscopie à Force Atomique

Aubin Archambault, Samuel Albert, Caroline Crauste-Thibierge, Artyom Petrosyan, Ludovic Bellon, Sergio Ciliberto

Univ Lyon, ENS de Lyon, Univ. Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Laboratoire de Physique

Nous proposons une application du théorème fluctuation à la mesure de force et la calibration d'un AFM en mesurant les fluctuations du travail effectué par la force à mesurer. La force peut être extraite de la distribution de probabilité du travail indépendamment des paramètres de calibration du microlevier comme la raideur. Les paramètres décrivant la réponse du microlevier peuvent à leur tour être extraits de cette mesure de force, donnant ainsi accès à une calibration du microlevier. La méthode a été validée par une comparaison avec les méthodes usuelles de calibration d'AFM (ajustement de la réponse au bruit thermique, utilisation de l'équipartition de l'énergie.)

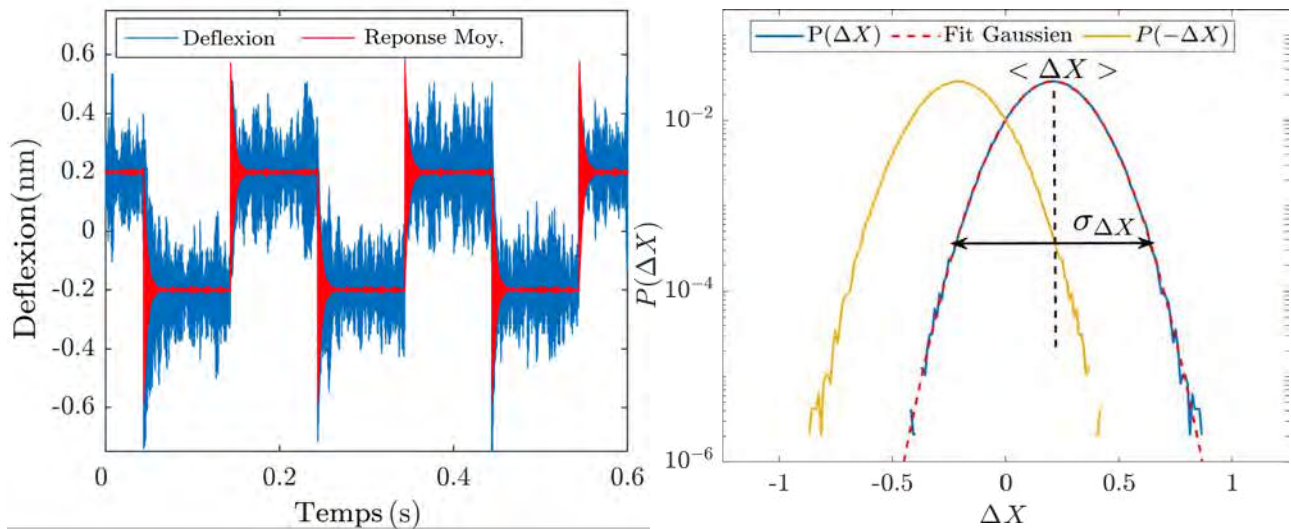


Figure 1 : À gauche, un exemple de réponse du microlevier à un créneau de force (bleu) ainsi que la réponse moyenne (rouge). À droite la distribution de probabilité $P(\Delta X)$ du déplacement du microlevier à l'application d'un créneau de force.

La figure ci dessus illustre la méthode : On applique un créneau de force et on mesure la déflexion ΔX du microlevier (à gauche : mesure unique en bleu, réponse moyenne en rouge). Le travail s'écrit alors simplement $W = F \Delta X$, et sa distribution statistique se déduit immédiatement de celle de ΔX ($P(\Delta X)$ à droite). Les distributions étant gaussiennes, le théorème fluctuation implique que $F = 2k_B T \langle \Delta X \rangle / \sigma_{\Delta X}^2$, avec $\sigma_{\Delta X}^2$ la variance de ΔX . On obtient ainsi une mesure de force sans calibration préalable. Cette mesure permet de retrouver la constante de raideur du levier comme $k = F / \langle \Delta X \rangle = 2k_B T / \sigma_{\Delta X}^2$.

Références

- [1] Samuel Albert, Aubin Archambault, Artyom Petrosyan, Caroline Crauste-Thibierge, Ludovic Bellon, and Sergio Ciliberto. Calibrated force measurement in atomic force microscopy using the transient fluctuation theorem. **2020 EPL (Europhysics Letters)**, 131(1) :10008

nano-FTIR et nanoscopie de corrélation s-SNOM pour l'analyse des matériaux organiques et inorganiques

Philip SCHÄFER, Stefan MASTEL, Artem DANILOV, Bogdan SAVA, Andreas HUBER

attocube systems AG, nanoscale analytics, Product line: neaspec
Eglfinger Weg 2, 85540 Haar (Munich), Germany

La microscopie optique en champ proche à balayage de type diffus (s-SNOM) est une approche de la microscopie et de la spectroscopie optiques par sonde à balayage (AFM) qui permet d'atteindre une résolution spatiale inférieure à 20 nm. s-SNOM exploite le fort confinement de la lumière au sommet d'une pointe AFM métallique pointue pour créer un point chaud optique à l'échelle nanométrique. L'analyse de la lumière diffusée par la pointe permet d'extraire les propriétés optiques (fonction diélectrique) de l'échantillon directement sous la pointe, produisant des images optiques résolues à l'échelle nanométrique en même temps que la topographie ou des informations spectroscopiques locales sur la réflectivité et l'absorption d'un échantillon dans le régime infrarouge [1,2]. Cela permet une identification chimique directe des matériaux à l'échelle de 10 nm.

Dans les dernières applications s-SNOM, l'analyse combinée de systèmes matériels complexes à l'échelle nanométrique en corrélant les spectres IR en champ proche avec les informations obtenues dans une gamme spectrale plus large (des fréquences VIS à THz) a suscité un intérêt significatif. Par exemple, les spectres nano-FTIR caractéristiques des matériaux mesurés pour des particules d'acétaminophène (paracétamol) à l'échelle nanométrique peuvent être directement comparés aux spectres Raman à pointe (TERS) à l'échelle nanométrique obtenus sur le même emplacement de l'échantillon [3]. De plus, les mesures corrélatives de la réponse optique en champ proche d'échantillons semi-conducteurs comme le graphène (2D) ou les dispositifs SRAM fonctionnels (3D) et les mesures de microscopie de force à sonde Kelvin (KPFM) révèlent des informations quantitatives complémentaires sur la conductivité locale des nanostructures (Figure 1).

Par conséquent, les systèmes s-SNOM ont le potentiel de caractériser des systèmes matériels complexes par différentes méthodes de champ proche et d'AFM à l'échelle nanométrique pour un large champ d'applications différentes, allant des semi-conducteurs dopés, des guides d'ondes plasmoniques, des matériaux 2D, des métamatériaux et des échantillons polymères et biologiques.

Récemment, l'imagerie et la spectroscopie des s-SNOM ont également été réalisées à des températures cryogéniques [4].

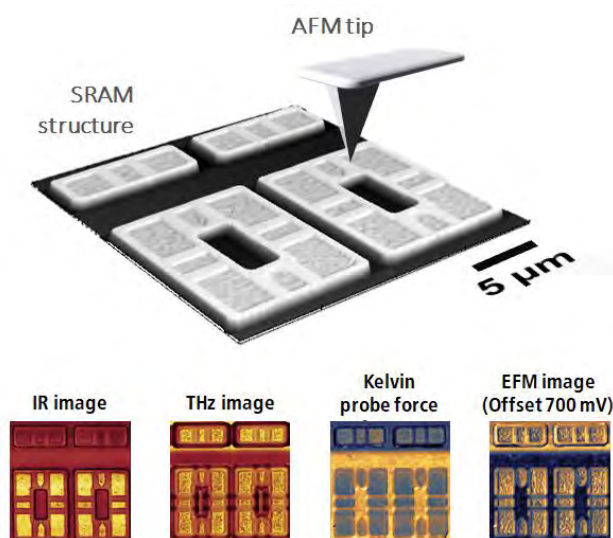


Figure 1 : Nanoscopie de corrélation sur un échantillon de SRAM, avec réponse optique IR et THz ainsi qu'image KPFM et EFM.

Références

- [1] F. Keilmann, R. Hillenbrand, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 787
- [2] F. Huth, et al., Nano Lett. (2012)12, 3973
- [3] P. Kusch et al., J. Phys. Chem. C (2018) 122, 28, 16274
- [4] W. Luo, et al. Nature Comm. (2019) 10, 2774

Kinetics of anticrossing between slip traces and vicinal steps on crystal surfaces

Michel DROUET¹, Dimitri M. KAZANTSEV^{2,3}, Christophe COUPEAU¹,
Vitaly L. ALPEROVICH^{2,3}

¹-Pprime Institute, Department of Physics and Mechanics of Materials, University of Poitiers/CNRS/ENSMA, France

²- Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, 630090 Novosibirsk, Russia

³- Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

*michel.drouet@univ-poitiers.fr

The interaction between vicinal atomic steps and slip traces – straight monatomic steps produced on a crystal surface by the emergence of dislocations – is experimentally investigated and compared to Monte-Carlo simulations [1]. Near the point of apparent crossing between a vicinal step and a slip trace, a checkered three-level surface relief configuration is formed, with two new combinatory steps that borders the opposite highest and lowest terraces. This configuration is unstable with respect to an anticrossing effect, which consists in the formation of a nanometre scale bridge that separates the regions with the highest and lowest levels and connects the opposite regions of equal level. It is shown that such an anticrossing effect is a general phenomenon observed on various crystal surfaces, from metals to semiconductors. The anticrossing kinetics was experimentally investigated on the Au(111) surface by scanning tunneling microscopy under ultra-high vacuum using our home made experimental device “Nanoplast”. It is observed that the bridge width increases with time according to the power law with exponent $\beta = 0.45 \pm 0.01$, i.e. significantly smaller than for the single-particle diffusion ($\beta = 0.5$). Monte-Carlo simulations were performed in order to clarify the involved atomic diffusion mechanisms. In particular, the competition between two microscopic mechanisms of the bridge formation is discussed, i.e., the adatom diffusion along the combinatory steps versus across the bridge from the uppermost to the lowest terrace.

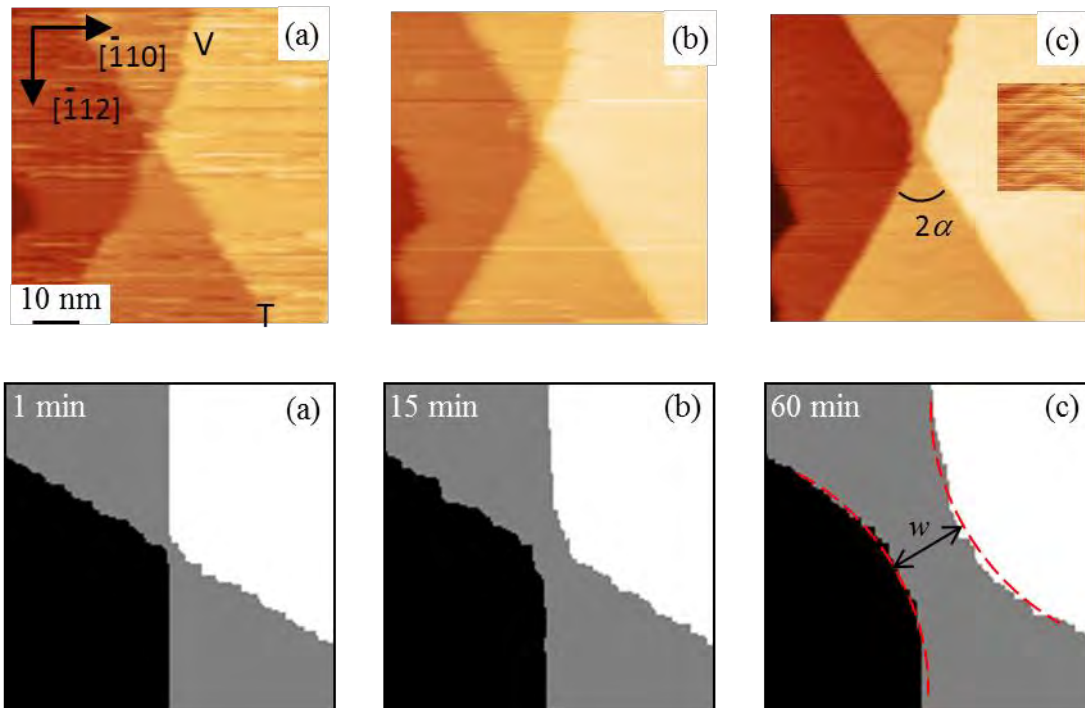


Figure 1 : STM images showing the evolution with time of an anticrossing bridge (up) and the corresponding Monte Carlo simulations (bottom)

[1] C. Coupeau, D.M. Kazantsev, M. Drouet, V.L. Alperovich; Kinetics of anticrossing between slip traces and vicinal steps on crystal surfaces; *Acta Materialia* (2019) 175, 206 – 213; <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.018>

Expansion thermique de réseau supramoléculaire 2D : influence des chaînes alkyles.

Antoine Hinaut^a, Sebastian Scherb^a, Remy Pawlak^a, Guilherme Vilhena^a, Klaus Müllen^b, Thilo Glatzel^a, Akimitsu Narita^b, Ernst Meyer^a

1. University of Basel, Department of Physics, Klingelbergstrasse 82, CH4056 Basel (Switzerland)

2. Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Germany)

Supramolecular chemistry allows new avenues in understanding how single molecules, when assembled together can give rise to collective phenomena not present on single molecular level. Possible uses range from sensors to molecular electronics and even to pharmaceutical sciences. Such assemblies are built up by self-assembly mechanisms due to molecular recognition and result in non-covalent bonded networks. For two-dimensional supramolecular chemistry not only molecule-molecule recognition, but also interactions at interfaces must be considered for the creation and tuning of the material properties. Thermal expansion is an important aspect in the study of applicable materials, especially for mechanical uses.

Fundamental studies are useful for material knowledge allowing the reduction of material aging and the elaboration of materials with thermomechanical behavior. Here we present the study of electrospray deposited [1-3] large organic molecules that self-assemble on surface in UHV conditions. A large hexa-benzo-coronene derivative [4] (Figure a,c,d) as well as a shape-persistent polyphenylene spoked wheel [5] (Figure b) are deposited on Au(111). The molecules are based on aromatic core and equipped with long alkyl chain to promote molecular assemblies stabilization. The assemblies are characterized by high resolution room temperature AFM and low temperature AFM/STM (Fig c,d). At both low and room temperature, assemblies are observed, directed by alkyl-alkyl interaction and also influenced by the measurement temperature. Complimenting with state-of-the-art, micro-second long all atom molecular dynamics simulations of the spoked wheel formed molecular assemblies, we find that alkyl chain functionalizing molecular cores promotes large thermal expansion of the molecular network when heated as a result of entropic effects enhanced by large fluctuations experienced by the alkyl chains.

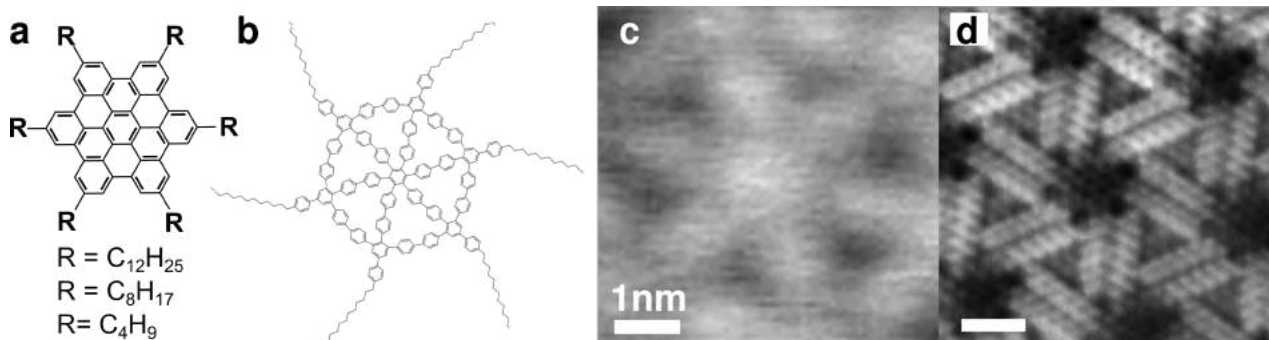


Figure: **a**, Hexabenzocoronene équipée de différentes chaînes alkyles. **b**, Molecule Spoked wheel. **c,d**, Images AFM de la molécule d'hexabenzocoronene avec chaîne alkyl de 12 carbones sur Au(111) à température ambiante (c) et basse température (d).

- [1] Hinaut et al., Beilstein J. Nanotechnology, 6, 1927-1934 (2015).
- [2] Hinaut et al., Nanoscale 10, 1337-1344 (2018).
- [3] Scherb, Hinaut et al., Communications Materials, 1 1-7 (2020)
- [4] Samorí et al., Langmuir, 18, 4183-4185 (2002).
- [5] Amacher et al., Chem. Commun., 6540-6542 (2014).

Nanomechanics of lipid nanotubes

Guillaume LAMOUR¹, Antoine Allard^{1,2}, Juan Pelta¹, Sid Labdi¹, Martin Lenz³, Clément Campillo¹

¹LAMBE, Université d'Evry, CNRS, CEA, Université Paris-Saclay, 91025, Evry-Courcouronnes, France.

²Physico Chimie Curie, CNRS UMR168, Institut Curie, F-75005 Paris, France

³LPTMS, CNRS, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

Lipid nanotubes serve in intra and extracellular transport processes, for instance by generating vesicles in endocytosis [1]. While these processes crucially involve the ill-understood local mechanics of the nanotube [2], existing micromanipulation assays (optical tweezers, micropipette) only give access to its global, averaged mechanical properties. Moreover, micromanipulation assays can analyze only one tube at a time.

Here we develop a new platform to study nanotube local mechanics using atomic force microscopy (AFM) [3]. On a single coverslip we generate millions of substrate-bound nanotubes, out of which dozens can be imaged by AFM in a single experiment. AFM provides not only the fine morphology of the nanotube, but also a map of the local rigidity with spatial resolution in the order of nanometers (Figure 1).

A full theoretical description of the AFM tip-membrane interaction allows us to accurately relate AFM measurements of the nanotubes' heights, widths, and rigidities to the membrane bending rigidity and tension, thus demonstrating our assay as an accurate probe of nanotube mechanics. We find that the range of membrane tensions as measured by our assay cover well the ranges of membrane tensions that have been measured within cells.

Finally, we mimic *in vivo* actin polymerization on nanotubes, and use AFM to assess the induced changes in nanotube physical properties. Our assay thus provides access to high-throughput nanomechanical mapping of bare and protein-coated lipid nanotubes, and thus may help unraveling the local mechanics of membrane-protein interactions, including membrane remodeling in nanotube scission and vesicle formation.

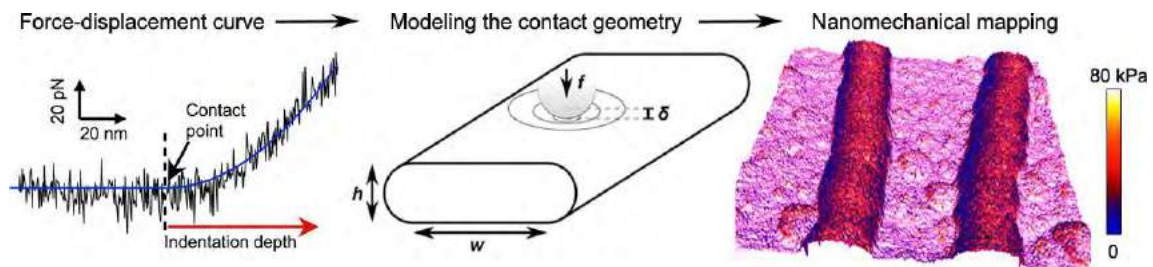


Figure 1 : AFM imaging of nanotubes using force mapping gives access to the mechanical properties (tension and bending stiffness) of lipid membranes with nanometer resolution.

Références

- [1] Bassereau, P. et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, *51*, 343001
- [2] Roux, A. *Soft Matter* **2013**, *9*, 6726
- [3] Lamour, G. et al. *Phys. Rev. X.* **2020**, *10*, 011031

The Water Forming Reaction on Palladium Nanoparticles Imaged by Kelvin Probe Force Microscopy

Baptiste CHATELAIN, Ali EI BARRAJ, Carine LAFFON, Philippe PARENT et Clemens BARTH

Aix-Marseille University, CNRS, CINaM, 13288 Marseille, France
barth@cinam.univ-mrs.fr, clemens.barth@cnrs.fr

The *adsorption* of atomic or molecular species on metal nanoparticles (NP), the *absorption* of atomic species like carbon, hydrogen or oxygen inside NPs and chemical reactions at NPs are of key interest in heterogeneous catalysis. In most cases, ultra-high vacuum (UHV) based surface science techniques like temperature programmed desorption as well as molecular beam techniques and photoelectron spectroscopy are used to study the above mentioned reactivity related phenomena. However, the phenomena strongly depend on the NP's size and shape so that a specific phenomenon observed by the latter techniques cannot be precisely assigned to one type of NP. A characterization at the single NP level is therefore desired.

A solution is to use Kelvin probe force microscopy (KPFM), which is implemented in noncontact AFM (nc-AFM) and used in UHV. Because *adsorbed* or *absorbed* species almost always create a surface dipole, their presence can be directly put into evidence by measuring the change of work function (WF) at the NP. This has been recently demonstrated with oxygen adsorption experiments at palladium NPs (PdNPs) [1] (see Figure 1) and experiments that could reveal the presence of subsurface carbon below the facets of PdNPs [2].

In this contribution, we go a step further and try to answer the question if KPFM can also be used to monitor a chemical reaction that takes place at a single NP, by measuring the change of WF. For this, we consider the water-forming-reaction (WFR) that takes place on graphite supported NPs and nanoislands of Pd (PdNI) [1]. We show that during the first cycles of sequential short O_2 and H_2 pulses, atomic H reacts off pre-adsorbed atomic O, which can be followed by KPFM via monitoring the change of work function (WF) at the NPs and NIs (see Figure 1). However, upon cycling the WFR, the WF changes get smaller and the mean WF of the Pd increases. We explain this with a new oxygen adsorption structure and discuss a possible de-activation of the catalyst, probably induced by subsurface carbon [2].

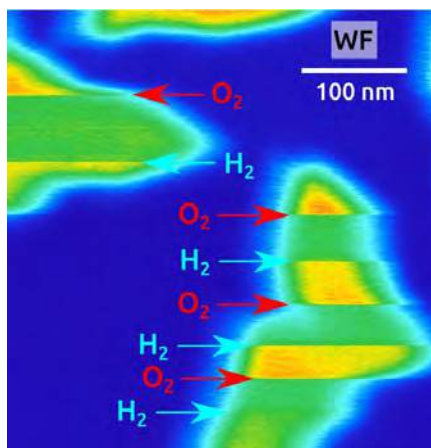


Figure 1: Four cycles of the WFR imaged on PdNIs by KPFM (WF image). A cycle consists of a short O_2 and a following short H_2 pulse. A yellow/orange (dark blue) contrast corresponds to a high (low) WF. From Ref. [1].

Références

- [1] Grönbeck, H.; Barth, C. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 24615 – 24625.
- [2] Grönbeck, H.; Barth, C. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 4360 – 4370.
- [3] El Barraj, A.; Chatelain, B.; Laffon, C.; Parent P.; Barth, C. *submitted* **2022**.

Caractérisation de sous-surface de métaux avec STM

Oleg KURNOSIKOV^{1,2}, Danielle PIERRE¹, Yuan LU¹

¹Université de Lorraine, ²Université de Technologie d'Eindhoven

La méthode STM peut être appliquée pour l'analyse sous-superficielle à l'échelle jusqu'à 100 nm de profondeur. Dans ce rapport, la capacité de la vision STM profonde est démontrée en expérimentaux avec le système de substrat métallique monocristallin où epitaxial en Cu, Fe, où W avec les impuretés atomiques de Co où nanoclusters de Co et Fe cachées sous la surface, ainsi qu'avec les nanocavités remplies par Ar, Ne, H et He [1 – 6]. Il y a deux manières de visualiser les nano-objets cachés: par la détection de la déformation de surface induite par les nano-inclusions [6] en échelle pico-métrique, et, alternativement, par l'observation de la perturbation de densité d'états électronique de la surface aussi provoquée par les nano-objets [1, 4, 5]. La deuxième approche est beaucoup plus précise et efficace. Malgré que le nano-objets pourraient directement affecter les états électroniques de son voisinage seulement à la distance de quelques couches atomiques, les nanoclusters profonds sont aussi capables d'affecter le LDOS par des résonances électroniques. De confinement des électrons de substrats entre la surface et le nanocluster crée les états de QW mesurables sur la surface. En fait, la détection des atomes d'impuretés devient d'être possible jusqu'à deux nanomètres de profondeur [5]. Les nanoclusters ou les nanobulles peuvent être observés à des profondeurs de plusieurs dizaines de nanomètres, et, en cas d'utilisation de l'effet de focalisation intrinsèque, même jusqu'à 100 nm [1 – 4]. Les nanoclusters sous la surface peuvent être caractérisés avec l'STM en leur taille, profondeur et forme avec une précision meilleure que 1 nm indépendamment de la profondeur de leur location. La vision sous-superficielle avec l'STM peut être utilisée pour l'étude de la diffusion des impuretés près de la surface, de la nucléation et de la croissance de nanoclusters ou de nanobulles dans les matériaux technologiques.

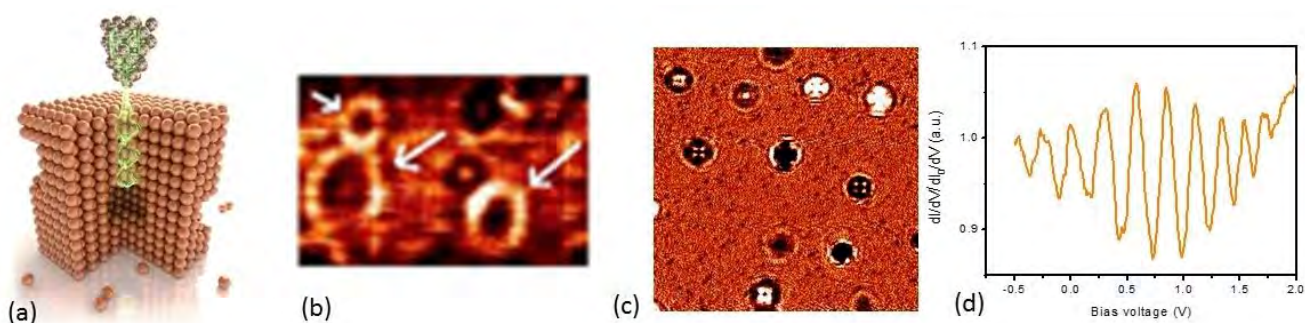


Figure 1 : (a) - Illustration du principe de la vision STM sous-superficielle en sondant le LDOS de surface affecté par la QW se formant entre la surface et un nanocluster souterrain; (b) - Des structures d'ondulation en forme d'anneaux au-dessus des impuretés atomiques de Co sous Cu (001). Les diamètres des anneaux sont déterminés par la profondeur de chaque atome de Co; (c) - Variation de LDOS sur Cu (110) au-dessus de la nanobulle de Ar. La variation spatiale de LDOS est visualisée comme le contraste altérant superposé à la structure atomique de surface est déterminée par la forme et la taille de nanobulle; (d) - Oscillation typique de LDOS au-dessus d'un cluster de Co enfoui plusieurs nanomètres sous la surface de Cu (001). La période d'oscillations est déterminée par la profondeur de localisation des nanoclusters.

Références

- [1] Kurnosikov, O. et al. *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 125429
- [2] Kurnosikov, O. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, 066101
- [3] Kurnosikov, O. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2011**, 106, 196803
- [4] Kurnosikov, O. et al. *Phys. Rev. B*, **2011**, 84, 054109
- [5] Siahaan, T. et al. *Phys. Rev. B* **2016**, 94, 195435
- [6] Siahaan, T. et al. *Phys. Rev. B* **2014**, 90, 165419

Modification de la surface par un nouveau type de sondes planaires d'AFM

Tunç CIFTCI², Bert KOOPMANS², Danielle PIERRE¹, Laurent PHAM VAN³,
Oleg KURNOSIKOV^{1,2}

Affiliation des auteurs

¹Université de Lorraine, ²Université de Technologie d'Eindhoven, ³Centre des Etudes de Saclay

Un nouveau type de sonde pour STM ou AFM est proposé [1] afin d'obtenir des fonctionnalités supplémentaires pour la caractérisation et nano-structuration. Contrairement aux sondes STM et AFM en forme d'une aiguille ou d'une pyramide minuscule, nous utilisons une structure pointue formée au double clivage d'un substrat planaire en utilisant de silicium, de verre, de saphir ou d'un autre matériau relativement fragile. L'extrémité de la sonde planaire obtenu par le clivage est suffisamment bonne pour achever la résolution atomique dans un STM et nanométrique dans un AFM. Cependant, la structure planaire nous donne la possibilité de créer une structure conductrice sur la probe avec plusieurs connections électriques de contrôle. Le courant électrique à travers la structure de la probe peut chauffer instantanément l'extrémité de la sonde ou, alternativement, induire un champ magnétique local. Dans nos expériences, nous avons démontré la modification plastique des polymères par une affection thermique de court durée accompagné avec l'interaction de traction par les forces de van der Waals. Nous avons formé des protubérances submicrométriques sur la surface des matériaux polymères sans contact indésirable avec la surface. En utilisant un structure multicouche magnétique sur le probe, nous pourrions in principe diriger la magnétisation soit du probe, soit des objets magnétique d'échantillon pendant le balayage en réalisant une nouvelle mode de MFM.

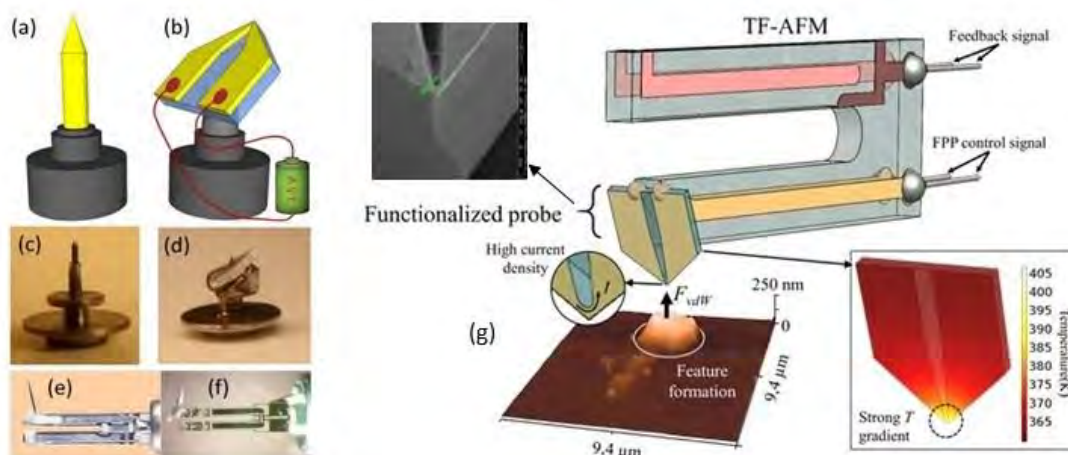


Figure 1 : (a) et (b) - Illustration de remplacement d'un probe traditionnel par un probe planaire, et leur réalisation (c) et (d) pour l'STM et (e) et (f) pour l'AFM en utilisant un capteur de « tuning force » ; (g) – l'illustration de processus de structuration de surface de polymère avec le probe chauffant affichant un résultat réel.

Références

- [1] Siahaan, T. et al. *Nanotechnology*, **2016**, 27, 03LT01
- [2] Ciftci, T. et al. *J. Phys. Chem. A*, **2019**, 123, 8036

Apport de l'AFM pour l'étude de l'accommodation de la déformation plastique et de l'endommagement des matériaux métalliques sous chargement mécanique

Ingrid PRORIOLE SERRE¹, Gulzar SEIDAMETOVA¹, Rana BCHARA¹, Bohdan Anatoliiovych POKHYLKO²

¹ Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

² National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremohy Ave., Kyiv, 03056, Ukraine

Les analyses AFM de la topographie des surfaces des alliages métalliques après sollicitation mécanique nous permettent de mieux comprendre, à l'échelle de la microstructure l'accommodation de la déformation plastique et les mécanismes d'endommagement des matériaux. Ces analyses qui imposent l'étude en détail des différents reliefs signes de déformation et d'endommagement (ligne de glissement, extrusions, zone de haute rugosité, déplacement inter granulaire, micro-fissure) sont couplées à des analyses EBSD (diffraction par électrons rétrodiffusés) du matériau afin de prendre en compte les paramètres de la microstructure (taille et répartition des grains et des phases, orientation cristallographique des grains). Nous couplons aussi nos analyses AFM à des analyses MET effectuées sur des sections transverses prélevées par FIB, afin de lier les observations AFM aux mouvements et ré-arrangements des dislocations.

Nous avons ainsi étudié le rôle des interfaces lors de l'accommodation de la plasticité cyclique et des premiers stades d'initiation des micro-fissures de fatigue d'un acier martensitique, dont la spécificité est de présenter une microstructure hiérarchisée complexe constituée d'anciens grains austénitiques, de paquets, de blocs et de lattes. L'influence de chaque élément de cette microstructure sur les premières étapes de l'amorçage des microfissures de fatigue est cependant peu étudiée, alors que cet aspect semble fondamental sur l'endommagement sous contrainte mécanique. Ainsi, les investigations menées par analyses AFM couplées à des observations au MET ont permis d'explicitier le mécanisme de formation d'extrusion-intrusion par fatigue oligocyclique à température ambiante à la surface d'un acier martensitique et, d'autre part, de définir le rôle des différentes interfaces de la microstructure sur la formation des extrusions et des intrusions. Les analyses AFM ont révélé deux morphologies d'extrusions qui ont été appelées extrusions principales et extrusions secondaires. Pour ces dernières, aucune équivalence scientifique dans le cas des aciers martensitiques n'a été mentionnée auparavant dans la littérature. De plus, les analyses, AFM et MET ont montré la localisation des extrusions principales à proximité des interfaces de la microstructure martensitique ou des murs des cellules de dislocations, et prouvé la localisation des intrusions dans les interfaces elles-mêmes. L'ensemble des résultats confrontés au modèle de Polak a conduit à proposer un mécanisme de formation des extrusions et intrusions à la surface de l'acier martensitique, mécanisme consolidé par des analyses AFM en mode Peak Force tappingTM (avec l'AFM Dimension Icon de Bruker) et qui permet d'expliquer les premiers stades de formation des micro-fissures.

L'influence de la présence d'hydrogène, environnement fragilisant, sur le comportement mécanique d'un acier lean duplex (austéno-ferritique) est étudiée par l'analyses des marques de glissements par AFM. Ces analyses, couplées à des analyses en DRX montrent un effet différencié de l'hydrogène pour l'austénite et pour la ferrite et pouvant expliquer l'endommagement du matériau en présence d'hydrogène.

Ainsi, l'AFM permet de répondre à des points précis permettant de mieux quantifier l'accommodation de la déformation plastique et d'explicitier et expliquer les premiers stades menant à l'endommagement des alliages métalliques. La corrélation avec des aspects microstructure ou d'interactions mécanique / corrosion doit certainement passer par l'acquisition de données en AFM mais par des techniques dites avancées (KFM, EFM, Peak Force tappingTM mode) et des analyses in situ lors d'essais mécaniques. Ces aspects sont actuellement développés à travers notamment l'étude des modes de glissement (plasticité) pour le cuivre et le laiton.

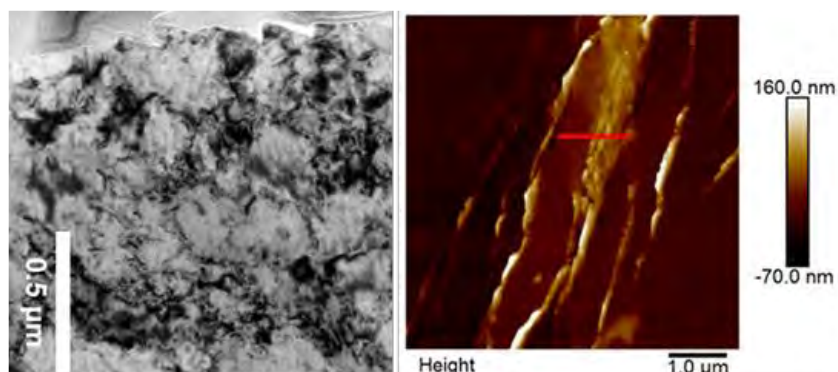


Figure 1 : Analyses couplées AFM / MET – observations de mêmes extrusions et intrusions par AFM et MET.

Electron transport properties of metal-oxides nanostructures

Cécile HUEZ,^a David GUÉRIN,^a , Maxime BERTHE^a, Florence VOLATRON,^b Stéphane LENFANT^a, Anna PROUST^b and Dominique VUILLAUME.^a

^a Institute for Electronics Microelectronics and Nanotechnology (IEMN), CNRS, Lille Univ., Av. Poincaré, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France. E-mail: cecile.huez@iemn.fr; dominique.vuillaume@iemn.fr

^b Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

Polyoxometalates (POMs) are nanometric molecular oxides with remarkable redox properties that can be explored in the context of advanced components [1-3]. We propose to develop scalable functionalities in 2D nanomaterials based on POMs (2D-PN, 2D POM Network) "programmable/switchable" on demand thanks to the multifunctional properties of these molecules (e.g. multiredox states). The first objective is to prepare compact and dense monolayer of POMs on a metal substrate to assess their electron transport (ET) properties. Here, we report the ET properties of those POMs (here $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ and $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$) in their different redox states using self-assembled monolayers (SAM) and conductive-AFM (Figure 1). For both molecules, we clearly observed an increase of the conductance for the reduced states which is related to a decrease of the energy of the molecular orbital involved in the transport through the metal/POM/metal junction : from ≈ 0.65 eV to ≈ 0.43 eV for PMo_{12} and from ≈ 0.44 eV to ≈ 0.31 eV for P_5W_{30} . We tentatively ascribe this feature to a change from a LUMO mediated ET to a SUMO mediated ET after reduction (ab-initio calculations in progress). We also synthesize $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowires (about μm long and few tens of nanometers in diameter) and we measure their conductivity with a 4probes UHV STM (Figure 2). We demonstrate a very high conductivity along the nanowire (up to 1000 S/cm), which outperforms the literature data (15 S/cm) [4-5] and a large conductivity anisotropy ($5\text{E}-4$ S/cm perpendicular to the nanowire). We ascribe these results to a high surface concentration of oxygen vacancies.

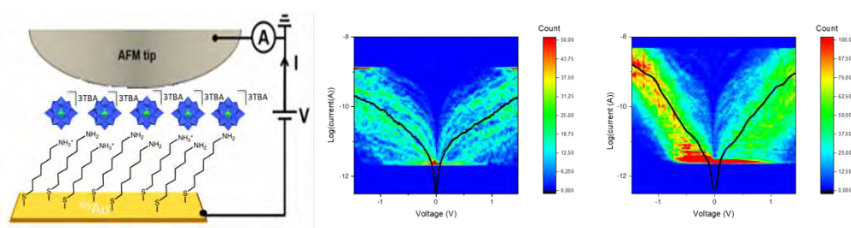


Figure 1 : General scheme of the electronic transport characterization by C-AFM of the $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ electrostatically deposited onto alkylamine SAM functionalized gold surface and histogram of the current-voltage curves (I-V) in oxidized state (left) and after one electron reduction (right).

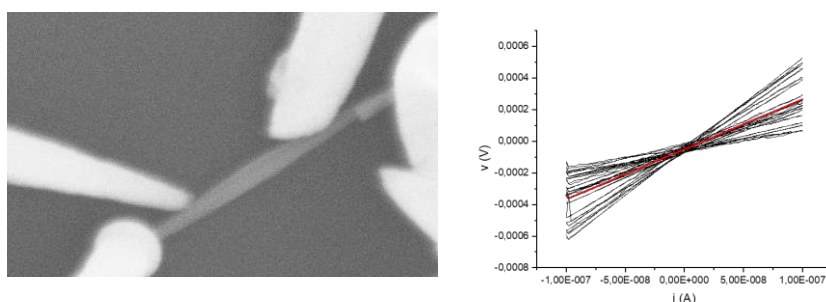


Figure 2 : SEM images (left) and voltage-current curves (V-I) (right) of nanowires $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ connected with 4 probes under UHV condition

- [1] Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1736–1758.
- [2] Dalla Francesca, K.; Lenfant, S.; Laurans, M.; Volatron, F.; Izzet, G.; Humblot, V.; Methivier, C.; Guerin, D.; Proust, A.; Vuillaume, D. Charge Transport Through Redox Active $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ Polyoxometalates SelfAssembled Onto Gold Surfaces and Gold Nanodots. *Nanoscale* 2019, 11, 1863-1878.
- [3] Laurans, M.; Dalla Francesca, K.; Volatron, F.; Izzet, G.; Guerin, D.; Vuillaume, D.; Lenfant, S.; Proust, A. Molecular Signature of Polyoxometalates in Electron Transport of Silicon-Based Molecular Junctions. *Nanoscale* 2018, 10, 17156-17165.
- [4] Guo, C ; Shu, Y ; Mei Y ; Makoto K ; Masato K ; Tsugio S ; « Morphology-Controlled Synthesis of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Nanostructures and Their Near-Infrared Absorption Properties ». *Inorganic Chemistry* 51, 476371.
- [5] Zhang, J., Zhang, H., Liu, L., Li, F. & Wang, S." $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanorods: Controlled preparation, structural refinement, and electric conductivity". *Chemical Physics Letters* 2018, 706, 243–246.

Investigating the mechanical behaviour of MoS₂ thin films under stress

Emmanuel FODEKE, Michel DROUET, Christophe COUPEAU, Lorianne VERNISSE

Institut Pprime, department of Physics and Mechanics of Materials, CNRS - University of Poitiers,

Due to its impressive mechanical, optical and electrical properties, molybdenum disulfide (MoS₂), a member of the transition metals dichalcogenides (TMDCs) family, is a good candidate for applications in flexible electronics, optoelectronic devices and catalysis [1]. Experimental characterisation of stress response of this 2D material is important to exploit its potentials and this is the goal of the current research.

Transferring MoS₂ films from the growth substrate to other substrates of interest is a major challenge. Existing procedures for film transfer lead to the destruction of the growth substrate, sample degradation and/or presence of sacrificial coating residue on the free surface. In order to prepare an impurity free sample, we developed a new transfer method which guarantees a quick, reliable, chemical and impurity-free transfer to any desired substrate while preserving the morphology and quality of the film for various physical analyses and applications.

To understand their mechanical behaviour, 2D films of MoS₂ transferred to polyether-ether-ketone (PEEK) substrates were subjected to uniaxial compression. The surfaces *in situ* evolution under increasing/decreasing strains was investigated by scanning probe microscopy. Straight-sided buckles are evidenced above a specific strain, lying perpendicularly to the (Ox) compression axis (Fig. 1). Some of them are observed to interact together, as described in the case of high elastic contrast between the film and its substrate [2]. The results are presented and discussed in the framework of the elastic theory describing the buckling phenomenon.

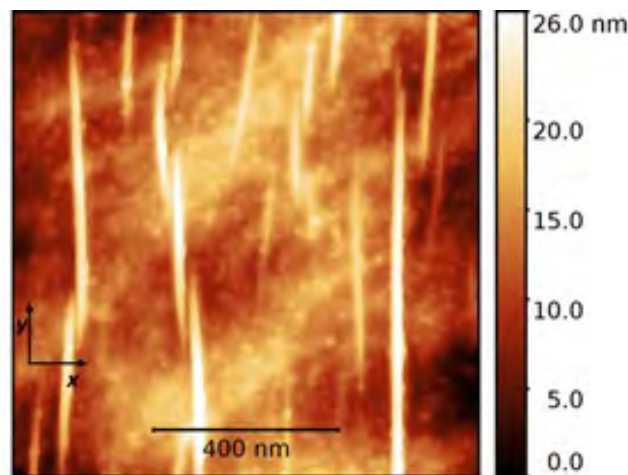


Figure 1: MoS₂ monolayer buckles on strained PEEK substrate ($\epsilon_x = 6\%$)

References

- [1] Krishnan, U.; Kaur M.; Singh K.; Kumar M.; Kumar A.; *Superlattices and Microstructures* **2019** 128 274
- [2] Coupeau C.; Boijoux R.; Ni Y.; Parry G.; *Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Elsevier* **2019** 124 526

Émission de photons dans un microscope à effet tunnel. Application à l'étude des propriétés optiques et électroniques de systèmes hybrides métal/semi-conducteur

Estefania ALVES†, Roland CORATGER†, Adnen MLAYAH†, Jun LOU§, Renaud PÉCHOU†

† – CEMES, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse, France

‡ – LAAS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 7 avenue du Colonel Roche, BP 54200, F-31031 Toulouse, France

§ – Department of Materials Science and NanoEngineering, Rice University, 6100 Main Street, Houston, Texas 77005, United States

Ce travail porte sur l'étude de la luminescence de monocouches de TMD (dichalcogénures de métaux de transition) grâce à la technique d'émission de lumière induite dans un microscope à effet tunnel (STM-LE). Les semi-conducteurs de la famille des TMD ont un gap direct lorsque leur épaisseur est réduite à la monocouche [1]. La pointe du microscope, en injectant des porteurs de charges de manière très locale dans des monocouches de TMD, permet la création de paires électrons-trous (excitons). Ces dernières vont se désexciter en émettant des photons dont l'énergie correspond au gap direct du semi-conducteur. Le dispositif expérimental employé est conçu pour collecter et analyser la lumière émise avec des résolutions spectrale et spatiale exceptionnelles ce qui permet d'étudier les propriétés opto-électroniques des TMD. De plus, la luminescence de ces couches bidimensionnelles peut être modulée en termes d'intensité et de répartition spectrale en jouant sur la nature et la morphologie de la pointe et du substrat. Lorsque la pointe et le substrat sont de nature plasmonique, des modes plasmons excités dans le gap par les électrons tunnel inélastiques peuvent se coupler avec les excitons du TMD [2]. L'analyse spectrale de la luminescence détectée permet alors de déterminer le mécanisme à l'origine de l'émission de lumière, les photons émis étant en effet issus soit de la recombinaison radiative d'excitons, soit celle des plasmons confinés dans le gap tunnel, soit du couplage plasmon-exciton. Outre ces mesures spectrales, des cartographies photoniques avec une résolution spatiale nanométrique sont également réalisées. Pour cela, la surface de l'échantillon est balayée avec un courant tunnel constant et la lumière émise est collectée simultanément en chaque point de la zone balayée. Cette technique permet d'associer la topographie de la surface avec la lumière collectée en chaque point et d'étudier ainsi l'effet de la morphologie et/ou des défauts de la surface sur la luminescence [3].

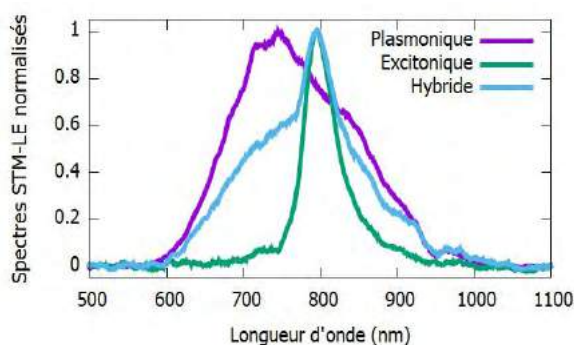


Figure 1: Spectres STM-LE normalisés. Chaque spectre est caractéristique d'un type de luminescence particulier: désexcitation plasmonique (violet), désexcitation excitonique (vert) et désexcitation excitonique et plasmonique (bleu)

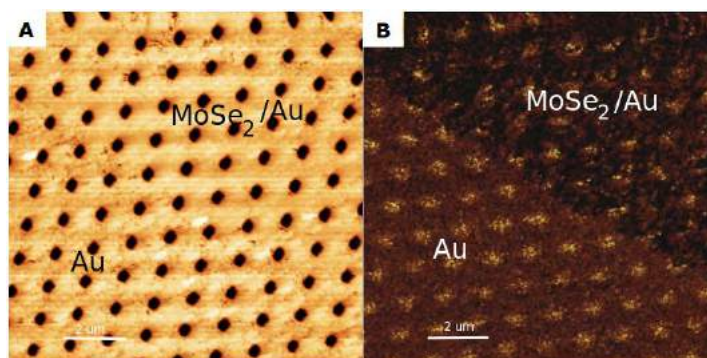


Figure 2: (A) Topographie STM et (B) cartographie photonique enregistrées simultanément d'une monocouche de MoSe₂ (partie supérieure droite) transférée sur un substrat d'or nanostructuré. La luminescence est plus importante dans les cavités que sur les barreaux.

L'ensemble des phénomènes observés expérimentalement est simulé à l'aide du code DDSCAT (Discrete Dipole Scattering) [4]. La jonction tunnel formée par une pointe, une monocouche de TMD et un substrat est modélisée et discrétisée par des dipôles, chaque matériau étant décrit par sa fonction diélectrique. Les effets quantiques du courant tunnel sont pris en compte à partir du modèle QCM (Quantum Corrected Model) [5]. Ce code, suivant une approche classique, calcule la réponse optique de ce système à une onde excitatrice incidente. Ces simulations numériques permettent de calculer le champ électromagnétique local à proximité du gap et d'étudier le couplage plasmon-exciton de ce système hybride métal/semi-conducteur, grandeurs qui s'avèrent fondamentales pour comprendre l'origine et les propriétés de l'émission lumineuse observée.

Références

- 1 Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J. *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 136805
- 2 Abid, I.; Bohoul, A.; Najmaei, S. *Nanoscale* **2016**, *8*, 8151
- 3 Péchou, R.; Jia, S.; Rigor, J. *ACS Photonics* **2020**, *7*, 3061
- 4 Draine, B. T.; Flatau, P. J. *Journal of the Optical Society of America A* **1994**, *11*, 1491
- 5 Esteban, R.; Bosinov, A.; Nordlander, P. *Nature Communications* **2012**, *3*, 835

Sélection stéréo-isomérique lors de l'adsorption : une étude structurale et optique d'un dérivé de curcuminoïde sur des films ultraminces de KCl sur Au(111) et sur KCl(001) massif

T. Leoni^{1,3}, L. Nony^{2,3}, E. Zaborova¹, S. Clair^{2,3},
F. Fagès¹, **F. Para**^{2,3}, A. Ranguis¹, C. Becker^{1,3} et C. Loppacher^{2,3}

(1) Aix Marseille Univ, CNRS, CINaM, UMR 7325, Marseille, France

(2) Aix Marseille Univ, CNRS, IM2NP, UMR 7334, Marseille, France

(3) Aix Marseille Univ, CNRS, IM2NP-CINaM, Nano-MATMOL group

franck.para@im2np.fr

Nous présentons une étude combinée de microscopie à effet tunnel (STM), de microscopie à force atomique non-contact (nc-AFM) et de spectroscopie de réflectivité différentielle (DRS) visant à caractériser la relation entre les propriétés structurales et optiques d'un assemblage supramoléculaire d'un dérivé de curcuminoïde (cf. fig.1a) adsorbé sur deux types de substrats : des bicouches de KCl sur Au(111) (cf. fig.1b-c-d) et du KCl(001) massif (cf. fig.1e-f) [1]. La caractérisation STM et nc-AFM montre que l'adsorption moléculaire est similaire sur les deux substrats. Par ailleurs, l'étude montre que la condensation des molécules sur la surface en assemblages supramoléculaires est pilotée par deux interactions principales : l'interaction molécule-substrat entre les groupes terminaux -CN de la molécule et l'espèce cationique K^+ , ainsi qu'une interaction impliquant les groupes -BF₂ et phényle de molécules adjacentes. Combinés aux données optiques, ces résultats montrent que l'adsorption des molécules sélectionne un stéréo-isomère particulier parmi plusieurs -di(CN) probables dans la phase gazeuse.

L'interprétation des données expérimentales est complétée par des calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

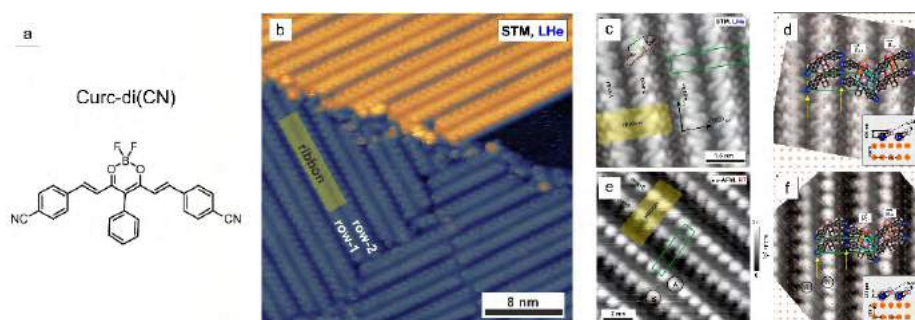


Figure 1 : a- Molécule de Curc-di(CN) ; b- Image STM de la phase supramoléculaire de Curc-di(CN) sur une bicouche de KCl/Au(111) à 4.8K ; c- Image STM haute résolution (4.8K) montrant deux rubans moléculaires ; d- Modèle structural de la phase moléculaire superposée sur l'image c- ; e- Image nc-AFM haute résolution à température ambiante sur KCl(001) montrant trois rubans moléculaires ; f- Modèle structural similaire à celui de l'image d- superposé ici sur l'image e-.

Référence :

[1] : T. Leoni ; L. Nony et al., Phys. Rev. B 104, 205415 (2021)

Microscope STM/AFM non-contact ultra-vide et basse température en circuit fermé

S. Clair¹, C. Loppacher¹, L. Nony¹, **F. Para¹**

1- Aix Marseille Univ, CNRS, IM2NP, UMR 7334, Marseille, France

franck.para@im2np.fr

Nous décrivons la configuration de notre dispositif ultra-vide incluant un microscope STM/AFM non-contact fonctionnant à l'aide d'un pulse tube, i.e. sans besoin d'apport de fluide cryogénique, à la température de 8,7 K (cf. fig.1). Le microscope, modèle Infinity développé récemment par la Société Σ Surface Science¹, a été acheté et implanté dans les locaux de l'équipe Nanostructuration de l'IM2NP en Décembre 2019.

Le dispositif ultra-vide (UHV) est constitué de deux chambres P/A (Préparation et Analyse) interconnectées. Le refroidissement de la tête du microscope est assuré en continu par un ensemble compresseur + pulse tube effectuant des cycles de compression-détente d'un volume d'hélium gazeux pour le refroidir jusqu'à la limite supérieure de sa température de liquéfaction. Le pulse tube est découplé mécaniquement de la tête du microscope de sorte que les perturbations mécaniques ne sont pas mesurables sur nos signaux de mesure et que le niveau de bruit sur le signal de topographie n'excède pas 1 pm. Un doigt froid en sortie du pulse tube amène le froid par diffusion dans une tresse de cuivre jusqu'à la tête du microscope et la maintient à la température de 8,7 K en continu.

L'instrument est contrôlé par une électronique Nanonis Miméa de la société SPECS. De nombreuses fonctionnalités, développées dans l'équipe, y ont été intégrées sous la forme de scripts LabVIEW, dont un module de spectroscopie 4D ($x, y, z, \text{potentiel}$). La maîtrise de la fonctionnalisation de pointe avec une molécule de CO est aujourd'hui acquise, qui nous permet de réaliser des images avec la résolution intramoléculaire (cf. fig.2).

La chambre de préparation contient un ensemble d'outils standards pour la préparation des échantillons ainsi que pour le dépôt de molécules organiques. Ces outils sont pilotés via une interface globale développée sous LabVIEW dans l'équipe, ce qui permet l'automatisation des préparations des échantillons (e.g. cycles de recuits-bombardements pour les échantillons métalliques), assurant gain de temps et reproductibilité de la qualité de nos échantillons.

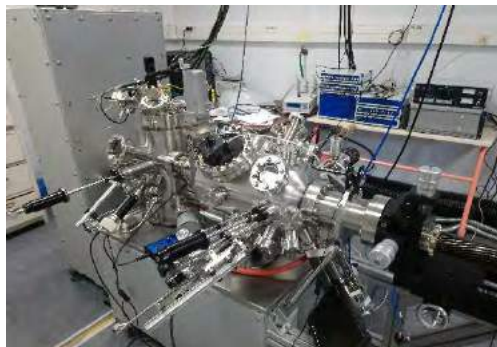


Figure 1 : vue d'ensemble du dispositif ultra-vide incluant le SPM basse température en circuit fermé

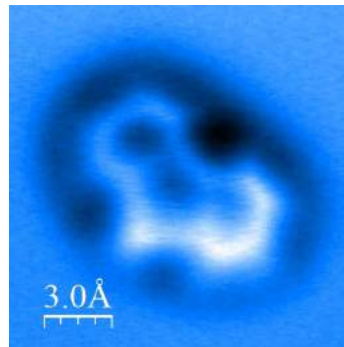


Figure 2 : image Δf (variation de fréquence) à hauteur constante avec résolution intramoléculaire sur une molécule de sulfoxyde sur Au(111) à 8,7 K.

¹ La société a été rachetée en 2020 par la société Scienta Omicron.

Analyse des MOSFETs de puissances en SiC par SCM : impact des paramètres de mesures et intégrité de la pointe

Rosine COQ GERMANICUS ¹, Wadia Jouha ², Niemat Moulitif ², Olivier Latry ² et Ulrike Lüders ¹

¹ NORMANDIE UNIV, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, 14000 CAEN, France

² NORMANDIE UNIV, GPM, 76000 ROUEN, FRANCE

Les industries automobile, avionique et aérospatiale doivent relever des défis pour améliorer les émissions de gaz et réduire la consommation de carburant. Ainsi la tendance est de remplacer les systèmes mécaniques et pneumatiques par des actionneurs électriques pour déployer des systèmes « plus électriques ». Ces dernières années, des matériaux à large bande interdite, soit le carbure de silicium (SiC) ou le nitrure de gallium (GaN), ont montré leurs capacités à répondre aux besoins spécifiques de ces applications. En effet, ces matériaux ayant une bande interdite 3 fois supérieure à celle de silicium présentent un champ électrique critique élevé (3×10^6 V/cm pour le SiC contre 0.3×10^6 V pour le Si) et une plus grande mobilité des porteurs. Ces propriétés permettent d'atteindre de hautes tensions de claquage (atteignant de 600 V à 1200 V), des fréquences de commutation plus importantes et des températures de fonctionnement beaucoup plus larges [1]. Dans le domaine des transports terrestres et aéronautiques, les feuilles de route technologiques prévoient une très forte augmentation de la densité des commutateurs de puissance (MOSFET), d'ici 2030, les revenus annuels générés par le SiC pourraient être multipliés par 3. Dans un contexte d'analyse de défaillance, nous avons étudié par microscopie à force atomique, un composant MOSFET SiC du commerce (en boîtier). Après l'étape de préparation d'échantillon afin d'accéder à puce puis à la tranche du semiconducteur, le mode Scanning Capacitance Microscopy (SCM) [2], [3] nous a permis de mettre en évidence l'architecture verticale du composant intégré. Les différentes zones de dopages, comprenant les couches enterrées (N^- drift et le substrat (drain) de type N^+) ainsi que les structures Source et Grille sont différenciées par les signaux SCM en phase et en amplitude (Figure 1 a)). L'impact des paramètres appliqués au nano-système pointe/échantillon (V_{DC} et V_{AC}) est évalué, une méthode d'optimisation des paramètres est proposée. De plus, l'intégrité de la pointe conductrice recouverte d'une couche de platine/iridium est également présentée (Figure 1 b)).

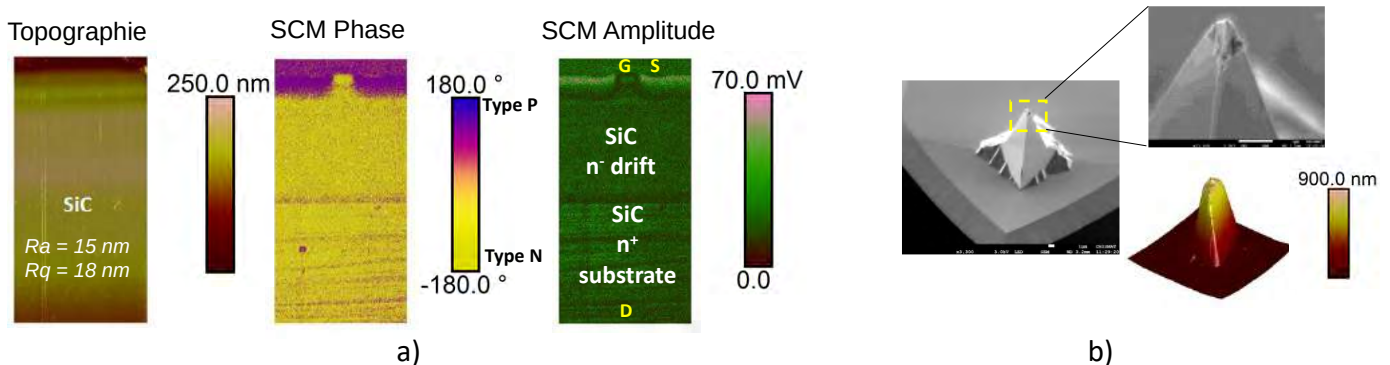


Figure 1 : Analyse du MOSFET SiC, a) topographie de la tranche, cartographies SCM en phase et en amplitude 20 μm x 10 μm , (1024 x 512 points) à $V_{DC} = 0$ V et $V_{AC} = 2$ V, et c) intégrité de la pointe SCM à la fin du set de mesures, vues MEB et AFM (avec TGT1) après plus de 48 scans.

Références

- [1] D. Othman, S. Lefebvre, M. Berkani, Z. Khatir, A. Ibrahim, and A. Bouzourene, "Robustness of 1.2kV SiC MOSFET devices," *Microelectron. Reliab.*, vol. 53, no. 9, pp. 1735–1738, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.microrel.2013.07.072.
- [2] P. De Wolf, E. Brazel, and A. Erickson, "Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 4, no. 1, pp. 71–76, Feb. 2001, doi: 10.1016/S1369-8001(00)00174-8.
- [3] R. Coq Germanicus, E. Picard, B. Domenges, K. Danilo, and R. Rogel, "Microstructure and electrical characterization based on AFM of very high-doped polysilicon grains," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 14, pp. 6006–6012, May 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.12.114.

Projet d'inter-comparaison sur les mesures quantitatives des propriétés nanomécaniques de matériaux modèles (NANOMECHANIX)

Quand RéMiSoL propose un Tour de Gaule ...

Ph. LECLERE¹, D. ALBERTINI², O. ARNOULD³, N. DELORME⁴,
F. MARCHI⁵, D. MARIOLLE⁶, A. PIEDNOIR⁷, M. RAMONDA⁸

¹Centre d'Innovation et de Recherche en Matériaux Polymères, Université de Mons (UMONS), Mons (Belgique).

²Institut des Nanotechnologies de Lyon UMR CNRS 5270, INSA de Lyon, Lyon (France).

³Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, Université de Montpellier, UMR CNRS 5508, Montpellier (France).

⁴Institut des Molécules et Matériaux du Mans - UMR 6283CNRS/Le Mans Université, Le Mans (France).

⁵Institut Néel, Université Grenoble Alpes, Grenoble (France).

⁶Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000 Grenoble (France).

⁷Institut Lumière Matière UMR CNRS 5306, Université de Lyon 1, Lyon (France).

⁸Centrale de Technologie en Micro et nanoélectronique, Université de Montpellier, Montpellier (France).

Le Groupe de Travail (GT) *Nanomécanique* au sein du Réseau des Microscopies à Sondes Locales (RéMiSoL) a été initié en 2015 et concerne essentiellement la thématique de la mécanique en champ proche. Nous avons dans un premier temps proposé des ateliers sur des mesures quantitatives de dureté en Contact Résonnant (2015 et 2016) et devant l'intérêt du sujet, nous avons en 2018 organisé des journées thématiques / tables rondes labélisées Actions Nationales de Formation (ANF CNRS). Les thématiques que nous abordons sont les modèles physiques permettant de décrire les interactions pointe/surface, la calibration de l'instrumentation, le choix des pointes (pré-calibrées ou non), la préparation des surfaces, une comparaison critique des techniques expérimentales (modes d'imagerie) ainsi que l'utilisation de logiciels tiers et universels pour l'analyse des données expérimentales, et plus récemment le *Data Clustering*.

A l'issue d'une première réunion (Montpellier, octobre 2018), les participants ont souhaité acquérir des savoir-faire sur la mise en œuvre de méthode(s) permettant d'extraire des valeurs pertinentes (idéalement quantitatives) des propriétés nanomécaniques à partir des observables. Parmi ces observables, on trouve la pente d'une courbe approche-retrait, le déphasage d'un signal, le décalage en fréquence et la modification du pic de résonance au contact ou encore l'amplitude et la phase d'un produit d'intermodulation du signal. Une seconde réunion s'est tenue en 2019 à Grenoble où ont été abordé, entre autres, l'utilisation de logiciels (éventuellement libres) permettant de tester et d'utiliser différents modèles de contact.

Sur la base des différentes expériences acquises dans la communauté, il est rapidement apparu qu'il était primordial pour garantir une plus grande fiabilité dans l'exploitation des mesures, que chacun puisse appliquer des pratiques robustes à l'image de la méthodologie *SNAP* (*Standardized Nanomechanical Atomic Force Microscopy Procedure*) [*Sci Rep* 7, 5117 (2017)] dédiée aux échantillons biologiques. Le fruit de nos réflexions au sein du GT à l'issue de ces deux journées fructueuses nous incite fortement à proposer à la communauté l'établissement d'un réseau de scientifiques ayant pour objectif de réaliser une étude comparative de différents modes d'imagerie sur différents instruments commerciaux au départ d'une série d'échantillons choisis comme modèles et présentant des modules sur plusieurs ordres de grandeur. Parmi ces matériaux, outre des échantillons de calibration (saphir et silice fondue), il y a des films minces de polymère (poly(styrène)) et de mélanges de polymères (poly(styrène) et poly(ϵ -caprolactone)), un matériau composite (fibres de Kevlar™ dans une résine époxy) et un film de poly(diméthylsiloxane) (PDMS). L'analyse des données sera effectuée par les utilisateurs sur les logiciels des fabricants ou des logiciels libres (par exemple, *Gwyddion* [<https://gwyddion.net/>] ou *AtomicJ* [<https://sourceforge.net/projects/jrobust/>]). RéMiSoL se propose de financer cette initiative sur fonds propres.

En résumé, l'objectif essentiel de NANOMECHANIX est de créer ce réseau et de collecter un maximum de données. Une méthodologie et un calendrier seront proposés afin que tous les laboratoires participants puissent travailler dans des conditions similaires. Les informations obtenues sur les échantillons modèles (résultats et méthodes) définiront idéalement un *modus operandi* efficace visant des pratiques pertinentes quant à l'obtention et l'analyse quantitative des propriétés mécaniques à la nanoéchelle.

De plus, dans le cadre des bonnes pratiques en nanomécanique et étant donné que le GT n'a pas pu lancer d'actions en 2021 en raison de la crise sanitaire, RéMiSoL, en accord avec la MITI, a décidé de financer des équipements qui seront mutualisés et localisés à Lyon. Le choix s'est porté sur des échantillons de calibration nanomécanique (kit Bruker de plusieurs polymères de module élastique connu et constant) ainsi que des grilles de calibration métrologique (fournies par NanoAndMore France) permettant d'accéder le plus précisément possible à la forme des pointes réalisant les nanoindentations.

Pratiquement, une action nationale de formation (ANF) sous forme d'un atelier sur la nanomécanique se tiendra sur 2 jours en 2022 à Lyon et mettra en œuvre certains microscopes de l'INL et du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223). L'atelier portera sur la caractérisation et l'analyse des propriétés mécaniques de polymères à l'échelle nanométrique par AFM. Un expert en matériaux viscoélastiques et un expert dans l'étude en champ proche de ces matériaux apporteront leurs connaissances et leur savoir-faire.

Étude des propriétés mécaniques, viscoélastiques et chimiques de films minces de mélanges de polymères

Pierre Nickmilder¹, Jérémie Mathurin², Alexandre Dazzi² et Philippe Leclère^{1*}

¹ Université de Mons (UMONS), Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie (LPNE)
Institut de Recherche en Sciences et Ingénierie des Matériaux, B 7000 Mons, Belgique.

² Institut de Chimie Physique, UMR8000, Université Paris-Saclay, CNRS, 91405 Orsay, France.

Au cours des dernières années, les connaissances des propriétés à la nano-échelle ont connu un bond en avant grâce au développement des techniques de microscopie à sonde locale, notamment en ce qui concerne l'étude des propriétés mécaniques et viscoélastiques. Ces connaissances sont d'une importance capitale vu que la structuration microscopique régit le monde macroscopique. Parmi les différents modes dynamiques disponibles aujourd'hui, le Peak Force Tapping (PFT), l'Intermodulation AFM (ImAFM), et la nano-Dynamic Mechanical Analysis (n-DMA) [1] sont capables, sur base de l'analyse de courbes d'approche-retrait, de fournir des cartographies quantitatives de ces propriétés mécaniques (adhésion, déformation, indentation, module de rigidité) et viscoélastiques (module de stockage, module de perte et $\tan \delta$).

Dans cette étude, nous avons comparé ces différents modes AFM en analysant des films minces (de quelques centaines de nanomètres) de mélanges de polymères, pris comme systèmes modèles. Nous nous concentrons sur des films minces composés, d'une part, de poly(styrène) (PS) et de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) (Figures 1a et b) et, d'autre part, de PS et de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) (Figure 1c, 1d, et 1e) Notre avons opté pour ces mélanges pour profiter de la différence de propriétés physico-chimiques entre ces différents polymères.

In fine, de manière complémentaire, l'analyse de leurs propriétés chimiques locales (Figures 1c, 1d, et 1e) par AFM-IR [2] a été utilisé pour confirmer que les variations de propriétés physiques correspondent à une variation de nature chimique. Il s'agit d'une combinaison d'imagerie AFM en mode contact ou en Tapping mode avec un laser infrarouge modulable dans le but de faire de la spectroscopie infrarouge à l'échelle sub-micrométrique (i.e. en dessous de la limite de diffraction de la microscopie infrarouge classique). Cela nous permet d'obtenir une cartographie corrélant la topographie de l'échantillon et son identification chimique avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres ainsi que des spectres IR locaux des différentes régions de l'échantillon permettant d'estimer la composition des différentes phases.

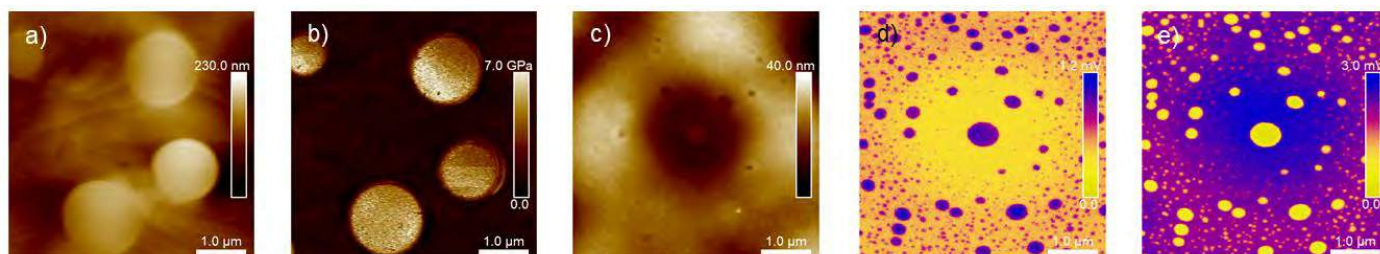


Figure 1 : Film mince de mélange PS-PCL : (a) Topographie ; (b) Cartographie du module de rigidité ; Film mince de mélange PS-PMMA : (c) Topographie ; Cartographie de l'absorption du laser IR à la longueur d'onde fixe (d) 1600 cm^{-1} , et (e) 1735 cm^{-1} .

Références

- [1] Pittenger, B., Osechinskiy, S., Yablon, D., Mueller, T. *Nanoscale DMA with the Atomic Force Microscope : A New Method for Measuring Viscoelastic Properties of Nanostructured Polymer Materials*. *Journal of Microscopy*, **2019**, 71, 3390–3398.
- [2] Dazzi, A., Prater, C. B. *AFM-IR: Technology and Applications in Nanoscale Infrared Spectroscopy and Chemical Imaging*. *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 5146–5173.

Mesures couplées KPFM / spectroscopie micro-Raman pour la caractérisation des composants semi-conducteurs de puissance

Nicolas BERCU⁽¹⁾, Mihai LAZAR^(1,2), Olivier SIMONETTI⁽¹⁾, Pierre-Michel ADAM⁽²⁾,
Mélodie BROUILLARD⁽¹⁾, Louis GIRAUD⁽¹⁾

¹Laboratoire de Recherche en Nanosciences EA4682 (LRN), Université de Reims Champagne-Ardenne, France

²Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies CNRS ERL 7004 (L2n), Université Technologique de Troyes, France

Les composants électroniques à base de semi-conducteurs à large bande interdite tel que le 4H-SiC sont aujourd'hui utilisés en électronique de puissance. La fiabilité de ces dispositifs est impactée par la maîtrise des forts champs électriques présents dans ce semi-conducteur. Des zones dopées localisées avec précision sont ainsi nécessaires afin de minimiser les augmentations locales des champs électriques. On présente ici une technique de caractérisation des régions dopées sur ce type de composants couplant des mesures locales de potentiel électrique par Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) et des mesures de spectroscopie micro-Raman. Les mesures KPFM permettent de localiser l'emplacement et l'étendue des zones dopées et également la localisation directe des pics de champs électriques dans les régions où les équipotentielles se resserrent ainsi que des zones de charges d'espace qui apparaissent aux jonctions ou lors des variations de dopage dans le semi-conducteur [1]. Les mesures de spectroscopie micro-Raman apportent des informations complémentaires sur le type et la concentration du dopage [2].

La technique en champ proche KPFM est un mode électrique du microscope à force atomique. Le LRN a développé une méthode originale [3, 4] qui permet la mesure simultanée du potentiel électrique de surface et de la dérivée seconde de la capacité pointe/air/surface en fonction de la hauteur pointe/surface (le principe de la méthode KPFM utilisée dans cette étude sera détaillé dans une autre communication). Dans cette étude on localise la zone d'intérêt d'un dispositif de puissance type diode bipolaire, située en périphérie de la jonction de l'émetteur nommée JTE (Junction Termination Extension) et qui est utilisée pour limiter l'augmentation du champ électrique dans le dispositif. L'identification de cette zone d'intérêt par KPFM est obtenue grâce à la variation de la dérivée seconde de la capacité entre la sonde et la surface analysée et qui donne ainsi une information sur la localisation des charges [4]. Une cartographie bi-dimensionnelle est illustrée dans la Fig. 1.

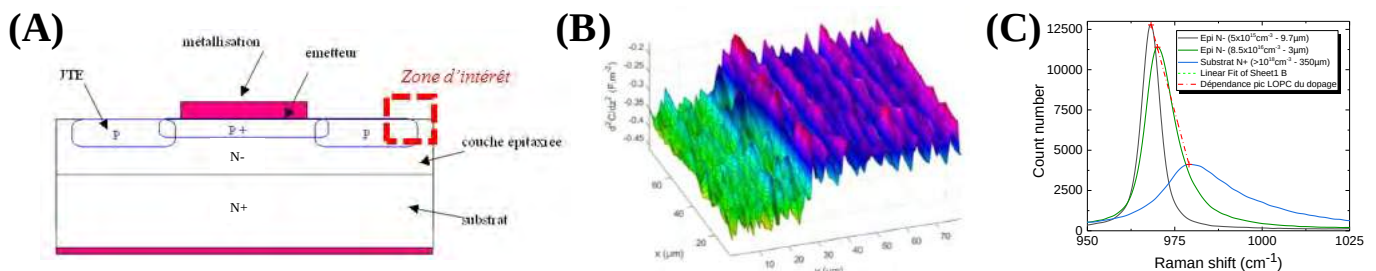


Figure 1 : Structure de l'échantillon avec la zone d'intérêt de la diode bipolaire verticale mise en évidence (A), cartographie de la dérivée seconde de la capacité locale mettant en évidence le bord de la JTE (B) et mesures spectroscopiques Raman de la raie LOPC (4H-SiC) montrant une variation de sa position en Raman shift et de son intensité en fonction du dopage (C).

Le bord de l'extension de cette jonction implantée JTE est mis en évidence pour une polarisation en inverse de la diode bipolaire à -45V (Fig. 1B). La limite entre la JTE (dopée P) et la couche épitaxiée dopée N (concentration $1,1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) est ainsi visible à 250 μm de l'émetteur avec une variation mesurée d'environ 37% de la dérivée seconde de la capacité.

La spectroscopie Raman est ensuite utilisée pour mesurer le dopage dans les zones d'intérêt [5]. Par rapport aux techniques conventionnelles telles que C-V, SIMS ou effet Hall, elle représente une alternative non-destructive et facile à mettre en œuvre pour investiguer les zones dopées. L'intensité et la position en Raman shift (laser UV à 325nm) de la raie caractéristique du couplage plasmons-phonons optique longitudinaux (LOPC - *Longitudinal Optical Plasmon Coupling*) sont utilisées pour déterminer le type et la concentration de dopant dans la structure 4H-SiC [5]. Des mesures locales sur des zones dopées N connues sont présentées sur la Fig. 1C, l'ensemble de ces données étant utilisé comme référence pour déterminer le dopage d'un échantillon 4H-SiC inconnu.

Références

- [1] U. Gysin et al, Microelectronic Engineering **160**, 18–21 (2016)
- [2] Zongwei Xu et al., Micromachines **9**, 361 (2018)
- [3] N.B. Bercu et al, Journal of Microscopy **267**(3), 272-279 (2017)
- [4] G. De Tournadre et al, J. Appl. Phys. **119**, 125501 (2016)
- [5] Tao Liu et al, Crystals **9**, 428 (2019)

Croissance et intercalation du graphène par du cobalt, une étude par STM et STS

Yann GIRARD*, Sarah Benbouabdellah*, Outhman Chahib*, Cyril Chacon*, Amandine Bellec*, Vincent Repain*, Jérôme Lagoute*, Yannick J. Dappe**, Wei-Bin Su***

*Université de Paris, CNRS, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, 75013 Paris, France

**Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, Service de Physique de l'État Condensé Gif-sur-Yvette, France

***Institute of Physics, Academia Sinica, Nankang, Taipei 11529, Taiwan

L'intercalation du cobalt entre une couche de graphène et la couche tampon sur SiC(0001) conduit à trois situations différentes fonctions de la concentration atomique locale : atomes isolés[1], clusters de quelques atomes[2][3] et nanodots (cf. Figure). L'imagerie par STM montre, d'une part, que les clusters ont une dispersion en taille très étroite et une unique hauteur atomique et, d'autre part, que les nanodots sont de tailles de quelques dizaines de nm et des hauteurs compatibles avec un à trois plans de cobalt recouverts de un ou deux plans de graphène comme le prouve les défauts « fleur » typiques du graphène[4]. Ces nanodots présentent des moirés dont la symétrie non-hexagonale est pour l'instant inconnue. Les mesures spectroscopiques de conductance et de travaux de sortie confirment que le graphène est dopé n sans cobalt[5] et qu'il perd son dopage progressivement pour une intercalation d'atomes isolés à une quasi neutralité pour les nanodots, le cobalt agissant donc comme un dopant p. Corrélativement, les travaux de sortie croissent de 4.25 eV pour une monocouche de graphène sans cobalt, valeur comparable à celle mesurée par ARPES[6], à 4.6 eV sur les nanodots. L'étude des IPSs par STS montre que l'asymétrie des premiers pics[7] pourrait être due à la présence de résonances en transmission qui se superposent aux résonances par effets de champ. Des calculs DFT des structures de bandes de multicouches de graphène sur SiC confirment l'ouverture d'un gap au point K dans les états pleins pour des bicouches et tricouches de graphène, ce qui a permis de comparer les densités d'états calculées aux résultats expérimentaux et, bien qu'indirectement, permettre ainsi une interprétation plus fine de ces résultats.

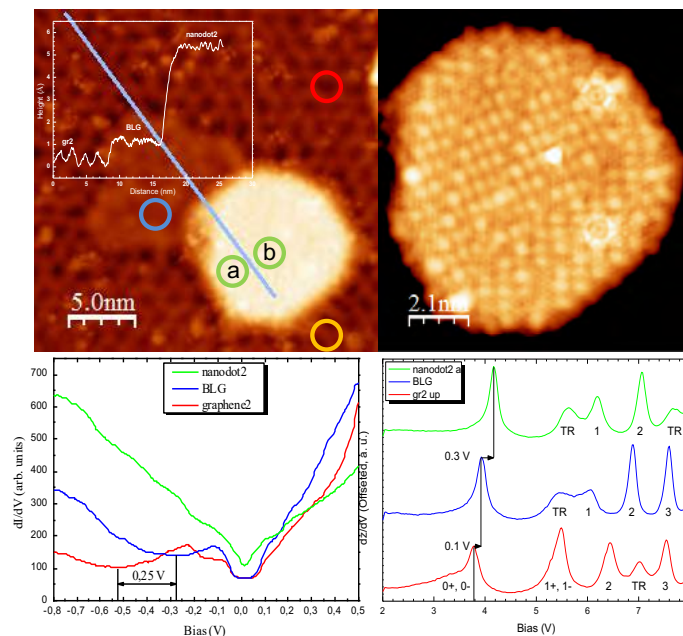


Figure : Image STM d'une bicouche de graphène (cercle bleu) connexe à un nanodot (cercles verts) dans une matrice de monocouche de graphène (cercles rouge et orange). Un zoom du nanodot montre un réseau rectangulaire inattendu ainsi que deux défauts « fleur » caractéristiques du graphène. La spectroscopie en régime tunnel (gauche) ou en régime d'émission de champ (droite) indique une diminution du dopage n du graphène jusqu'à la neutralité sur le nanodot induite par l'intercalation locale croissante d'atomes de cobalt. Le nanodot peut s'interpréter comme un îlot 2D de Co en sandwich entre la couche tampon et du graphène.

Références

- [1] T. Eelbo, M. Waśniowska, M. Gyamfi, S. Forti, U. Starke, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* (2013), 87, 205443
- [2] L.H. de Lima, R. Landers, A. de Siervo, *Chem. Mater.* (2014), 26, 4172
- [3] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Cai, J. Song, P. He, *Nanotechnol.* (2017), 28, 075701
- [4] Q. Berrahal, et al. *Carbon* (2020), 170, 174
- [5] J. Ristein, S. Mammadov, Th. Seyller, *Phys. Rev. Lett.* (2012), 108, 246104
- [6] S. Mammadov, J. Ristein, J. Krone, C. Raidel, M. Wanke, V. Wiesmann, F. Speck, T. Seyller, *2D Mater.* (2017), 4, 015043
- [7] S. Bose, et al. *New J. Phys.* (2010), 12, 023028.

Mesures Diélectriques locales de polymères chargés

Baptiste Ferrero, Caroline Crauste-Thibierge, Vincent Dolique, Sergio Ciliberto, Ludovic Bellon

Université de Lyon, ENS de Lyon, CNRS, Laboratoire de Physique, F-69342 Lyon

Pour modifier les caractéristiques mécaniques ou électriques des matériaux polymères, il est courant de disperser en leur sein des micro ou nanoparticules d'un autre composé. Un exemple commun est le caoutchouc chargé en noir de carbone qui entre dans la fabrication des pneus. Dans l'objectif d'optimiser ces matériaux, la cartographie à l'échelle nanométrique de leur réponse diélectrique ou mécanique ouvrirait la voie à une compréhension plus fine de leurs propriétés.

Depuis maintenant plus de deux ans, nous construisons au sein de la plateforme Optolyse hébergée par le Laboratoire de Physique à l'ENS de Lyon un Microscope à Force Atomique (AFM) dans le but de sonder les propriétés diélectriques d'un matériau déposé en couche mince. Pour cela, nous collaborons avec la société Solvay qui nous a fourni des films fins de polymères dopés en oxydes métalliques. Le fort contraste entre les constantes diélectriques de la matrice polymérique et des nano-particules dispersés font de ces échantillons d'excellents candidats pour cette méthode de caractérisation.

L'instrument est installé dans une chambre sourde doublée d'une cage de Faraday. Le levier ainsi qu'un porte échantillon régulé en température jusqu'à 200°C sont situés dans une enceinte sous vide secondaire. La mesure de la déflexion du levier est réalisée via un interféromètre à quadrature de phase.

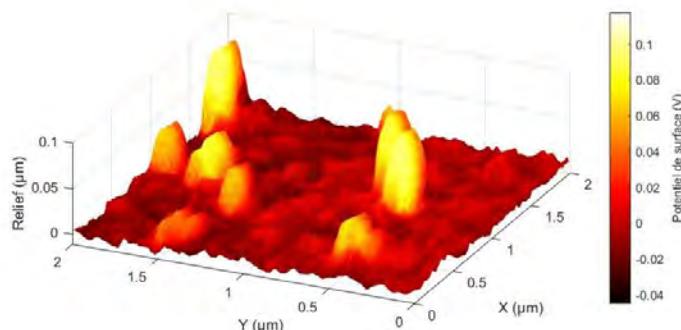


Figure : Première image KPFM du mélange polymère-oxyde (2µm x 2µm). Le relief est proportionnel à la topographie tandis que les couleurs correspondent au potentiel de surface mesuré. On repère facilement les particules d'oxyde en surface, qui ont tendance à émerger du lit de polymère et présenter un contraste en potentiel de contact. .

Une série d'essais préliminaires à l'air sur un AFM commercial (JPK Nanowizard 4) nous a déjà permis de comparer l'efficacité de certains protocoles de mesures. Nous avons notamment observé via le mode sonde de Kelvin (KPFM) que les variations de potentiel de surface semblaient être une bonne manière de distinguer les oxydes du polymère. La finalisation de notre instrument nous permettra de d'explorer finement ces échantillons, d'observer la modification des propriétés diélectriques du polymère à proximité des nanoparticules, notamment proche de la transition vitreuse.

Ce travail est subventionné par la Région Auvergne-Rhône Alpes via la plateforme Optolyse (CER CPER2016) et cofinancé par la Région AURA et Solvay via le projet DyLoFiPo. Nous remercions Didier Long et Florence Clément.

Propriétés mécaniques et viscoélastiques quantitatives d'hydrogels pour leur utilisation en mécanobiologie cellulaire

Thi Quynh TRAN^{1,2}, Sylvain GABRIELE², and Philippe LECLERE¹

¹ Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie (LPNE)
Institut de Recherche en Sciences et Ingénierie des Matériaux
Université de Mons (UMONS), B-7000 Mons, Belgique.

² Groupe Mécanobiologie & Matière Molle, Laboratoire Interfaces et Fluides Complexes
Institut de Recherche en Biosciences, Université de Mons (UMONS), B-7000 Mons, Belgique.

Dans le domaine de la mécanique cellulaire, les hydrogels sont couramment utilisés pour simuler *in vitro* le microenvironnement cellulaire en raison de leurs propriétés tissulaires accordables. Fait intéressant, les propriétés physico-chimiques de la matrice extracellulaire (ECM) peuvent se coupler à de nombreux processus cellulaires, tels que la différenciation [1], la réplication, la migration [2, 3] et l'apoptose [4]. Le polyacrylamide (PA) a récemment été introduit comme matériau standardisé pour la fabrication d'hydrogels et l'étude de la culture cellulaire. Cependant, la non-interaction entre les récepteurs de la surface cellulaire et les hydrogels PA a conduit à plus de difficultés pour déterminer l'influence sur le comportement des cellules en fonction de la rigidité des substrats. Afin de surmonter cet inconvénient, différentes méthodes ont été introduites, comme le réticulant protéique sulfosuccinimidyl 6-(4'-azido-2'-nitrophénylamino) hexanoate (sulfo-SANPAH), l'oxydation de l'hydrazine et des protéines par le periodate, ou l'ajout de N-ester d'hydroxysuccinimide acrylamide (NHS-AA). Par conséquent, un nouvel hydrogel à base d'hydroxy-polyacrylamide a été étudié en incorporant des monomères d'acrylamide à fonction hydroxyle qui est bon marché, permettent un bon ensemencement cellulaire, en outre l'immobilisation de tous les biomatériaux souhaités.

Dans le cadre de ce travail, une étude comparative des propriétés mécaniques en milieu physiologique d'hydrogels à base d'hydroxy-polyacrylamide (HPA) et de polyacrylamide commercial de Matrigen a été réalisée. Dans le but de quantifier les propriétés viscoélastiques des matériaux mous, la microscopie à force atomique est couramment utilisée ces dernières années. Nos résultats montrent un gradient de rigidité linéaire tandis que le rapport bis-acrylamide/acrylamide augmente dans le H-PA. De plus, nous avons observé que l'adhérence des hydrogels H-PA est significativement plus élevée que la valeur d'adhérence des hydrogels commerciaux grâce à des mesures dans le mode *PeakForce Quantitative Nanomechanical Mapping (PF-QNM)*, tandis que l'adhérence des deux hydrogels est proche de 0,2 nN en Force Volume. Enfin, les propriétés viscoélastiques des hydrogels ont été examinées en détail en utilisant le mode *nano Dynamic Mechanical Analysis (AFM-nDMA)* indiquant une diminution de la rigidité en raison d'un temps de contact plus long entre la pointe et l'échantillon.

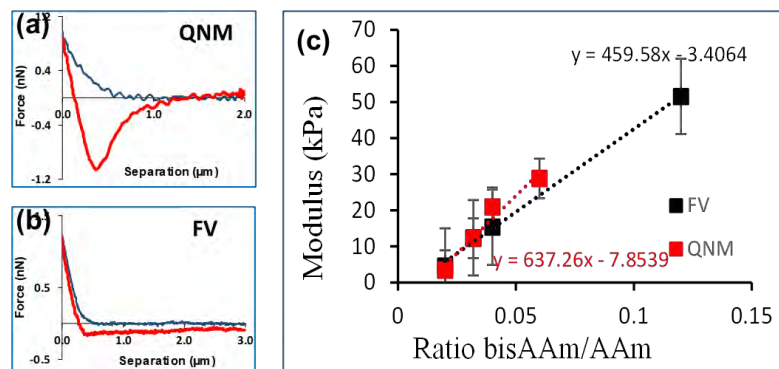


Figure 1 : Courbe de force du HPA-3 en PBS/1%BSA (a) dans le QNM mode, (b) dans le FV mode ; (c) Évolution des propriétés mécaniques des HPA à différents rapports bis AA/AA.

Références :

- [1] A. P. Kourouklis, K. B. Kaylan, and G. H. Underhill, *Biomaterials*, 2016.
- [2] Q. Luo, D. Kuang, B. Zhang, and G. Song, *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, vol. 1860, no. 9, pp. 1953–1960, 2016.
- [3] W. J. Hadden et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 114, no. 22, pp. 5647–5652, 2017.
- [4] Y. H. Zhang, C. Q. Zhao, L. S. Jiang, and L. Y. Dai, *Matrix Biol.*, vol. 30, no. 2, pp. 135–144, 2011.

Nanostructuration du dopage azote dans le graphène pour la réalisation de jonctions pn ou nn'

¹M. Bouatou, ¹C. Chacon, ²A. Bach Lorentzen, ¹Huu Thoai Ngo, ¹Y. Girard, ¹V. Repain, ¹A. Bellec, ¹S. Rousset, ²M. Brandbyge, ³Y. J. Dappe, ¹J. Lagoute

¹Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université de Paris, CNRS, Paris, France

²Center for Nanostructured Graphene, Department of Physics, Technical University of Denmark, Denmark

³SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France

Le graphène possède des propriétés électroniques uniques qui le rendent prometteur pour développer une électronique à base de carbone. La réalisation de composants électroniques nécessite de maîtriser le dopage des matériaux. De nombreux efforts ont porté sur le dopage du graphène et plus particulièrement sur le dopage par de l'azote [1]. L'insertion d'azote dans le réseau atomique du graphène induit un dopage de type n tout en préservant la structure de bande globale du matériau. Le contrôle de la distribution spatiale des dopants est une étape nécessaire qui reste à maîtriser pour pouvoir réaliser de l'ingénierie de bande. Pour réaliser des jonctions électroniques dans le graphène il faut être capable de nanostructurer l'azote. Nous avons récemment montré que des îlots monocouche de molécules peuvent agir comme masque local pour protéger le graphène lors d'une exposition à un plasma d'azote. Après avoir enlevé les molécules, soit par manipulation STM, soit par chauffage, le graphène montre clairement des domaines peu dopés sous les îlots moléculaires, à l'intérieur de zones de plus fort dopage. Les jonctions entre les zones adjacentes constituent des jonctions unipolaires de type nn' ou dipolaires de type pn. La spectroscopie tunnel permet de mesurer les propriétés électroniques de ces jonctions qui seront discutées en détail. En particulier, l'évolution du point de Dirac le long de la jonction permet de mesurer la largeur de la zone de charge d'espace (Figure 1). Ces jonctions sont abruptes avec une largeur inférieure à la longueur d'onde de Fermi.

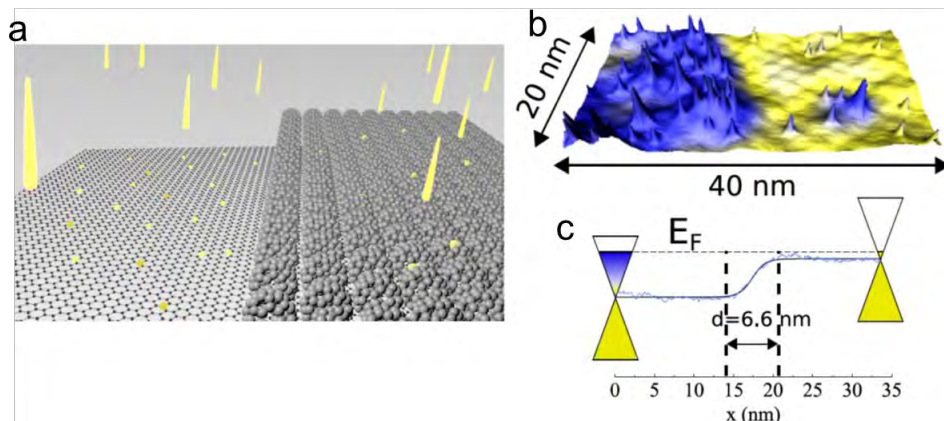


Figure 1 : (a) Représentation du dopage du graphène avec un îlot monocouche de molécules. (b) Image STM d'une jonction nn' dans le graphène entre une zone fortement dopée par l'azote à gauche et une zone faiblement dopée à droite. Le code couleur indique la conductance différentielle à 0.3 V. Une forte conductance (jaune) révèle un point de Dirac proche du niveau de Fermi (faible dopage), une faible conductance (bleu) indique un point de Dirac plus loin sous le niveau de Fermi (fort dopage). (c) évolution du point de Dirac le long d'une ligne traversant la jonction réalisée.

Références

- [1] F. Joucken, L. Henrard, J. Lagoute, *Phys. Rev. Mater.* **2019**, 3, 110301

Recyclage du papier électronique imprimé : quelles interactions entre les fibres de cellulose et les nanofils d'argent ?

Bahareh Zareepolgardani¹, Agnès Piednoir², Gaël Després³ Laurent Charlet¹, Jean Colombani²

¹ ISTERre, Institute of Earth Sciences, University of Grenoble Alpes, Grenoble

² Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne

³ ArjoWiggins, Voiron

Les propriétés fondamentales des nanofils d'argent présentent des perspectives intéressantes pour la production de circuits imprimés sur divers supports permettant de fabriquer des dispositifs électroniques complexes dans des matériaux non conventionnels tels que le papier [1]. Le papier offre des avantages importants : il est peu coûteux, peut se décomposer facilement et être plié et déplié facilement. Les dispositifs électroniques à base de papier pourront être stockés dans des espaces plus petits ou être fabriqués pour former des structures autoportantes en 3D. Enfin, grâce à sa nature poreuse et respirante, le papier peut potentiellement être utilisé dans des composants jetables pour les adhésifs et le diagnostic clinique.

Les substrats sont constitués de nanofibres de cellulose dérivées du bois et les circuits électroniques sont réalisés avec des encres contenant des nanomatériaux métalliques conducteurs, plus particulièrement des nanofils d'argent. Le développement de cette électronique imprimée sur papier demande, pour sa réussite, une évaluation minutieuse des impacts négatifs potentiels à toutes les étapes du cycle de vie du produit, de la fabrication au recyclage. Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes concentrés sur l'amélioration de notre compréhension des interactions nanomatériaux/cellulose à l'échelle microscopique l'idée étant de concevoir des procédés de recyclage plus efficaces et ainsi aller vers une économie circulaire.

Nos premières études portent sur la détermination, à l'air, des interactions entre ces nanomatériaux d'argent et les nanofibres de cellulose grâce à la microscopie à force atomique. Pour étudier la force d'adhésion entre les fibres (d'argent et de cellulose), après imagerie d'un dépôt d'encre sur verre (figure 1a) ou sur papier, le balayage lent est arrêté et en mode contact, la force d'appui normale est augmentée jusqu'au seuil nécessaire pour couper ou arracher un fil d'argent (figure 1b) avec la pointe AFM.

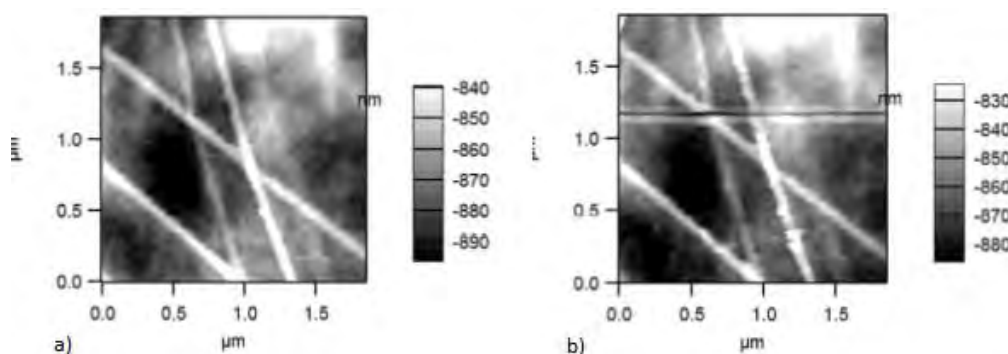


Figure 1 : fibres d'argent avant (a) et après (b) balayage sur la même ligne pour casser, avec la pointe, les fils d'argent si la force normale appliquée est supérieure à un seuil dépendant du substrat et de la nature de l'encapsulation.

Nous avons mis en évidence qu'une partie des fibres était enrobée de nanofibres de cellulose, que la valeur seuil de la force "coupante" ne dépendait que du diamètre du fil sur un substrat de verre tandis qu'elle dépend également de l'enrobage et de l'enfoncement dans la cellulose lorsque l'encre a été déposée sur du papier électronique. Lorsque les nanofils d'argent sont trop enfouis, la pointe ne peut les casser, elle les enfonce davantage dans la cellulose. Des mesures EFM ont été également réalisées sur un dépôt d'encre (mélange nanofibres de cellulose et nanofibres d'argent) sur verre. La conductivité des fils d'argent dépend de l'enrobage, de l'enfouissement des fils d'argent dans la cellulose et de la connexion des fils entre eux. Pour le recyclage du papier, l'action mécanique ne semble pas suffisante pour séparer l'argent de la cellulose.

Références

- [1] Ha D., Fang Z. and Zhitenev N.B. *Advanced Electronic Materials* **2018**, 4, 1700593

Contrôle électro-mécanique des domaines ferroélectriques

Sergio Gonzalez Casal¹, Xiaofei Bai¹, Kevin Alhada-Lahbabi¹, Sara Gonzalez, Bruno Canut¹, Bertrand Vilquin², Pedro Rojo Romero², Solène Brottet¹, David Albertini¹, Damien Deleruyelle¹, Matthieu Bugnet³, Ingrid Canero Infante¹, **Brice Gautier¹**

1 - Univ Lyon, INSA Lyon, CNRS, École Centrale de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, UMR5270, 69621 Villeurbanne, France, brice.gautier@insa-lyon.fr.

2- Univ Lyon, École Centrale de Lyon, CNRS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, INL, UMR5270, 69130 Écully, France

3- Univ Lyon, CNRS, INSA Lyon, UCBL, MATEIS, UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France

Le contrôle des domaines ferroélectriques est un enjeu crucial pour qui veut intégrer ces matériaux dans des dispositifs à mémoire non volatiles ou dans des capteurs. Si le retournement de la polarisation ferroélectrique par un champ électrique a été largement étudié, la possibilité de le faire par une contrainte mécanique l'est beaucoup moins alors qu'elle possède de nombreux avantages potentiels, le premier d'entre eux étant de minimiser le stress électrique de la couche lors du retournement de la polarisation. La différence de surface de contact mécanique et électrique permet également d'espérer la création plus facile de plus petits domaines.

Différentes couches minces de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT) ont été élaborées par voie chimique avec des épaisseurs comprises entre 33 nm et 200 nm. Pour chacune d'entre elles, le retournement de la polarisation a été possible en appliquant la contrainte mécanique ou le champ électrique par la pointe du microscope à force atomique. Le seuil de contrainte mécanique nécessaire pour retourner la polarisation est proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon. Sur l'image PFM (phase) de la figure 1 (gauche), où la surface est balayée avec une force appliquée qui augmente de bas en haut, on peut visualiser ce seuil en observant la polarisation qui se retourne pour une contrainte suffisante appliquée. Les cycles d'hystérésis opérés par AFM avec une contrainte mécanique appliquée montrent un décalage sur l'axe des tensions typique de l'apparition d'un champ électrique dans la couche. Ce décalage s'opère jusqu'au basculement de la polarisation. Il est donc possible de faire basculer mécaniquement la polarisation, puis de retrouver l'état de polarisation initial en appliquant un champ électrique opposé.

Les mécanismes qui régissent le retournement de la polarisation par contrainte mécanique sont assez bien connus. Parmi eux, l'effet flexoélectrique qui relie le gradient de stress mécanique au champ électrique apparaissant dans la matière, semble efficace (d'après les simulations) lorsque l'épaisseur des couches mises en jeu est faible : moins de 40 nm [1]. Dans notre cas, il est possible d'obtenir un basculement pour des épaisseurs aussi importantes que 200 nm. Les analyses par Rutherford backscattered spectroscopy (RBS) et microscopie électronique en transmission (TEM) semblent accréditer l'hypothèse selon laquelle les couches de PZT présentent des défauts étendus en volume sous la forme de cavités de taille nanométrique (figure 1, milieu). Ces cavités pourraient expliquer pourquoi il reste possible de contrôler mécaniquement le retournement de la polarisation dans des couches aussi épaisses. Les simulations de la création, de la croissance et de la stabilité des domaines par des calculs énergétiques confirment que des défauts para-électriques (ou des cavités vides) placés dans le volume d'un ferroélectrique, sont capables de stabiliser les domaines créés par l'effet flexoélectrique. Ces résultats laissent espérer un contrôle électro-mécanique accru des domaines avec de possibles applications dans le domaine des capteurs de contrainte résolus spatialement.

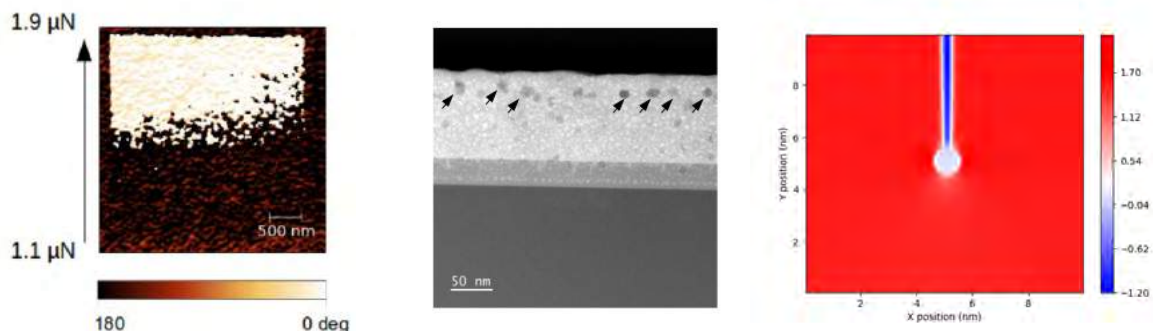


Figure 1 : Gauche : Image PFM (phase) des domaines ferroélectriques créés par la contrainte mécanique exercée par le pointe d'un microscope à force atomique. La force augmente par paliers au fur et à mesure que la pointe remonte. Milieu : Image TEM d'un échantillon de PZT de 100 nm d'épaisseur où les cavités (indiquées par des flèches noires) sont visibles. Droite : simulation en champ de phase de la stabilisation d'un domaine ferroélectrique sur un défaut para-électrique.

Références

[1] Y. Cao, A. Morozovska, S. Kalinin, Phys. Rev. B 96(18) (2017), 184109

ELENA: un projet européen pour la métrologie électrique à l'échelle nanométrique dans l'industrie

F. Piquemal¹, J. Hoffmann², K. Kaja¹, **B. Gautier**³, A. Hertwig⁴, N. Fabricius⁵, P. Klapetek⁶, A. Hüsnü⁷, B. Kaestner⁸, A.G. Osbay⁹, O. Erkan⁹, N. Gambacorti¹⁰ ou L. Borowik¹⁰, F. Houzé¹¹ or P. Chrétien¹¹, G. Gramse¹², K. Haddadi¹³, P. Dobson¹⁴, J. Weaver¹⁴

¹Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 29 Avenue Roger Hennequin, FR-78197, Trappes, France

²Eidgenössisches Institut für Metrologie METAS (METAS), Lindenweg 50, CH-3084 Bern-Wabern, Switzerland

³Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), FR-69100 Villeurbanne, France

⁴Bundesanstalt fuer Materialforschung und -pruefung (BAM), Unter den Eichen 87, DE-12205 Berlin, Germany

⁵International Standards Consulting GmbH & Co. KG (ISC), Rubensweg 11, DE-32584 Löhne, Germany

⁶Czech Metrology Institute, Okružní 31, 638 00 Brno, Czech Republic

⁷DFM A/S, Kogle Allé 5, DK-2970 Hørsholm, Denmark

⁸Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, DE-38116 Braunschweig, Germany

⁹Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Arastırma Kurumu (TUBITAK), Atatürk Bulvarı 221, TR-06100 Ankara, Turkey

¹⁰Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France

¹¹Geeps, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), 3 rue Michel-Ange, FR-75794 Paris, France

¹²Universität Linz (JKU), Altenberger Strasse 69, 4040 Linz, Austria

¹³Université de Lille (IEMN), 42 rue Paul Duez, FR-59800 Lille, France

¹⁴University of Glasgow, University Avenue, Glasgow G12 8QQ, United Kingdom

La mise en œuvre de nouveaux matériaux et procédés, qui permet l'apparition continue de composants aux performances accrues, permet à l'industrie de la microélectronique de conserver un avantage compétitif. Ceci nécessite une infrastructure métrologique qui autorise la caractérisation fiable de ces nouveaux matériaux et composants, notamment en termes de paramètres et propriétés électriques. La traçabilité et la fiabilité des mesures à l'échelle nanométrique constitue un vrai défi, en particulier pour les mesures électriques (par exemple : impédance ou résistance) mesurées par conductive AFM (C-AFM) et Scanning Microwave Microscopy (SMM). Alors que ces analyses revêtent une importance cruciale, notamment grâce à leur caractère non destructif, l'état de l'art manque cruellement de protocoles de mesure établis, d'étalons de référence faciles à utiliser, ainsi que de guides de bonnes pratiques et des modèles en 3D capables d'évaluer les effets de paramètres externes ainsi que l'influence de l'environnement de mesure. De plus, le coût élevé des équipements, en particulier pour les mesures à très haute fréquence, freine considérablement les avancées dans ce domaine.

ELENA est un projet européen qui s'étend sur trois ans à partir du 1^{er} Septembre 2021, dont le but est d'apporter des solutions aux problèmes évoqués précédemment [1]. Son objectif final est d'établir une infrastructure de métrologie européenne ainsi que des technologies au rapport coût sur performances optimisé pour le C-AFM et le SMM, de manière à faire en sorte que l'industrie puisse avoir accès à des mesures traçables des propriétés électriques des matériaux et des composants à l'échelle nanométrique. Ce but pourra être atteint par le développement et la validation d'échantillons de référence, de pointes et d'appareils de mesure couvrant la gamme allant du statique au gigahertz pour les mesures de courant, de résistance et d'impédance, avec l'objectif d'atteindre des incertitudes de l'ordre de 10 % ou moins. Il est également question de développer des méthodes d'étalonnage comprenant la quantification des sources d'incertitude dues à la géométrie de l'échantillon, aux interactions pointe-échantillon, et celles qui sont inhérentes à l'instrument proprement dit et à l'environnement du laboratoire. Des simulations seront également développées, fondées sur des modèles 3D multiphysiques fiables exploitant des approches analytiques ou numériques dans le but d'évaluer les effets du ménisque d'eau attaché à l'interface entre la pointe et l'échantillon ainsi que l'influence de la forme réelle et de la composition de la pointe sur les mesures électriques. Enfin, le consortium qui constitue le projet ELENA établira un budget d'incertitudes simplifié pour le C-AFM et le SMM, et développera des méthodes d'étalonnage et des étalons électriques de référence pour les mesures de courant (de 1fA à 1 μ A) et de résistance (de 100 Ω à 100 T Ω) dans le domaine du courant continu et pour les mesures d'admittance haute fréquence (de 100 nS à 100 mS) pour un usage dans l'industrie. Les résultats scientifiques feront l'objet d'une procédure de normalisation européenne dans le comité technique 113 (TC113) au sein de la commission internationale d'électrotechnique (IEC).

Remerciements

Ce projet a reçu un financement du programme européen EMPIR, cofinancé par les États Membres et l'Union Européenne dans le cadre du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020.

Références

[1] Site Web du projet Elena : <http://projects.lne.eu/jrp-elena/>

Vers une cartographie quantitative des propriétés physiques et chimiques des matériaux à l'aide de méthodes de regroupement de données non supervisées

Thomas De Muijlder, Philippe Leclère

Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie (LPNE)
Institut de Recherche en Sciences et Ingénierie des Matériaux
Université de Mons (UMONS)
B 7000 Mons, Belgique.

Il est désormais possible de caractériser à la nanoéchelle les propriétés mécaniques, électriques, chimiques, thermiques d'un échantillon et cela avec des temps de mesures de plus en plus courts. En effet, le développement des techniques de microscopie à sonde locale (*Scanning Probe Microscopy, SPM*) et, en particulier, les nombreux modes d'acquisition, nous donne accès à de très grandes quantités de données. Une fois acquises, vu leur nombre, ces données doivent être analysées et décrites à l'aide d'outils statistiques. Dans ce cadre, il existe de nombreuses méthodes statistiques que l'on rassemble dans l'Analyse Exploratoire de Données (AED).

Dans notre recherche, nous avons écrit un programme (codé en Python) facilitant l'usage d'une partie de ces méthodes. Nous nous sommes concentrés sur le regroupement de données non supervisées (*Data Clustering*) au moyen d'algorithmes de type *KMeans* ou *Gaussian Mixed Model (GMM)* afin d'identifier les différentes populations présentes dans des cartographies AFM. Le programme possède également plusieurs options de visualisation des données : histogrammes, boxplots et violinplots.

Le programme a été conçu de manière à proposer à l'utilisateur une procédure d'analyse simple et rapide permettant une détection multidimensionnelle des différentes zones des échantillons, et ce de manière indépendante de l'utilisateur. Pour en faciliter l'utilisation aux personnes non-familière à la programmation, nous avons ajouté au programme une interface graphique.

Le programme est actuellement utilisé pour l'analyse de nos données au sein du laboratoire sur différents types de matériaux (mélanges de polymères (Figure1), nanocomposites, nanodiélectriques, hydrogels, matériaux piézoélectriques, ou colles d'origine biologique [1]).

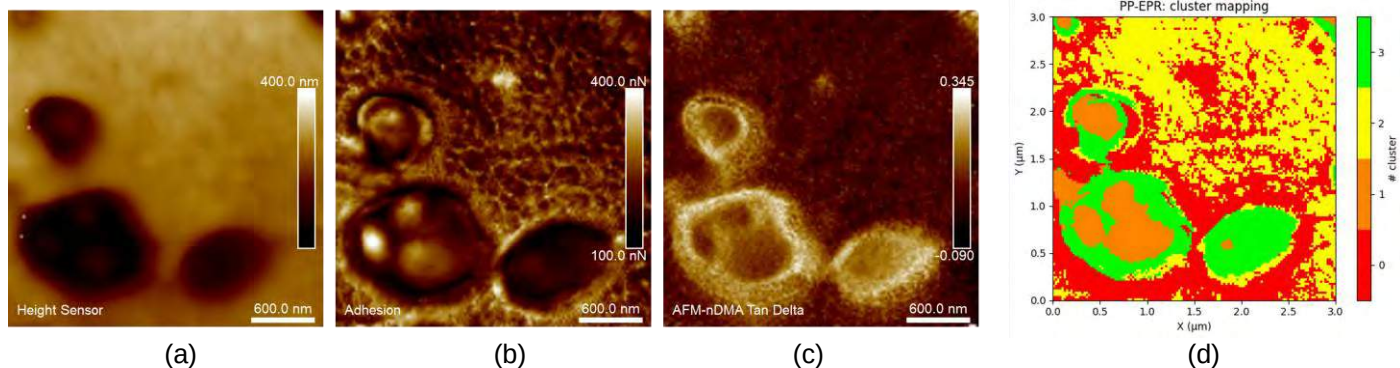


Figure 1 Images AFM en mode *Fast Force Volume nano Dynamic Mechanical Analysis (n-DMA)* d'un mélange de Polypropylène (PP) et d'Ethylene Propylene Rubber (EPR): (a) Topographie, (b) Adhésion, (c) Tan δ et (d) Résultats de l'analyse par KMeans (avec 4 clusters).

Références

- [1] Lefevre, M.; Tran, T. Q.; De Muijlder, T.; Pittenger, B.; Flammang, P.; Hennebert, E.; Leclère, Ph., *Front. Mech. Eng.* **2021**, 7, 667491.

Synthèse de nouveaux dérivés bisbenzimidazole et évaluation de leur activité biologique : une étude du phénomène de floculation bactérienne à l'aide de la microscopie à force atomique

Isalyne DREWEK^{1,2}, Thi Quynh TRAN³, Dimitri STANICKI¹, Philippe LECLERE³, Ruddy WATTIEZ², Sophie LAURENT^{1,4}

¹ Laboratoire de RMN et d'Imagerie Moléculaire, Service de Chimie Générale, Organique et Biomédicale, Université de Mons, B-7000 Mons, Belgique.

² Service de Protéomique et de Microbiologie, Université de Mons, B-7000 Mons, Belgique.

³ Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie, Institut de Recherche en Sciences et Ingénierie des Matériaux, Université de Mons, B-7000 Mons, Belgique.

⁴ Centre de Microscopie et d'Imagerie Moléculaire, B-6041 Charleroi, Belgique.

La floculation bactérienne est un procédé biologique ayant suscité un intérêt grandissant ces dernières années suite à son application dans des domaines variés allant du traitement des eaux usées aux procédés de biodégradation de polluants organiques ou encore de biocatalyse pour l'obtention de molécules d'intérêt industriel. Au cours de ce phénomène, les cellules bactériennes s'agrègent pour former des amas floconneux visibles à l'œil nu. Si ce procédé peut être observé naturellement, il peut également être amélioré par l'utilisation d'agents floculants [1].

De récents travaux réalisés au sein de notre laboratoire ont permis de synthétiser une nouvelle classe d'agents floculants hétérocycliques présentant deux motifs benzimidazole au sein de leur structure. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une efficacité de floculation importante et ce, à la fois sur une souche bactérienne à Gram (+) (*Lactobacillus rhamnosus*) et sur une souche bactérienne à Gram (-) (*Escherichia coli*). Bien que des études préliminaires aient permis de mettre en évidence certaines hypothèses concernant le mécanisme d'action de ces dérivés à l'encontre des bactéries (tel qu'une perturbation membranaire), celui-ci reste encore inconnu à l'heure actuelle.

Comme largement référencé au sein de la littérature, la microscopie à force atomique s'avère être un outil précieux pour l'observation et la caractérisation d'échantillons microbiologiques avec une précision nanométrique [2]. Plus particulièrement, cette technique microscopique s'avère utile pour la caractérisation de phénomènes se déroulant en surface des cellules microbiennes [3]. Pour ces raisons, nous avons souhaité exploiter cette technique pour l'observation d'échantillons bactériens soumis à l'action de nos dérivés bisbenzimidazole. Ainsi, les premières images relevées permettent d'attester d'une perturbation importante caractérisée par l'apparition d'une substance émanant des membranes bactériennes et semblant entourer l'amas bactérien formé. Ces premiers résultats tendent à démontrer l'intérêt de cette technique pour la caractérisation de notre phénomène et l'investigation du mécanisme d'action sous-jacent à celui-ci.



Figure 1 : *Escherichia coli* (gauche) avant traitement, (droite) après traitement à l'aide de l'un de nos dérivés hétérocycliques observée en milieu liquide par microscopie à force atomique.

Références

- [1] Ojima, Y., Azuma, M. & Taya, M. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* (2018), 34, 185.
- [2] Dorobantu, L. S. & Gray, M. R. *Scanning* (2010), 32, 74.
- [3] Dufrêne, Y. F. *mBio* (2014), 5.

Etude AFM du « step bunching » à la surface du SiC epitaxiés et dopés

Abdelhaq BOUMAAROUF¹, Rosine COQ GERMANICUS¹, Vishal A. SHAH², Arne B. RENZ², Peter M. GAMMON², Ulrike LÜDERS¹

¹NORMANDIE UNIV, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, 14000 CAEN, France

²School of Engineering, University of Warwick, Coventry, CV4 7AL, United Kingdom

Grâce à ses propriétés électroniques supérieures et sa grande stabilité thermique, le carbure de silicium (SiC) est un matériau semi-conducteur émergent à large bande. Il est utilisé comme substrat pour la croissance homoépitaxiale et/ou hétéroépitaxiale pour concevoir des dispositifs avancés et notamment des composants microélectroniques de puissance [1]. Déposés à haute température, compris lors du dépôt chimique en phase vapeur (CVD), les films peuvent présenter un effet de surface nommé « step bunching », une série de marches monocouches de hauteur multiple. Cet effet vient du substrat de SiC qui est désorienté par rapport à l'axe perpendiculaire du wafer, afin de permettre au motif polytype de SiC de croître sous forme de marches pendant le processus d'épitaxie. Ce type de croissance est expliqué par le fait que les bords des marches sont des puits de potentiel favorables à l'adsorption et à la diffusion des atomes [2]. Au cours de la croissance, la morphologie des marches dépend de différents paramètres : la température de dépôt [3], la terminaison du Si- ou du C- [4], la vitesse de diffusion (dans la direction latérale) et l'incorporation d'impuretés. Dans ce travail, nous proposons de présenter la topographie de surface de films de SiC par microscopie à force atomique (AFM) en mode Peak Force Tapping. Le but est de quantifier le phénomène de « step bunching », d'analyser l'impact de l'incorporation de dopant et de la vitesse de croissance pendant l'étape d'épitaxie. Les échantillons étudiés sont constitués de multicouches épitaxiales de SiC dopées in situ à l'aluminium (Al) ou à l'azote (N). Dans notre cas, le substrat est désorienté de 4° entre : la surface du wafer et le plan (0001) selon la direction $[11\bar{2}0]$. Les films de 4H-SiC ont été réalisés à Warwick dans un réacteur LPE (Liquid Phase Epitaxy) ACIS M8. La température de croissance est de 1650°C et un mélange de trichlorosilane (TCS) et d'éthylène (C₂H₄) dans une atmosphère de H₂ à une pression de 100 mbar a été utilisé. Les échantillons A et B ont été dopés avec du N₂ (type n) et l'échantillon C a été dopé avec du Triméthylaluminium (TMAI) de type p. L'échantillon A a été déposé avec une vitesse nominale de 25 µm/h et B et C à 5 µm/h. Tout au long de la croissance, le flux effectif de dopant varie pour obtenir une homo structure multicouche avec une concentration de dopant de 10¹⁶-10¹⁹ -at/cm³. Les figures 1.a et 1.b montrent les topographies de surface de deux échantillons après le traitement de la mesure AFM initiale. La taille balayage est de 2 µm × 2 µm, les profils du « step bunching » sont rajoutés. La figure 1.a de l'échantillon A révèle la présence de neuf marches individuelles avec une hauteur moyenne de 11,7±4,2 nm. Le deuxième échantillon B (figure 1.b) indique une hauteur moyenne de marche atteignant 23,6±1.7 nm dans la zone analysée. A partir de ces deux acquisitions AFM, nous remarquons que la hauteur pour l'échantillon B est deux fois supérieure à la hauteur moyenne des marches de l'échantillon A. Pour aller plus loin, nous avons réalisé une étude statistique de cette distribution (56 mesures AFM), la figure 1.c montre la compilation de tous nos résultats, elle représente l'évolution des hauteurs de pas (HS) en fonction des largeurs moyennes des terrasses (LT). Ainsi, nous avons quantifié l'impact du taux de croissance sur le « step bunching ». Les mesures AFM ont également mis en lumière certaines anisotropies de la structure des marches [3] pour l'échantillon A dopé N comme l'indique la figure 1.c.

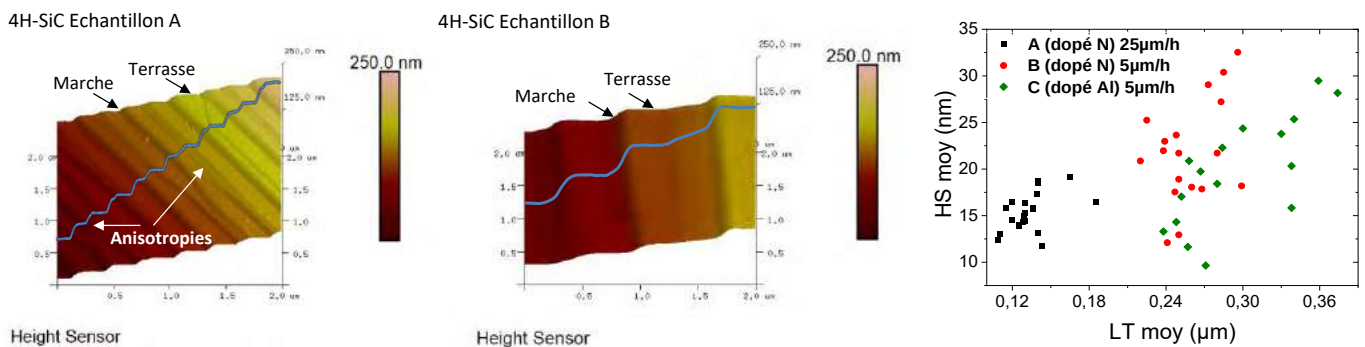


Figure 1 : Topographies AFM en Peak Force Tapping du SiC, taille 2 µm × 2 µm : 1.a pour l'échantillon A et 1.b pour l'échantillon B. 1.c. Evolution de hauteur moyenne du step (HS) en fonction de la largeur moyenne de terrasse (LT) pour 56 scans des échantillons A, B et C.

Références

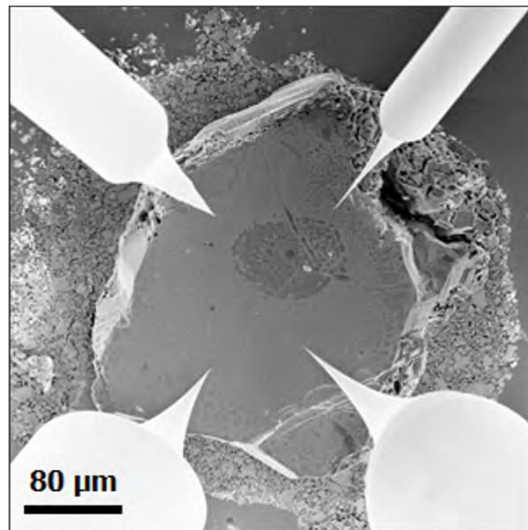
- [1] C. Vecchio *et al.*, "Nanoscale structural characterization of epitaxial graphene grown on off-axis 4H-SiC (0001)," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 1, p. 269, Mar. 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-269.
- [2] J. Bao *et al.* "Sequential control of step-bunching during graphene growth on SiC (0001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 8, p. 081602, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4961630.
- [3] M. Syväjärvi *et al.* "Step-bunching in SiC epitaxy: anisotropy and influence of growth temperature," *Journal of Crystal Growth*, vol. 236, no. 1–3, pp. 297–304, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0022-0248(01)02331-4.
- [4] G. Ferro and D. Chaussende, "A new model for in situ nitrogen incorporation into 4H-SiC during epitaxy," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 43069, Mar. 2017, doi: 10.1038/srep43069.

Electric field driven insulator-to-metal transition in GaMo_4S_8 studied with the Nanoprobe

Houda KOUSSIR, Yevheniia CHERNUKHA, Maxime BERTHE, Isabelle LEFEBVRE, Bruno GRANDIDIER and Pascale DIENER

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Polytechnique Hauts-de-France, Junia-ISEN, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France

Mott insulators are a class of strongly correlated materials with nonlinear optical and electric response that could be used for innovative micro and nanoelectronic applications, such as neuromorphic circuits [1]. We focus on the Insulator to Metal Transition (IMT) triggered by electric field in the narrow gap Mott insulators GaMo_4S_8 crystals. The measurements are performed using a Nanoprobe, a combination of 4 Scanning Tunneling Microscopes (STM) and a high-resolution Scanning Electron Microscope (SEM) under UHV. Four/two probe measurements have been performed with the STM tips in contact, in addition to finite element simulations. The measured resistivity and the threshold electric field of the transition agree with literature [2]. Additionally, I will present recent time resolved transport measurements designed to get a better understanding of the dynamics of the transition.



SEM image of GaMo_4S_8 single crystal and the 4 tips of the nanoprobe.

REFERENCES

- [1] Wang, Y. et al. Mott-transition-based RRAM. *Mater. Today* 28, 63–80 (2019).
- [2] H. Koussir, I. Lefebvre, M. Berthe, Y. Chernukha, J. Tranchant, B. Corraze, E. Janod, L. Cario, B. Grandidier and P. Diener, under review, Nanoprobe study of the electric field driven insulator-to-metal transition in GaMo_4S_8 .

SThM probe thermal response by two different models

Sarah DOURI^{1, 2}, Nolwenn FLEURENCE¹, Jacques HAMEURY¹, Séverine GOMES²

¹Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), 29 avenue Roger Hennequin, 78197 Trappes Cedex - France

²CETHIL UMR5008, CNRS, INSA-Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, F-69621 Villeurbanne, France

With the development of micro and nanotechnologies, traceable techniques for physical properties characterization at micro and nanoscales are required. To investigate the thermal properties and the heat transfer mechanisms at nanoscale, the Scanning Thermal Microscopy (SThM) technique, which is an Atomic Force Microscopy (AFM) based-technique involving a thermal sensor near or at the AFM probe apex, has been developed since more than twenty years [1]. In the frame of thermal conductivity analysis, thermoresistive probes are mainly used. The probe is self-heated by Joule effect and allows the local heating of the sample to be characterized. An "image" of the spatial variations of the sample thermal conductance is obtained by scanning the sample surface with the probe in contact with the sample surface and by measuring the variations of the probe electrical resistance which is directly linked to the temperature of the sensitive part of the probe. The calibration of the probe for the determination of the thermal conductivity of a sample requires a thermal model describing the heat transfers between the probe, the sample and the environment

In this contribution the SThM probe used is the commercialized thermoresistive nanoprobe (Kelvin Nano Technologies "KNT" probe, Figure 1.a) heated in DC regime. Currently, the experimental calibration of the technique is based on the use of a set of bulk materials with well-known thermal conductivities at macroscale and well-known roughness. The experimental calibration curve established represents a measurand linked to the probe electrical resistance variation, as a function of the thermal conductivity of the samples. Results demonstrate that the simple analytical model applicable to microprobes still need to be improved for nanoprobes and for the establishment of the uncertainty budgets associated to thermal conductivity measurements. In order to better reproduce the measurements with the KNT probe a numerical 3D model of the sample-probe-environment has been developed using the finite element method with the software COMSOL Multiphysics (Figure 1.b). In addition, a 1D model taking into account the geometry and also the different materials of the probe (Palladium, Gold and Silicon Nitride) has also been developed. A systematic comparison between both the 3D and 1D models for various configurations of thermal contact between the probe and the sample has been used to establish a new analytical model that better takes into account the electro-thermal behavior of the probe, its geometry and the mechanisms of heat transfer between the probe and the sample. Such a model would simplify the approach of the measurement while allowing a detailed uncertainty analysis for thermal conductivity measurement with the KNT probe.

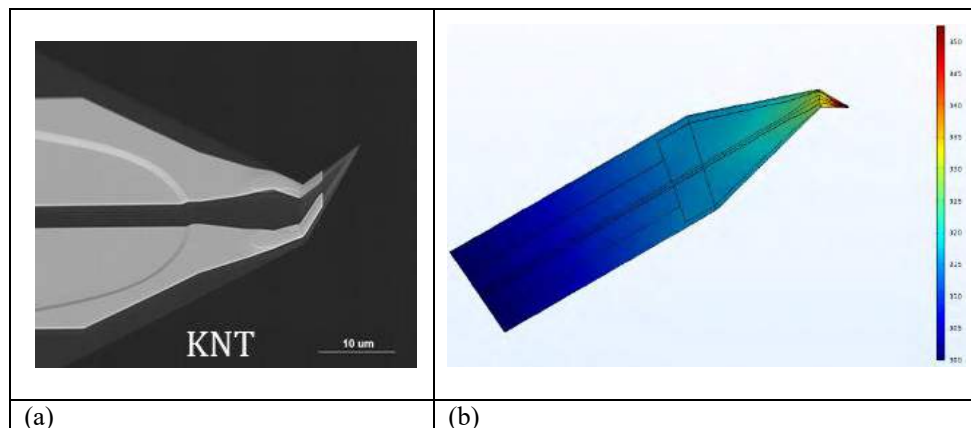


Figure 1: (a) Scanning electron image of a KNT probe. (b) Temperature field within a KNT probe operated in vacuum and out of contact with a sample obtained with the 3D model.

References

- [1] S. GOMES.; et al.; Scanning Thermal Microscopy: A review **2015**, *physica status solidi (a)*, Volume 212, Number 3, 477-494

Traceable Nanoscale Measurements of High Dielectric Constant by Scanning Microwave Microscopy

D. Richert¹, J. Morán¹, K. Kaja¹, A. Delvallée¹, D. Allal¹, B. Gautier², F. Piquemal¹

Affiliations:

¹*Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 29 Avenue Roger Hennequin, FR-78197, Trappes Cedex, France*

²*Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), FR-69100 Villeurbanne, France*

En Mai 2021, IBM annonce sa toute première technologie de composants 2 nm. Des nouveaux processeurs encore plus puissants ne vont pas tarder à incorporer cette technologie. Néanmoins, dans la course mondiale et compétitive pour une miniaturisation encore plus poussée, les dimensions des composants électroniques tendront vers les échelles de longueurs de quelques dizaines d'atomes. Ceci entraîne des grands défis pour les techniques de caractérisation et de métrologie, plus particulièrement des propriétés électriques à l'échelle nanométrique. Techniquement parlant, les matériaux diélectriques constituent un élément fondamental dans la fabrication des structures nanoélectroniques et des composants. La connaissance de leurs constantes diélectriques et tangentes d'angle de perte, en particulier à très hautes fréquences, est crucial pour le développement de ces technologies.

Dans cette communication, nous présentons une étude compréhensive sur la métrologie de mesure quantitative de la constante diélectrique de deux matériaux piezo-électriques à intérêt technologique : le titanate de zirconate de plomb (PZT) et le titanate niobate-plomb magnésium plomb (PMN-PT). Les mesures sont réalisées avec un microscope à champ proche micro-onde (SMM), couplé à un analyseur de réseau vectoriel (VNA), permettant la mesure de capacités (0.2 fF et 10 fF) de microstructures obtenus par le dépôt de plots d'or sur la surface des couches diélectriques. La traçabilité des mesures au système international d'unités (SI) est réalisée à l'aide d'un calibrage du VNA par une méthode modifiée de Short Open Load (SOL) reposant sur trois valeurs de capacité connues. Celles-ci sont sélectionnées sur un kit de calibrage disponible commercialement et composé d'un nombre important de micro-condensateurs Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS). Un bilan d'incertitude complet (<10%) est établi sur les valeurs de constante diélectrique mesurée (400 – 800). Les sources d'incertitude les plus importantes sont identifiées incluant la rugosité de surface, l'état poly-cristallin du diélectrique, les mesures dimensionnelles et les capacités parasites. Nous présenterons aussi des modélisations par éléments finis des micro-condensateurs ainsi que la dépendance en fréquence de la constante diélectrique. La méthode de calibrage du VNA sera également discutée en détail.

Sonder les excitons dans les semi-conducteurs 2D avec un STM couplé à un microscope optique

Delphine POMMIER¹, Rémi BRETEL¹, Ricardo J. PEÑA ROMAN², Luis E. PARRA LOPEZ³, Etienne LORCHAT⁴, Elizabeth BOER-DUCHEMIN¹, Gérald DUJARDIN¹, Guillaume SCHULL³, Stéphane BERCIAUD³, **Eric LE MOAL**¹

¹Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

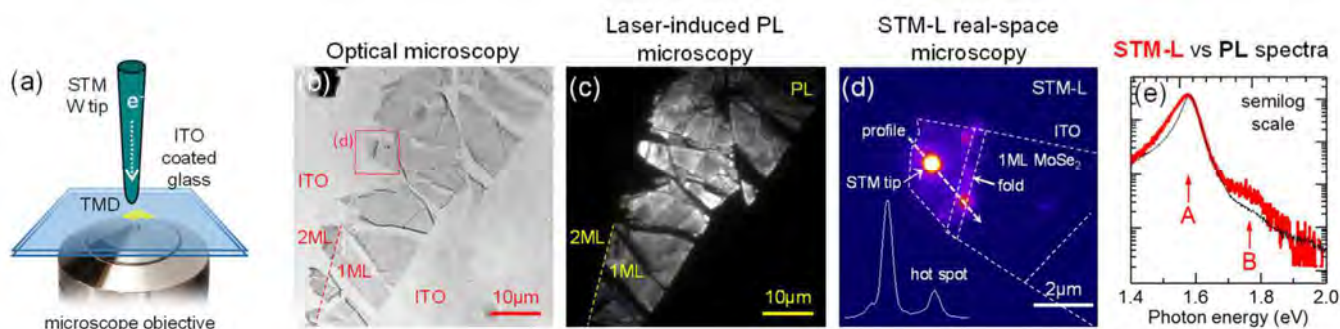
²Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, Brazil

³Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université de Strasbourg, CNRS, 67000 Strasbourg, France

⁴NTT Physics and Informatics Laboratories, NTT Research, Inc., East Palo Alto, CA, USA

Nous présentons l'utilisation d'un microscope à effet tunnel (STM) couplé à un microscope optique comme sonde spectroscopique locale des excitons (paires électron-trou liées par interaction de Coulomb) dans les semi-conducteurs bidimensionnels (2D). L'excitation locale de la luminescence excitonique des semi-conducteurs 2D utilisant le courant tunnel sous la pointe d'un STM a longtemps été recherchée, en particulier pour contrôler électriquement l'émission de photons uniques de défauts atomiques dans ces matériaux [1,2]. Les mécanismes d'excitation et d'émission peuvent impliquer une combinaison de transfert d'énergie et d'injection de porteurs de charge dans les bandes électroniques du semi-conducteur, la création d'excitons et les processus de conversion interne en divers espèces et complexes excitoniques. Nous décrivons la luminescence excitonique induite par STM (STM-L) de monofeuillets de dichalcogénures de métaux de transition (TMD), ici MoSe₂ et WS₂, sur un substrat conducteur transparent [3]. Nous comparons les résultats avec des mesures de photoluminescence pour identifier le mécanisme d'émission. Ainsi, nous démontrons une nouvelle technique pour étudier les propriétés excitoniques et optoélectroniques des semi-conducteurs 2D et leurs hétérostructures à l'échelle nanométrique.

La figure 1 montre le principe de l'expérience et des exemples d'images et spectres pouvant être obtenus. Toutes les expériences sont réalisées à l'air à température ambiante et la lumière émise est collectée en transmission à l'aide d'un objectif de microscope à immersion dans l'huile (voir Fig. 1a).



Références

- [1] Krane, N.; Lotze, C.; Läger, J. M.; Reecht, G.; Franke, K. J. "Electronic Structure and Luminescence of Quasi-Freestanding MoS₂ Nanopatches on Au(111)". *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5163.
- [2] Schuler, B.; Cochrane, K. A.; Kastl, C.; Barnard, E. S.; Wong, E.; Borys, N. J.; Schwartzberg, A. M.; Ogletree, D. F.; Garcia de Abajo, F. J.; Weber-Bargioni, A. "Electrically driven photon emission from individual atomic defects in monolayer WS₂". *Sci. Adv.* **2020**, *6*, 38.
- [3] Pommier, D.; Bretel, R.; Parra López, L. E.; Fabre, F.; Mayne, A.; Boer-Duchemin, E.; Dujardin, G.; Schull, G.; Berciaud, S.; Le Moal, E. "Scanning tunneling microscope-induced excitonic luminescence of a two-dimensional semiconductor." *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *123*, 027402.

Etude et caractérisation à la nanoéchelle des propriétés électriques et mécaniques de nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice de polystyrène

Thomas DE MUIJLDER¹, Michel VOUE², Philippe LECLERE¹

¹ Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie (LPNE)
Institut de Recherche en Sciences et Ingénierie des Matériaux
Université de Mons (UMONS), B 7000 Mons, Belgique.

² Laboratoire de Physique des Matériaux et Optique (LPMO)
Institut de Recherche en Sciences et Ingénierie des Matériaux
Université de Mons (UMONS), B 7000 Mons, Belgique.

Les matériaux nanocomposites composés d'une matrice polymère et de nanocharges inorganiques, appelés nanodiélectriques, sont au centre d'avancées dans la conception de matériaux pour l'électronique. En particulier, ils permettent de nettes améliorations des propriétés électriques (capacitance, concentration du champ électrique, rigidité diélectrique) mais aussi des propriétés mécaniques (résistance à la traction, flexibilité) et ce, pour une large gamme de températures. Ces améliorations sont prometteuses pour la conception de dispositifs de stockage de l'énergie ou de systèmes d'isolation électrique. De plus en plus d'études mettent en évidence le rôle majeur de l'interphase se formant entre la matrice et la charge [1]. En raison de sa dimension nanoscopique, l'étude des propriétés de l'interphase nécessite des outils de caractérisation comme la microscopie à sonde locale (Scanning Probe Microscopy, SPM).

Dans ce travail, nous avons analysé des films minces (quelques centaines de nanomètres) de Poly(styrène), un polymère aux propriétés physiques et chimiques bien connues et couramment utilisé dans ce domaine, contenant une dispersion de nanoparticules d'argent. L'argent est connu pour posséder les plus grandes conductivités électriques et thermiques parmi les métaux ainsi qu'une signature optique très prononcée dans le visible (résonance plasmonique). Dans notre étude, les nanoparticules ont été produites par photoablation laser (Nd-YAG en régime nanoseconde) dans un solvant organique (Toluène ou THF). Il est établi que la photoablation permet de produire des nanoparticules avec une bonne stabilité colloïdale. De plus, l'utilisation d'un solvant organique tel que le toluène mène à la formation d'une coquille carbonée entourant les nanoparticules d'argent [2].

Lors des différentes étapes du processus de fabrication des films, nous avons utilisé des techniques de mesures des propriétés optiques: la réflectométrie pour déterminer l'épaisseur de la matrice polymère, la spectroscopie UV-VIS pour contrôler la répartition des tailles des particules d'argent et enfin, l'ellipsométrie pour caractériser les indices de réfraction complexes des films nanocomposites.

Afin de caractériser nos échantillons à la nanoéchelle, nous avons utilisé différents modes de microscopie à force atomique (AFM) et électrique (EFM). Ainsi, nous avons cartographié les propriétés mécaniques (module de rigidité, adhésion) par *PeakForce Tapping* (PFT) et *Intermodulation AFM* (ImAFM) ainsi que les propriétés électriques (différence de potentiel de contact, capacitance et ses dérivées) par *Intermodulation EFM* (ImEFM).

In fine, nous avons confronté les différents modèles d'interphases [1] avec nos données pour expliquer les différentes propriétés mesurées de nos échantillons.

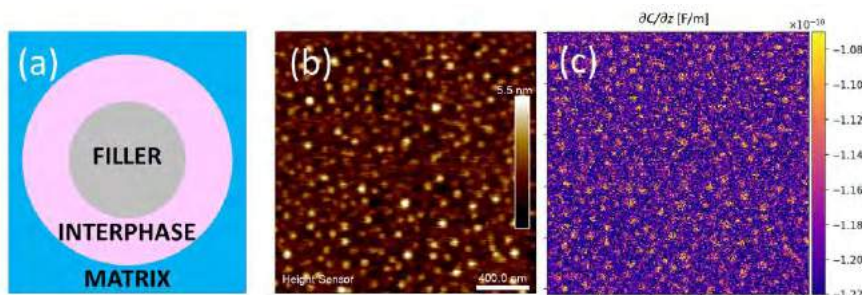


Figure 1 (a) Représentation schématique de l'interphase, (b) Topographie et (c) Gradient de capacitance d'un film mince composé de Polystyrène et de nanoparticules d'argent mesuré par ImEFM.

Références

- [1] Seiler, J.; Kindersberger, J. Insight into the Interphase in Polymer Nanocomposites. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2014**, *21* (2), 537.
- [2] Amendola, V.; Polizzi, S.; Meneghetti, M. Laser Ablation Synthesis of Silver Nanoparticles Embedded in Graphitic Carbon Matrix. *Sci. Adv. Mater.* **2012**, *4* (3), 497.

Optimisation des conditions des mesures AFM pour l'automatisation sur cellules vivantes

Ophélie THOMAS- -CHEMIN ¹, Childéric SEVERAC ², Emmanuelle TREVISIOL ^{3,4}, Etienne, DAGUE ^{1,4}

¹ LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

² RESTORE Research Center, Université de Toulouse, INSERM, CNRS, EFS, ENVT, UPS, Toulouse, France

³ TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse, France

⁴ FR FERMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, INSA, UPS, Toulouse, France

Le paradigme en AFM bio est de mesurer quelques dizaines de cellules et d'en tirer des conclusions fondamentales de biophysique. Pour appliquer ces résultats en biologie ou en médecine, il est indispensable de changer de concept et d'automatiser les mesures pour augmenter les statistiques. Dans ce contexte, il est nécessaire d'évaluer l'influence de la forme des cellules, de la géométrie de l'indenteur, de la vitesse d'indentation et du nombre de mesures par cellule pour maximiser le nombre de cellules mesurées en un temps donné tout en conservant la pertinence biophysique.

Concernant la forme des cellules, nous avons comparé les modules de Young de cellules ensemencées de façon aléatoire avec des cellules ayant la forme d'un motif carré de fibronectine comme le montre la figure 1. Les cellules de forme aléatoire présentent des modules de Young plus dispersés que les cellules qui ont été forcées à prendre la forme d'un carré. L'utilisation de motif permet donc d'augmenter l'homogénéité des résultats obtenus. Afin d'augmenter le débit de mesure, nous avons évalué l'impact de la vitesse d'indentation sur les résultats de mesure mécanique. Le module de Young est plus élevé en augmentant la vitesse. Mais cette tendance est comparable pour les cellules contraintes par des motifs carrés de fibronectine et celles non-contraintes. Une vitesse d'indentation élevée peut donc être appliquée lors de l'automatisation. Comme nous voulons diminuer le nombre de mesures par cellule, nous avons testé l'effet d'un indenteur qui sonde une plus grande surface avec une sonde colloïdale de 5µm de diamètre. Le module de Young est plus petit avec la sonde colloïdale qu'avec la sonde pyramidale, mais la dispersion est également plus petite. Il y a donc un avantage à utiliser une sonde colloïdale dans le processus d'automatisation. D'autre part, nous avons analysé l'influence du nombre de mesures par cellule en comparant 1024, 256, 64 et 16 mesures par cellule. Il n'y a pas de différence significative de la valeur du module de Young entre chaque condition. L'automatisation peut donc être faite avec un nombre réduit de mesures par cellule.

Pour conclure, ce travail d'optimisation ouvre la porte à la mise en place de mesures automatiques sur un grand nombre de cellules, ce qui nous permettra de sonder un grand nombre de cellules en un temps réduit [1, 2].

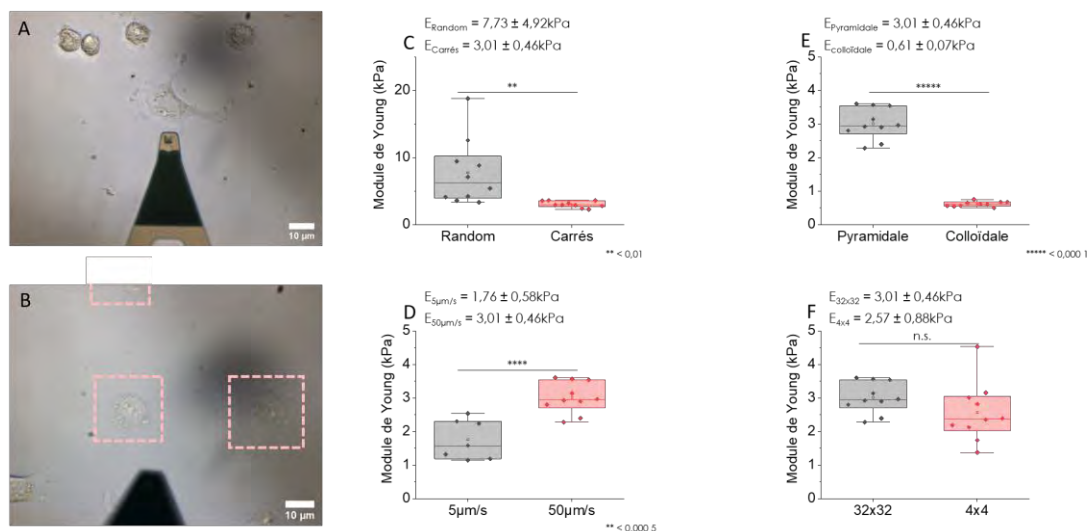


Figure 1 : Influence des paramètres requis pour l'automatisation. Observation d'une cellule ensemencée de manière aléatoire (A) et d'une cellule ayant la forme d'un motif carré (B). Impact de la forme des cellules (C), de la vitesse (D), de la géométrie de l'indenteur (E) et du nombre de mesures par cellule (F) sur le module élastique mesuré sur des populations cellulaires de PC3. Pour 5µm/s, $n_{\text{force curves}} = 7\ 168$. Pour 4x4, $n_{\text{force curves}} = 160$. Sinon, $n_{\text{force curves}} = 10\ 240$.

Références

- [1] Severac, C. ; Proa-Coronado, S. ; Formosa-Dague, C. ; Martinez-Rivas, A. ; Dague, E. *J. Vis. Exp.* **2021**, 170
- [2] Proa-Coronado, S. ; Severac, C. ; Martinez-Rivas, A. ; Dague, E. *Nanoscale Horizons* **2020**, 5, 131-138

Croissance et organisation de monocouches auto-assemblées de (3-triméthoxysilylpropyl) diéthylène-triamine sur silice

Yannick DUFIL^{1,2}, Virginie GADENNE¹, Pascal CARRIERE³, Jean-Michel NUNZI^{1,2}, Lionel PATRONE¹

¹Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IM2NP UMR 7334, Marseille, France, & Yncréa Méditerranée, ISEN Toulon, Maison du Numérique et de l'Innovation, Place G. Pompidou, 83000 Toulon, France

²Dpt. of Chemistry, Queen's University, 99 University Avenue, Kingston, ON K7L 3N6, Canada

³MAPIEM, Université de Toulon, CS 60584 – 83041 Toulon cedex 9, France

Le dépôt de monocouches auto-assemblées (SAM) est une technique pratique, simple, et polyvalente pour construire des structures nanométriques bidimensionnelles ordonnées permettant de fonctionnaliser de grandes surfaces. En particulier, les SAMs à base d'organosilanes sur surfaces d'oxyde sont l'objet de beaucoup d'intérêt [1], étant très stables et robustes en raison des liaisons chimiques siloxanes avec la surface et entre les molécules. De plus, sur silice elles offrent la possibilité de construire des dispositifs moléculaires compatibles avec la technologie silicium. Parmi les organosilanes, le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) est largement utilisé pour immobiliser diverses entités par liaison chimique. Cependant, l'APTMS conduit très souvent à des multicouches désordonnées [2].

Par conséquent, dans ce travail, nous nous sommes intéressés à un amino-organosilane alternatif, susceptible de permettre la préparation de SAMs à terminaisons amines plus ordonnées sur silicium : le (3-triméthoxysilylpropyl) diéthylène-triamine silane (DETAS) (Fig.1a) [3]. Les SAMs de DETAS ont été étudiées pour différentes applications telles que l'immobilisation d'autres espèces organiques [4], le contrôle de la diffusion des métaux évaporés sur la SAM [5], la croissance cellulaire sur des sites spécifiques [6],... Pour de telles applications, il est important que les SAMs de DETAS soient bien organisées. Dans ce sens, cet organosilane porte une chaîne alkyle plus longue qui permet une plus grande flexibilité pour promouvoir l'interaction moléculaire, et comprend également deux fragments NH capables d'introduire des liaisons hydrogènes structurantes entre les molécules voisines dans la SAM.

Nous avons démontré que l'humidité relative joue un rôle clé dans la formation des SAMs de DETAS avec un solvant non polaire comme le toluène, et conduit à des multicouches par dépôt micellaire lorsqu'elle atteint 40% (Fig.1b-d). Nos observations suggèrent que pour obtenir une SAM de DETAS de bonne qualité, une concentration minimale de DETAS de $2.5 \cdot 10^{-2}$ M ainsi qu'un solvant alcoolique à longue chaîne sont nécessaires. La cinétique (par ellipsométrie et angles de contact) montre une adsorption des molécules dès les premiers instants de la formation de la SAM. L'épaisseur reste quasi constante pendant plus de 30 min. avant d'augmenter avec l'organisation de la SAM par liaisons hydrogènes entre les groupements amines primaires (NH_2) et secondaires (NH), ce qui a été mis en évidence par spectroscopie infrarouge. D'autres étapes sont en cours concernant l'immobilisation d'espèces sur la SAM de DETAS.

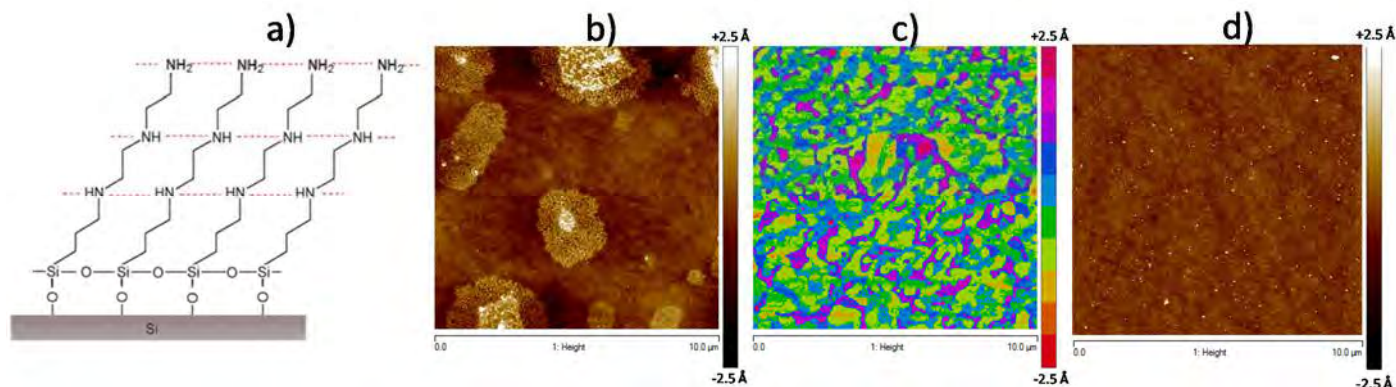


Figure 1 : a) schéma de la SAM de DETAS ; b) et c) : images AFM topographiques ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de SAMs de DETAS obtenues avec une solution dans le toluène à 10^{-2} M, à température ambiante, à HAUTE humidité, mettant en évidence (b) des structures en choux-fleurs au premier stade de croissance, (c) le dépôt de micelles inverses dans un stade ultérieur de la croissance; d) image AFM topographique ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de la SAM de DETAS obtenue avec une solution dans le toluène à 10^{-2} M, à température ambiante, à BASSE humidité, mettant en évidence une surface plane (rugosité RMS de $\sim 2,8 \text{ Å}$).

Remerciements :

Le programme «Nouvelles collaborations» du FFCR-FCRF entre la France et le Canada est remercié pour son soutien financier, et notamment pour le financement de la thèse de Y. Dufil. Le financement du PHC Barrande 2018 (40672RL), de Campus France, des Ministères de l'Europe et des Affaires étrangères (MEAE) et de l'Enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation (MESRI), ainsi que le soutien financier du Ministère de l'éducation, de la jeunesse et des sports, dans le cadre des projets LTC17058 et 8J18FR011, et l'action COST CA15107 MultiComp sont également remerciés. J.-M.N. remercie le CNRS et Aix-Marseille Univ pour le financement de son invitation à l'IM2NP. Les équipements ont été principalement financés par le programme CEE «Objectif 2» (FEDER), le Conseil Général du Var, le Conseil régional PACA, Toulon Provence Méditerranée et l'ISEN-Toulon, qui sont remerciés.

[1] Schreiber F., *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151

[2] Morrill A.R., Duong D.T., Lee S.J., Moskovits M., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 473, 116

[3] Dufil Y., Gadenne V., Carrière P., Nunzi J.M., Patrone L., *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 508, 145210

[4] Gao L., Fang Y., Lu F., Cao M., Ding L., *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 3884

[5] Malki M., Rozenblat-Raz A., Duhin A., Inberg A., Horvitz D., Shacham-Diamand Y., *Surf. Coat. Tech.*, **2014**, 252, 1

[6] Jing G., Perry S.F., Tatic-Lucic S., *Biomed. Microdevices* **2010**, 12, 935

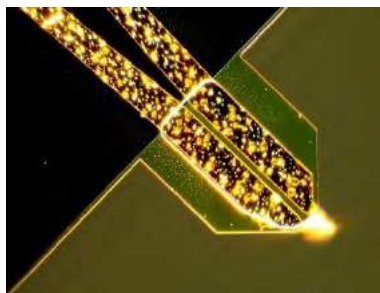
Traceability of thermal conductivity measurements by SThM technique to characterize nanowires

Nolwenn FLEURENCE¹, Alexandra DELVALLEE¹, Sarah DOURI^{1, 2}, Jacques HAMEURY¹, Nicola FELTIN¹

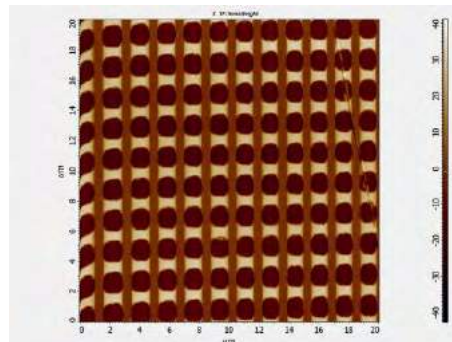
*1 Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), 29 avenue Roger Hennequin, 78197 Trappes Cedex
2 CETHIL UMR5008, CNRS, INSA-Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, F-69621 Villeurbanne*

The development of nanostructured materials offers the opportunity to elaborate new materials with suitable thermophysical properties useful for the field of energy harvesting. For example, energy harvesting systems based on nanowires, such as photovoltaic solar cells or thermoelectric energy nanogenerators, have attracted considerable interest and achieved encouraging efficiency improvement. Unfortunately, due to the specific dimensions of the wires (tens of nanometres), it is challenging to perform traceable thermal properties measurement of these nanostructures. One way to measure the thermal properties at nanoscale is the scanning thermal microscopy (SThM) technique used in its active mode [1]. A probe, equipped with a self-heated electrical resistance, maps the surface of the sample. The variation of the electrical resistance depends on the heat transfers through the probe. These heat transfers are function of the nanocontact between the probe apex and the sample surface but also function of the sample thermal properties.

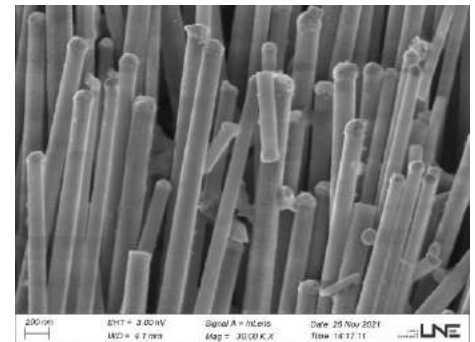
This contribution presents the relevant measurement protocols [2] defined to build an experimental calibration curve, linking the measurand (electrical resistance of the probe) to the thermal conductivity of the sample in test, based on SThM test on a set of bulk samples with known thermal conductivities traceable to the International System of Units (S. I.). First, an uncertainty budget associated to thermal conductivity measurement on flat samples has been established [3]. In a second step, we study the thermal and dimensional response of a thermal probe on nanostructured samples in order to determine the influence of the shape of the nano-contact area between the sample and the apex of the probe.



a



b



c

Figure 1: a) Optical microscope image of the KNT thermal probe with the gold tracks, b) Scan on a dimensional traceable array with a KNT thermal probe, c) SEM image of forest of Si nanowires

Acknowledgement: The 19ENG05 NanoWires project has received funding from the EMPIR programme co-financed by the Participating States and from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme.

Références

- [1] Gomes, S.; et al.; Scanning Thermal Microscopy: A review **2015**, *physica status solidi (a)*, Volume 212, Number 3, 477-494
- [2] Ramiandrisoa, L. et al., "A dark mode in scanning thermal microscopy", *Review of scientific instruments*, **2017**, Volume 88, Number 12, 125115.
- [3] Ramiandrisoa, L., et al., "Uncertainty assessment for measurements performed in the determination of thermal conductivity by scanning thermal microscopy", *Meas. Sci. Technol.*, **2017**, Volume 28, Number 11, 115010.

Electric properties of silver nanowires by multi-probe characterization

Thomas Lerond¹, Yevheniia Chernukha¹, Maxime Berthe¹, François Vaurette¹, Dominique Deresmes¹, Dorina T. Papanastasiou², Daniel Bellet², Laurent Gangloff³, and Thierry Melin¹

¹IEMN, CNRS-8520, University of Lille, Avenue Poincaré, Cité Scientifique, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

²LMGP Phelma - Minatec 3 parvis Louis Néel 38016 Grenoble, France

³Laboratoire de Micro et Nano Physique, THALES RESEARCH & TECHNOLOGY, Campus Polytechnique, 1 avenue Augustin Fresnel, 91767 Palaiseau Cedex, France

Silver nanowires (AgNW) are interesting for many applications, such as sensors, touchscreen, or enhancing Raman spectroscopy for example [1]. In this study we want to characterize their charge sidewalls emission with a 4-point probe coupled with a SEM set-up, which can be used as electrons detectors [2].

Our samples are commercial AgNW which have been chemically synthesized then spray deposited on an oxide layer on Si substrate. Then HfO₂ is deposited as an insulator on the NW, and we de-encapsulate them in order to have an electric contact on their upper side.

Multi-probe measurements are made in a SEM with 4-point probe tool, by using 3 probes (Figure 1.a.). In our purpose we make a contact on the substrate back face, which will be used for electric excitation. A contact on the NW permit us to measure the intensity on the NW during the excitation, and a 3rd probe is placed at a controlled height above the NW to measure the emitted electrons. The SEM permit us to move with high precision on the sample and control that the contacts are good (Figure 1.b.).

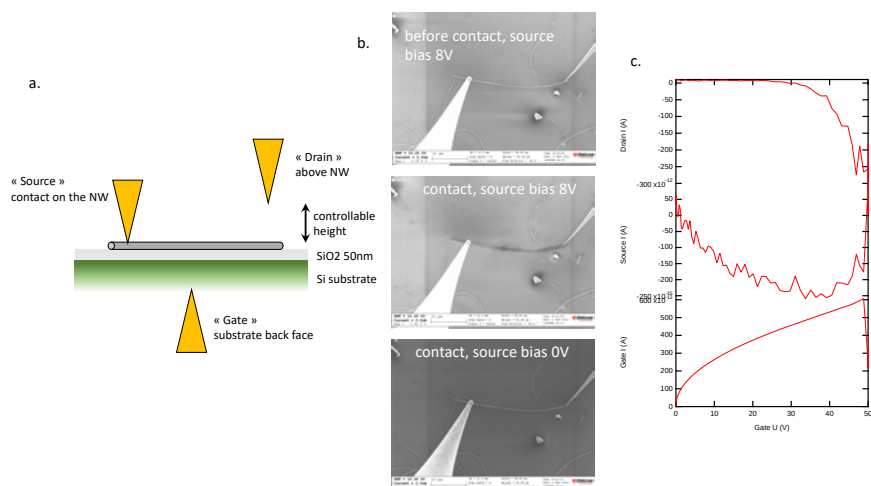


Figure 1: a. Schematics of the AgNW sample with the electric contacts; b. SEM images of the probes before and after measurement; c. Measured results.

We report the results on the Figure 1.c. in order to see if we can measure an intensity above the NW. By analysing these first results we hope to find the way improve our test conditions to obtain electron emission.

This work have been done thanks to the ANR "Panasse".

References

- [1] e. a. Tan, "Silver nanowires with preparations and applications : a review," *journal of materials science : materials in electronics*, pp. 15669-15696, 2020.
- [2] X. Wei, S. Wang, Q. Chen and L. Peng, "Breakdown of Richardson's Law in Electron Emission from Individual Self-Joule-Heated Carbon Nanotubes," *Scientific Reports*, 2014.

Scanning tunneling luminescence spectroscopy of defect-engineered InGaAs QWs exhibiting spin-dependent recombination

Agatha ULIBARRI¹, Mylène SAUTY¹, Natalia ALYABYEVA¹, Yves LASSAILLY¹, Franck FORTUNA², Oleg TERESHCHENKO³, Jacques PERETTI¹, Alistair ROWE¹

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole polytechnique, CNRS, Université Paris Saclay, 91128 Palaiseau, France

²Institut des sciences moléculaires d'Orsay, CNRS, Université Paris-Saclay 91405 Orsay, France

³Institute of Semiconductor Physics, Novosibirsk 636090, Russia

Alloying in semiconductors is widely used to tune bandgaps into a desired wavelength range. Within the III-V family of materials for example, indium can be introduced during GaAs growth to form $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys for applications in the near infrared. During alloying, the group III sites are randomly occupied by either indium or gallium resulting in an intrinsic alloy disorder. This disorder has consequences including the appearance of nanoscale spatial variations in bandgap and the apparent metallurgical stabilization of electronically active point defects. Here we study localized electro-luminescence in defect-engineered $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$ quantum wells that exhibit striking spin-dependent recombination (SDR) [1] using scanning tunneling luminescence microscopy (STLM) [2]. SDR has tentatively been attributed to non-radiative recombination occurring at Ga^{2+} interstitials in these alloys.

The sample is ion implanted using a focused Ga^+ ion beam (30 keV, 1 pA for a dwell time of 50 ns corresponding to a total dose of 10^8 cm^{-2}) which introduces paramagnetic, interstitial Ga^{2+} defects [1] that are thought to stabilize in the ternary alloy disorder. We seek to explore this hypothesis by correlating variations in electro-luminescence intensity and spectrum as the STLM tip is scanned across the sample.

Photo-luminescence (PL) data are shown in Fig. 1(a) where the reduction in PL intensity with increasing dose indicates the formation of Shockley-Read-Hall centers. Moreover, SDR is observed in the implanted regions when using a circularly polarized pump laser, suggesting that these centers are indeed Ga^{2+} interstitials. STLM electro-luminescence shown in Fig. 1(b) and (c) on implanted and non-implanted zones respectively, show stark changes in both the intensity and spectral characteristics arising from the ion implantation. In addition to presenting possible correlations between electro-luminescence intensity and spectrum, we will report on initial endeavors to perform spin-dependent STLM using magnetic tips to inject spin-polarized electrons in an attempt to measure SDR at the nanometer scale.

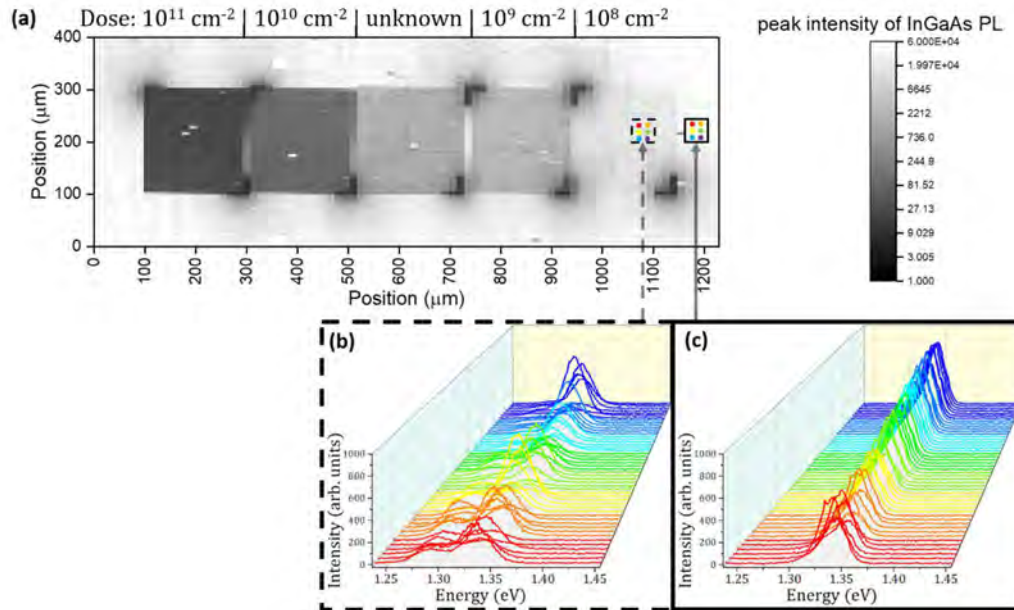


Figure 1: (a) PL map of Ga^+ implanted region and surrounding non-implanted regions of $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$ QW at 300 K. (b) and (c) typical electro-luminescence spectra obtained under tunneling conditions on the implanted (4 V, 20 nA) and non-implanted (5 V, 10 nA) zones respectively at 20 K.

References

- [1] Nguyen, C. T.; Balocchi, A.; Marie, X.; *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 103, 052403.
- [2] Hahn, W.; Lentali, J.-M.; Polovodov, P.; Young, N.; *et. al.*, *J., Phys. Rev. B* **2018**, 98, 045305.

Charge Carrier Mobility in Organic Thin Film Transistors measured from KPFM

Rakesh MITTAPALLI, Nicolas BERCU, Mélanie BROUILLARD, Olivier SIMONETTI, Louis GIRAUDET

Laboratoire de Recherche en Nanosciences EA4682 (LRN), Université de Reims Champagne-Ardenne, France

There is a growing interest in using organic thin film transistors beyond silicon electronics. We present here the quantitative measurements of the threshold voltage and electric field dependences of mobility in organic (DNFTT) thin film transistors (OTFTs). The organic TFTs have parasitic resistances that limit their performance [1]. By far, the current-voltage characterization is the most commonly used method for comparing various technologies. From the measured transfer characteristics an effective carrier mobility can be calculated, as well as other useful parameters such as the threshold voltage and the subthreshold slope [2]. However, since these parameters are deduced from current-voltage measurements, any significant electrode-semiconductor contact resistance will affect the determined values.

For a better understanding of the charge-transport efficiency and performance of organic TFTs, we present an alternative technique allowing to extract the intrinsic mobility of the charge carriers from the KPFM potential profile by Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) [3]. The KPFM near-field technique developed by our laboratory (LRN) is an electrical mode of the atomic force microscope that can be used to perform quantitative measurements of the surface potential of operating OTFT. Based on the KPFM measurements, the carrier mobility can be determined independently of the effects of the contacts. We will present the method to determine the mobilities in the channel from the potential profiles. Compared to previous methods, to overcome the influence of the threshold voltage on the calculation of the accumulated charge in the channel, a differential method is used. This allows to determine both the threshold voltage and the mobility values separately.

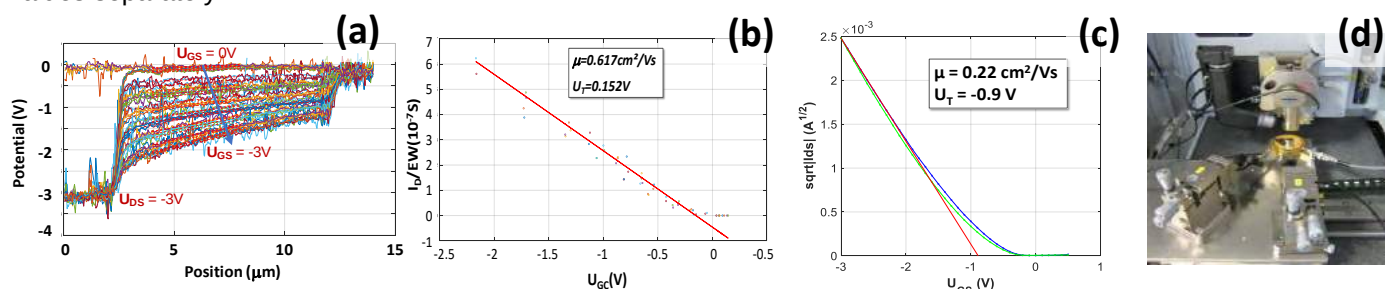


Figure 1: (a) Potential profiles along the channel of an OTFT for different gate voltages and a fixed drain-source voltage of -3V. (b) Carrier mobility and threshold voltage extraction from the KPFM potential profiles. (c) Effective mobility $\mu_{eff}(U_{GS})$ extracted from the $I(V)$ characteristics in saturated regime for an DNFTT TFT. (d) View of the customized KPFM setup allowing KPFM measurements of operating TFTs.

In (Fig 1a), we can see the extraction of the gate channel voltage U_{GC} and the local electric field E from the potential profiles in order to obtain the carrier mobility. We then plot the inverse of the conductance as a function of the voltage U_{GC} (Fig 1b). From this straight line (Fig 1b), we can extract the mobility (from the slope), and the threshold voltage (from the intersection with the X-axis). With this measurement, we were able to extract an intrinsic charge carrier mobility of ($0.62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for DNFTT thin film transistors with bottom drain and source contacts and a threshold voltage of (0.152 V). From $I(V)$ measurements, the effective mobility values were obtained in linear regime ($0.039 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and saturation regime ($0.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The KPFM mobility extraction method has the advantage that it is unaffected by the contact electrodes, in contrast to the $I(V)$ extraction method. Because of contact misbehaviour, the effective mobility derived from $I(V)$ characteristics varies with gate-source voltage and reduced. The intrinsic channel mobility derived from the KPFM measurement is significantly higher than the effective mobility derived from $I(V)$ characteristics. In this contribution, we are presenting an alternative method for carrier mobility extraction in OTFT channel from KPFM measurements allowing us to directly determine the intrinsic carrier mobility in the OTFT channel.

References

- [1] Paterson, A.F et al., *Nat Commun* **9**, 5264 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07424-2>
- [2] Ulrike Kraft et al., *Organic Electronics*, Volume 35,2016, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.04.038>.
- [3] G. De Tournadre et al., *J. Appl. Phys.*, **2016**, vol. 119, 125501.

Automatisation des mesures biomécaniques sur cellules par AFM

Childéric SEVERAC ¹,

Ophélie THOMAS- -CHEMIN ^{2,3}, Emmanuelle TREVISIOL ⁴, Etienne, DAGUE ²

¹ RESTORE Research Center, Université de Toulouse, INSERM, CNRS, EFS, ENVT, Université P. Sabatier, Toulouse, France

² LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

³ Université de Toulouse, France

⁴ TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse, France

La microscopie à force atomique (AFM) s'est avérée être un outil puissant pour effectuer des mesures de force biomécanique sur des cellules vivantes. Cependant, cette technologie demande un temps excessif et ne peut pas être appliquée au domaine médical. En effet, seule une dizaine de cellules est mesurée avec des milliers de courbes de force par cellule. Afin de mesurer des centaines de cellules ou plus, nous avons décidé de changer de paradigme et de mesurer moins de courbes de force, mais sur plus de cellules. Pour cela, la méthode choisie est d'automatiser les mesures AFM sur des cellules préalablement organisées sur des matrices par lithographie douce. Deux stratégies d'automatisation sont présentées :

1) Sur *Candida albicans*, une levure de 2 à 4 μm de diamètre, où l'automatisation utilise à la fois les piezo de la tête de scan et une platine motorisée. Un script exécuté sur un AFM commercial est capable de déplacer automatiquement la pointe sur une seule cellule et à travers différentes cellules pour enregistrer les courbes de force. Les levures sont placées dans un moule en polydiméthylsiloxane (PDMS) ayant des réseaux de micropuits. Dans un champ AFM classique de 100x100 μm^2 , 80 à 100 cellules sont immobilisées. Dans une configuration optimale nous avons pu mesurer une population de 900 cellules de *Candida albicans* natives et traitées par la caspofungine en 4h, faisant apparaître deux sous populations de levures aux phénotypes biomécaniques distincts, observés pour la première fois (ref : 1 et 2).

2) Sur lignées de cellules PC3 (lignée cellulaire d'adénocarcinome prostatique de grade IV dérivée de métastases osseuses) organisées sur un réseau de motifs carré de fibronectine réalisé par micro-contact printing. Les déplacements de la platine sur plusieurs centaines de micromètres ont nécessité l'optimisation des paramètres de mesure : la taille des motifs carrés, la géométrie de l'indenteur, la vitesse d'indentation et le nombre de mesures par cellule pour maximiser le nombre de cellules mesurées.

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de l'analyse des phénotypes biomécaniques des populations de cellules.

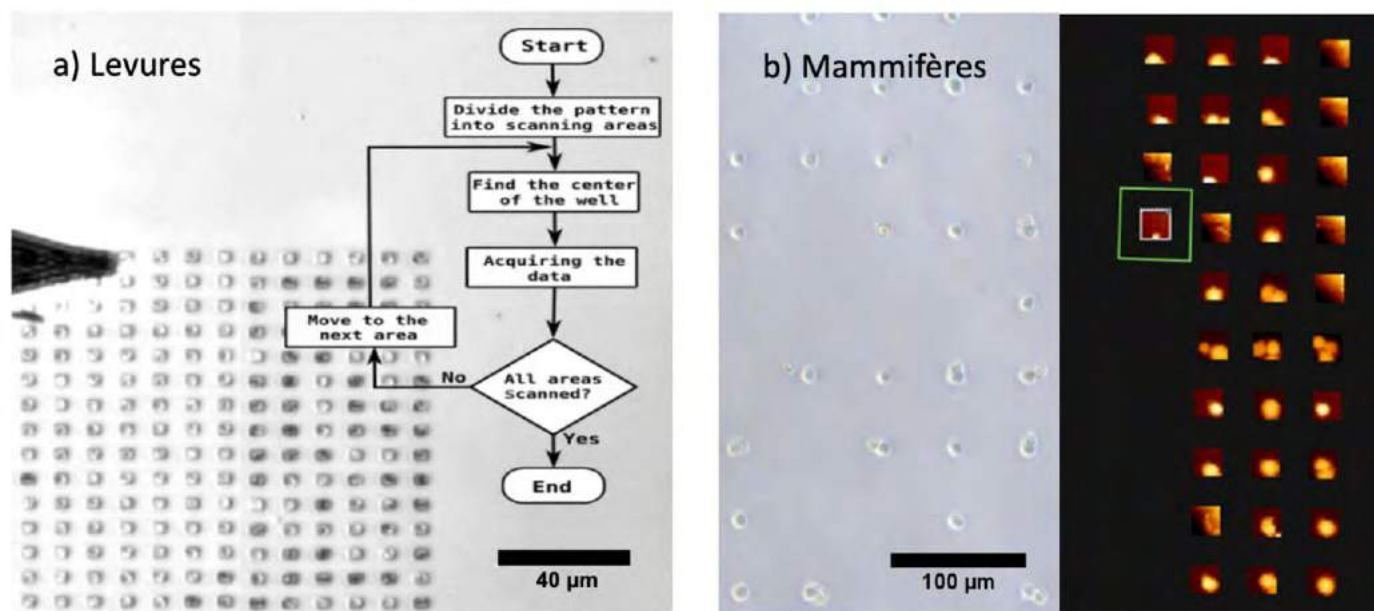


Figure 1 : Automatisation des mesures biomécaniques par AFM : a) sur levure *Candida albicans* organisées en matrice sur des puits en PDMS ; b) sur lignées de cellules PC3 disposées sur des motifs carrés de fibronectine créés par microcontact printing.

Références

- [1] Severac, C. ; Proa-Coronado, S. ; Formosa-Dague, C. ; Martinez-Rivas, A. ; Dague, E. *J. Vis. Exp.* **2021**, 170
- [2] Proa-Coronado, S. ; Severac, C. ; Martinez-Rivas, A. ; Dague, E. *Nanoscale Horizons* **2020**, 5, 131-138

Excitation électrique de plasmons de surface polaritons avec une jonction tunnel intégrée

Delphine POMMIER¹, Cheng Zhang², Yunhe LAI³, Eric LE MOAL⁴, Christophe SAUVAN², Jean-Jacques GREFFET², Jianfang WANG³, **Elizabeth BOER-DUCHEMIN**⁴

¹Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay

²Laboratoire Charles Fabry, Institut d'Optique Graduate School, Université Paris-Saclay

³Department of Physics, Chinese University of Hong Kong

⁴Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Saclay

Comment continuer à réduire la taille de nos appareils électroniques, tout en augmentant dans le même temps la quantité de données traitées ? Une approche pour atteindre cet objectif serait de remplacer les électrons, qui sont les porteurs d'information dans l'électronique, par des *plasmons de surface polaritons* -- et ainsi faire des circuits *plasmoniques*. Les plasmons de surface polaritons (SPP) sont des oscillations collectives des électrons à la surface d'un métal et couplées à la lumière. Pour autant, avant que de tels circuits ne puissent devenir une réalité commerciale, il nous faut concevoir une source de tels « SPP » qui soit de taille nanométrique, intégrée, électrique, et efficace. La source de « SPP » que nous proposons d'utiliser est une jonction tunnel, c'est-à-dire qu'il s'agit de deux électrodes métalliques espacées l'une de l'autre de ~ 1 nm. En particulier, nous considérons la jonction tunnel entre un cube monocristallin sur film d'or, avec une jonction isolante moléculaire entre le cube et le film (voir Figure 1). L'excitation électrique d'une telle jonction tunnel intégrée est réalisée en utilisant la pointe conductrice d'un microscope à effet tunnel (AFM) pour compléter le circuit.

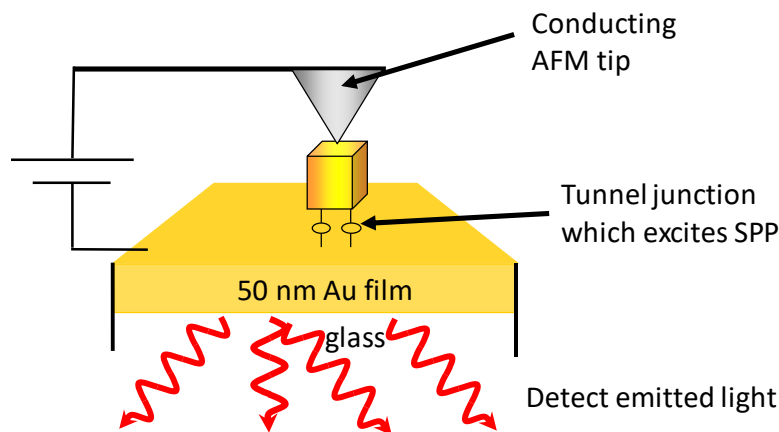


Figure 1 Excitation électrique des plasmons de surface polaritons. Des nano-antennes fabriquées par voie chimique (« bottom-up ») sont étudiées en utilisant la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) pour fermer le circuit électrique.

La lumière émise par les SPP excités est collectée en dessous du substrat transparent et analysée au moyen d'un spectromètre. La Figure 2 montre le spectre d'émission obtenu dans cette configuration expérimentale. Deux pics sont visibles. Grâce aux simulations menées, l'origine de chacun d'entre eux a pu être expliquée : le pic aux plus grandes longueurs d'onde correspond au mode fondamental du gap ; le pic aux plus faibles longueurs d'onde correspond à un mode hybridisé entre le mode d'antenne et un mode de gap de l'ordre supérieur.

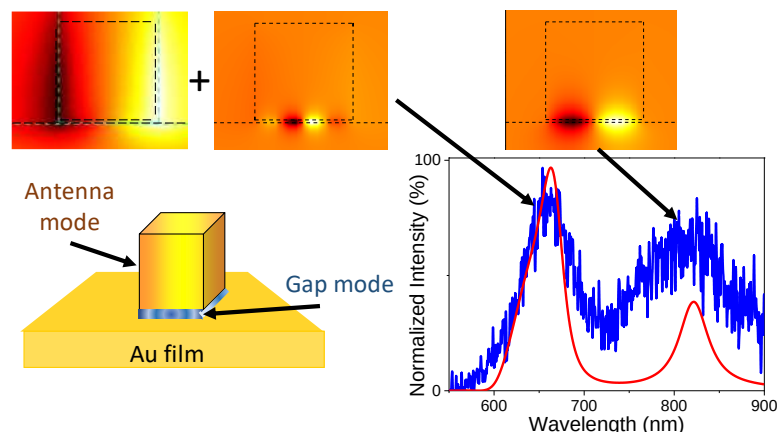


Figure 2 Excitation électrique de plasmons de surface par jonction tunnel intégrée. En bas à gauche : le schéma de l'échantillon. En bas à droite : Spectres expérimental (bleu) et simulé (rouge). En haut : sont représentées les distributions de champ magnétique pour (à gauche) le mode d'antenne, (centre) un mode de gap de l'ordre supérieur et (à droite) le mode de gap fondamental.

Probing photon emission from localized semiconductor surface states using scanning tunnelling electro-luminescence microscopy

Natalia Alyabyeva,¹ Jacques Ding,¹ Mylène Sauty,¹ Agatha Ulibarri,¹ Yves Lassailly,¹ Fabian Cadiz,¹ Jacques Peretti,¹ Brett Johnson,² and Alistair Rowe,¹

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, CNRS, IP Paris, Palaiseau, France

²School of Engineering, RMIT University, Melbourne, VIC 3000, Australia

Since the invention of the scanning tunnelling microscope (STM), light induced by the locally injected current has been used as a spectroscopic nanotool to probe electronic and optical properties of matter down to ultimate scales. Different processes can be at the origin of light emission under the tip of an STM [1-4]. In semiconductors, scanning tunnelling electro-luminescence microscopy (STLM) involves the emission of light from within the sample due to the local injection of minority charge carriers. Its principal asset is the unique possibility to combine the selectivity of luminescence spectroscopy with STM's atomic-scale spatial resolution.

The present work is focused on the technical aspects of STLM which will be discussed via experimental studies of quantum emitters at oxidized SiC surfaces. In our experiments, a variable temperature STM working under ultra-high vacuum (5×10^{-10} mbar) is used. Light emission from (or near) the tunnelling surface is probed in a transmission geometry in constant tunnelling current mode using high numerical aperture collection optics integrated into the UHV sample holder (see Fig. 1(a)). Charge injection and recombination processes followed by light emission are probed simultaneously with topography, allowing for the correlation of emission spectrum variations related to composition fluctuations or crystal defects (see Fig. 1(b)). This STLM technique was shown to provide direct access to optoelectronic processes at the nanoscale [3].

In SiC, an alternating tunnel current results in sub-gap light emission, apparently due to the ability of the STLM to periodically inject both electrons and holes into localized defect states. This opens the possibility to use STLM to control the emission of single photon sources.

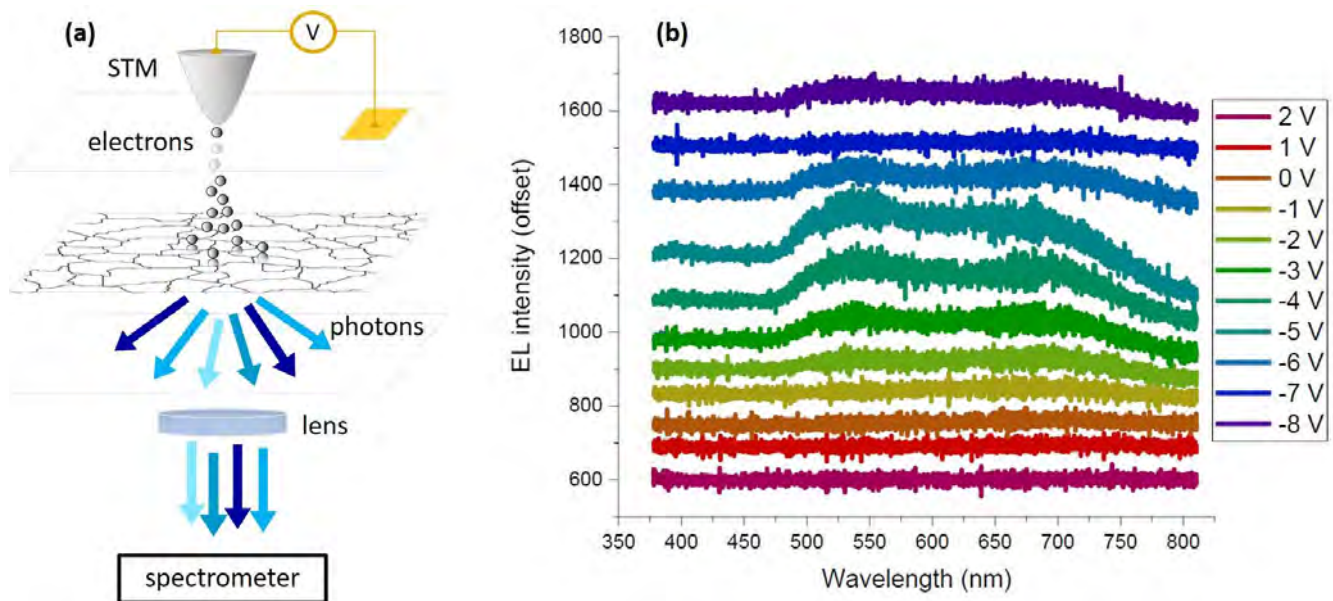


Figure 1: (a) Schematic of the STL experiment showing electron injection from the STM tip and photon emission from the recombination of the injected carriers. (b) An example of room-temperature electroluminescence spectra obtained in STLM on defect-engineered SiC as a function of the applied tip/sample bias. The large emission spectrum, extending from approximately 500 nm out to 800 nm, is associated with the emission of single photons from as-yet unidentified defect states at the SiC surface.

Références

- [1] Verma, P., Chem. Rev. **2017**, 117, 9, 6447–6466
- [2] Wang, Y.; Xiao, J.; Yang, S. et al., Optical Mat. Exp. **2019**, 9, 3, 1136-1149
- [3] Pommier, D.; Bretel, R.; López, L.E.P. et al., PRL **2019**, 123, 027402
- [4] Doppagne, B.; Neuman, T.; Soria-Martinez, R. et al., Nature Nanotechnol. **2020**, 15, 207
- [5] Hahn, W. et al., Phys. Rev. B **2018**, 98, 045305

Spectroscopie d'électro-luminescence sous injection tunnel dans les alliages semi-conducteurs désordonnés à base de nitrures

Mylène SAUTY,¹ Natalia ALYABYEVA,¹ Yves LASSAILLY,¹ Alistair ROWE,¹
Claude WEISBUCH,^{1,2} James S. SPECK,² and Jacques PERETTI¹

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole polytechnique, CNRS, Université Paris Saclay,
91128 Palaiseau Cedex, France

²Materials Department, University of California, Santa Barbara, California 93106, USA»)

A la base de la technologie des semi-conducteurs, l'ingénierie de la bande interdite s'appuie sur l'alliage de différents composés. Dans ces alliages, le positionnement aléatoire des atomes sur le réseau cristallin induit un désordre intrinsèque de composition [1]. La théorie prévoit qu'à ce désordre de composition sont associées des fluctuations du potentiel vu par les porteurs de charge sur des échelles de quelques nanomètres [2]. Ces fluctuations du potentiel induisent des effets de localisation qui doivent fortement influencer sur les propriétés électroniques des matériaux comme la longueur de diffusion, l'efficacité relative des mécanismes de recombinaison radiatifs et non radiatifs, l'énergie des transitions optiques... [3,4] Dans les alliages ternaires de nitrures semi-conducteurs comme l'InGaN, à cause de la très forte variation de l'énergie de bande interdite avec la composition (de 0.7 eV pour InN à 3.4 eV pour GaN), les fluctuations du potentiel induites par le désordre d'alliage seul peuvent atteindre la centaine de meV.

Pour mettre en évidence ces fluctuations de potentiel, nous utilisons la spectroscopie d'électro-luminescence sous injection par microscopie à effet tunnel. Cette technique nous permet de cartographier l'émission de lumière en fonction de la position de la pointe STM, par laquelle se fait l'injection locale d'électrons, et de la corrélée à la topographie de la surface. Les variations spatiales de la forme de raie des spectres sont ensuite analysées. Des fluctuations importantes dans la position en énergie et la forme des spectres émis sont observées. Pour des échantillons de composition moyenne en indium de 15%, qui correspond à une émission dans le bleu, la position en énergie de la raie d'émission varie de plusieurs dizaines de meV sur quelques nm. Pour des concentrations en indium plus élevées, correspondant à une émission dans le vert, les fluctuations observées de la position et de la largeur de spectres sont plus importantes, en accord avec l'augmentation attendue du désordre à plus forte concentration en indium. Ces fluctuations de position et largeur de raie sont caractéristiques des variations de l'énergie de transition des états localisés induits par le désordre d'alliage. De plus, des zones de taille typiquement 100 nm présentant des émissions intenses à des énergies spécifiques sont observées, qui suggèrent l'existence de zones de concentrations préférentielles en indium. L'existence d'effets de « clustering » est largement débattue dans la littérature. Nos résultats montrent que certaines conditions de croissance peuvent induire localement la formation de régions de compositions préférentielles, ce qui donne lieu à des fluctuations de potentiel et de l'énergie d'émission encore plus fortes que celles dues au désordre d'alliage.

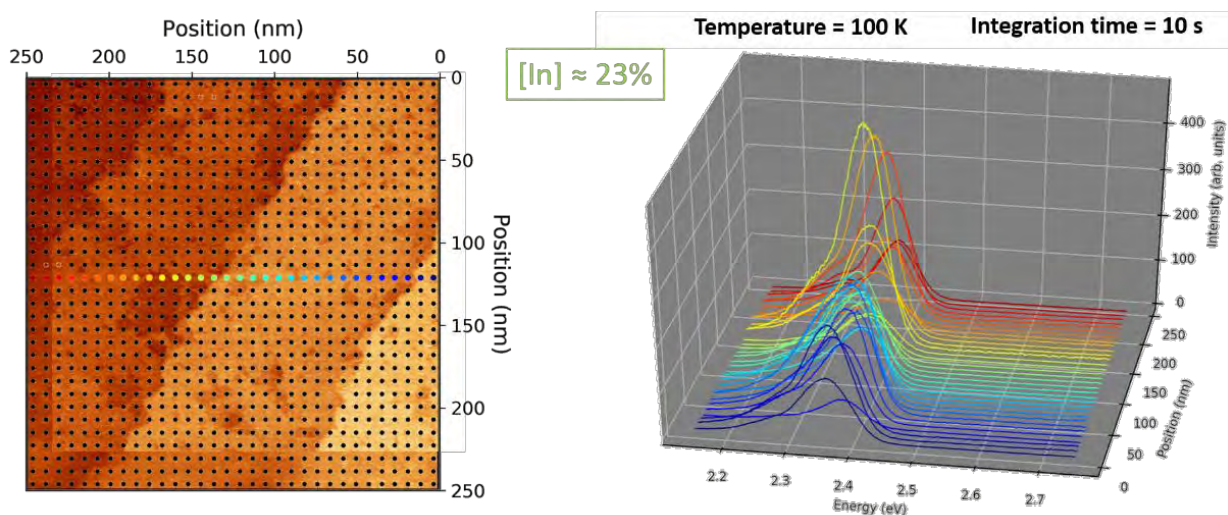


Figure 1 : Cartographie de l'électroluminescence sous injection tunnel dans un puits quantique d'InGaN avec 23% d'indium, corrélée avec la topographie de la surface. La position spatiale des spectres tracés est indiquée sur la surface par les points colorés.

Références

- [1] Yang, T.-J. et al., *Appl. Phys.* **2014**, 116, 113104
- [2] Filoche, M. et al., *Phys. Rev. B* **2017**, 95, 144204.
- [3] Piccardo, M. et al., *Phys. Rev. B* **2017**, 95, 144205.
- [4] Hahn, W. et al., *Phys. Rev. B* **2018**, 98, 045305.
- [5] Tang, F., et al., *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 106, 072104.

Unravelling the growth mechanism of (3,1) graphene nanoribbons on a Cu(111) surface

Elie GEAGEA,^a Judicael JEANNOUTOT,^a Frank PALMINO,^a Alain ROCHEFORT,^b and Frédéric CHERIOUX

^a Université de Franche-Comté, FEMTO-ST, CNRS, 15B Avenue des Montboucons, F-25030 Besancon cedex, France.

^b Polytechnique Montréal, département de génie physique, Montréal (Qué), Canada H3C 3A7.

Over the two past decades, on-surface covalent synthesis of organic nanostructures, has been widely investigated in the aim of fabrication of molecular electronic components and functional nanomaterials, owing to the Scanning Probe Microscopy monitoring which enhanced the synthesis comprehension at the atomic-scale size precision. Graphene nanoribbons (GNRs) are 1D graphene stripes that are widely investigated due to their remarkable electronic properties compared to 2D graphene. Thermally-induced reaction using nonhalogenated 9,9'-bianthryl precursor lead to chiral (3,1)-GNRs, but only on a copper surface. After few controversies, the currently accepted reactional mechanism for the growth of chiral (3,1)-GNRs on a Cu(111) surface suggests first thermal annealing for the generation 2,2'-diradical species through surface-assisted dehydrogenation. Then, the formed radicals stabilize into organo-metallic 1D protopolymer on the surface. [1] Further heating gives the targeted chiral (3,1)-GNR as result of ring-closure driven by a cyclodehydrogenation. Most of the reaction intermediates involved in this mechanism have been observed. Here, we investigate the growth of laterally functionalized (3,1) chiral GNRs by thermal-induced reaction of 10,10' di(aryl)-9,9'-bianthryl on a Cu(111) surface under UHV by scanning tunneling microscopy (STM). We find that the growth of GNRs is not possible when the 10,10' positions of the starting building blocks are substituted by aryl groups. Therefore, we revisit the commonly accepted reaction mechanism accounting for the growth of (3,1) GNR on a Cu(111) surface to explain this phenomenon.[2]

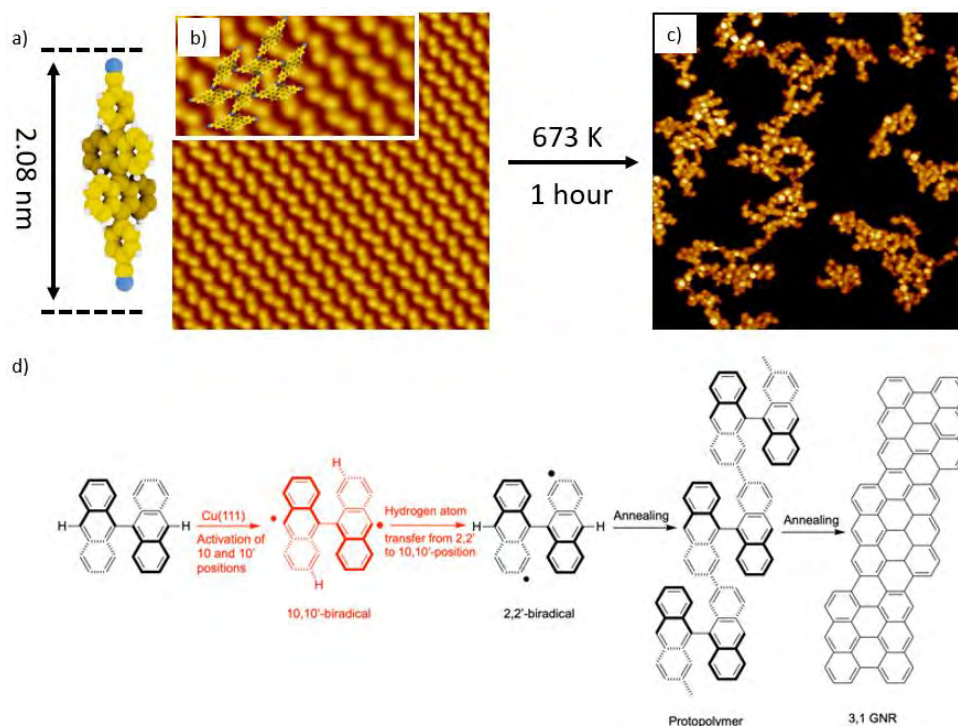


Figure: a) NRG-cyanophenyl precursor, b) the STM image of supramolecular network on Cu(111) ($V=-2.2$ V, $I=10$ pA, $30 \times 30 \text{ nm}^2$) and c) interface after thermal annealing of 1h at 673 K ($V=1.8$ V, $I=10$ pA, $40 \times 40 \text{ nm}^2$). d) Completed reaction mechanism for the growth of (3,1) GNR induced by a two-step annealing of BA molecules on a Cu(111) surface. The formation of 10,10'-biradical (in red), followed by radical transposition, is added as initial step.

References

- [1] Sanchez-Sanchez, C.; Dienel, T.; Deniz, O.; Ruffieux, P.; Berger, R.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R. *ACS Nano* **2016**, *10*, 8006
- [2] Geagea, E.; Jeannoutot, J.; Morgenthaler, L.; Lamare, S.; Palmينو, F.; Rochefort, A.; Chérioux, F. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6043

Caractérisation piézoélectrique locale de films nanocomposites électroactifs de type PVDF/BaTiO₃

Oumayma Mlida^{1,2}, Antonio Da costa¹, Marie-Hélène Chambrier¹, Corinne Binet³, Joël Lyskawa³, Rachel Desfeux¹, Sophie Barrau³, Anthony Ferri¹

¹ Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, Univ. Lille, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-62300 Lens, France

² Park Systems France, 21 Rue Jean Rostand, 91400 Orsay, France

³ Univ. Lille, Sciences et Technologies, CNRS, ENSCL, INRA, UMR 8207, Unité Matériaux Et Transformations (UMET), F-59655, Villeneuve D'Ascq, France

Les matériaux composites de type polymère/céramique à propriétés électromécaniques sont extrêmement prometteurs pour des applications en tant que générateurs d'énergie renouvelable ou capteurs intelligents : ils associent en effet les forts coefficients piézoélectriques des céramiques à la grande flexibilité mécanique de la matrice polymère [1].

Dans cette étude, des films composites composés d'une matrice polymère fluorée de type poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), dans laquelle sont dispersées des nanoparticules piézoélectriques de titanate de baryum (BaTiO₃) ont été fabriqués. Ces particules ont été préalablement fonctionnalisées à l'aide de trois molécules organiques : la dopamine C₈H₁₁NO₂, la dopacide C₉H₁₁NO₄ et la nitrodopamine C₈H₁₀N₂O₄. En effet, la fonctionnalisation permet une bonne compatibilité chimique de la céramique avec la matrice polymère d'une part, tout en assurant une dispersion efficace. Les films composites élaborés, d'épaisseur environ 800 nm, ont été étudiés à l'échelle nanométrique par le mode Tapping (TM) de la microscopie à force atomique (AFM), dans un premier temps, afin de pouvoir caractériser la morphologie de surface particulière du polymère ainsi que de mettre en évidence les éventuelles particules inorganiques visibles en surface (figure 1a). Ensuite, le mode piézoélectrique de l'AFM en mode suivi de fréquence de résonance au contact (DFRT-PFM) a été mis à profit pour évaluer les propriétés électroactives des films nanocomposites. Dans ce cadre, les réponses électromécaniques locales de la matrice polymère ainsi que celles des nanoparticules ont pu être mesurées et discutées en fonction de la nature de la fonctionnalisation employée (figure1b).

Ce travail de qualification à la nano-échelle des propriétés électriques de nanocomposites électroactifs est devenu aujourd'hui essentiel en vue de l'optimisation des propriétés fonctionnels de tels systèmes piézoélectriques hybrides [2].

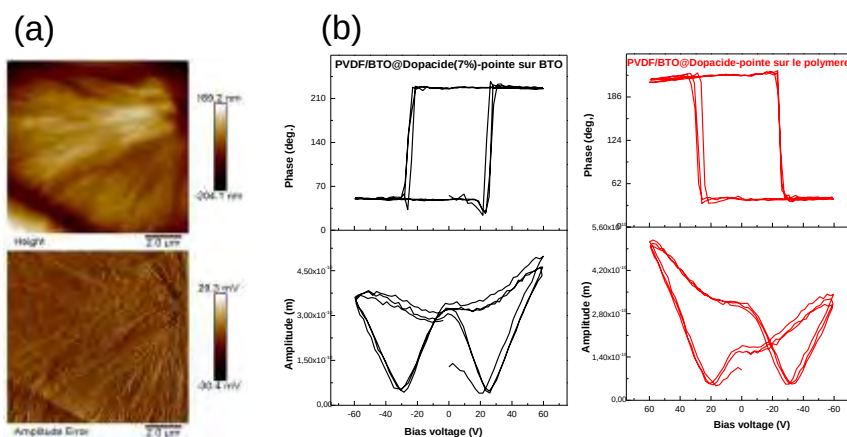


Figure 1 : (a) Morphologie de surface en mode TM-AFM et (b) cycles PFM mesurés à la surface du nanocomposite PVDF/BaTiO₃@dopacide

Références

- [1] D. Dhakras *et al.*, Advanced Materials Interfaces 3 (2016) 1600492
- [2] A. Ferri *et al.*, Composites Science and Technology 186 (2020) 107914

Single Molecule Junctions from Metal-complex molecules: Long range charge transport, stability and I/V characteristics

Xilei Yao,^a Maxime Vonesch,^b Frédéric Lafalet,^a Jean Weiss,^b **Xiaonan Sun,**^{a*} and Jean-Christophe Lacroix^{a*}

^a Université de Paris, ITODYS, CNRS-UMR 7086, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France.

Email:sun.xiaonan@u-paris.fr, lacroix@u-paris.fr

^b Institut de Chimie, CNRS-UMR 7177, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Abstract:

The research of single molecule junction (SMJ) aims to miniaturize the molecular electronics in size and to optimize the charge transports in efficiency. A SMJ is formed when a single molecule is connected between two conducting electrodes. Two kinds of organometallic complexes SMJs have been studied. In the SMJs, ultrathin layers of oligomers are deposited on an ultraflat gold bottom electrode and are contacted by an STM tip used in various modes (STM-break junction or I(t) mode).

The first systems are based on Au-[metal-(tpy)₂]_n-Au ($n = 1-4$). Highly efficient long range transport is observed from Au-[Co(tpy)₂]_n-Au SMJs where the conductance ($\sim 10^{-3} G_0$) shows very weak length dependence. An extremely low attenuation factor ($\beta \sim 0.19 \text{ nm}^{-1}$) is obtained and that resonant charge transport is the main transport mechanism. By varying the SMJ metal center from Co to Ru, the conductance decreases by 1 order of magnitude. In Au-[Ru(tpy)₂]_n-Au and Au-[Ru(bpy)₃]_n-Au SMJs, a charge transport transition from direct tunneling to hopping is evidenced from the length-dependent β -plot in the right figure⁽¹⁾. Three different transports mechanisms are observed with molecular signature.

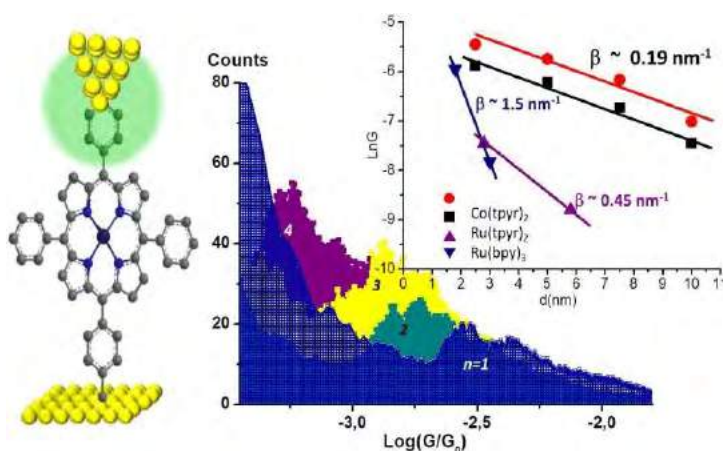


Figure 1: Scheme of a Co-Porphyrine SMJ. The conductivity with a length dependence is measured where different transport mechanisms are discovered.

In a second system, Au-[metal-porphyrine]_n-Au SMJ is studied on both their transport properties and their stability by recording the SMJ life time, namely the $G(t)$ measurements. Au-[NH₂-CoTPP]_n-Au SMJs show random telegraph $G(t)$ signals first then stabilize with a surprisingly long lifetime around 10s.⁽²⁾ By adding an extra NH₂ anchoring group, Au-[NH₂-CoTPP-NH₂]_n-Au SMJs are recorded to stabilize with a life time as long as 1 min. Thanks to the high stability, intensive I(V) measurements at a single molecule level are easily feasible. The I/V characteristic from different SMJs indicates that, the applied bias voltage decreases the attenuation factor and drives the device toward resonant tunneling.⁽³⁾

We have therefore obtained SMJs with unprecedented stability and studied their transport properties using three complementary characterizations: the STM-bj $G(d)$ histogram, the stability from $G(t)$ and the voltage dependent conductance $G(V)$ measurements. Unprecedented stability is likely due to a combined contribution: the diazonium grafting covalently immobilizes molecules and impedes SMJ movements; the anchoring groups optimize the top molecule-tip contact.

Références

- [1] X. Yao, X. Sun*, F. Lafalet, J. C. Lacroix*, *Nano Lett.* **2020**, 20, 9, 6899–6907.
- [2] X. Yao, M. Vonesch, M. Combes, J. Weiss, X. Sun*, J. C. Lacroix*, *Nano Lett.* **2021**, 21, 15, 6540–6548.
- [3] X. Yao, M. Vonesch, J. Weiss, X. Sun*, J. C. Lacroix*, *to be submitted*.

Imagerie du graphène twisté via PFM et s-SNOM: moirés, parois de domaines et solitons

Pauline de Crombrughe¹, Cristiane Nascimento Santos², Yuanzhuo Hong³, Sambit Mohapatra³, K. Watanabe⁴, T. Taniguchi⁴, Jean-Francois Lampin², Rebeca Ribeiro³, Bernard Nysten⁵, Benoît Hackens¹

¹ IMCN/NAPS, Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique

² IEMN, CNRS UMR 8520, Université de Lille, Avenue Poincaré F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

³ Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, Palaiseau, France

⁴ National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japon

⁵ IMCN/BSMA, Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique

Les hétérostructures à base de graphène « twisté » sont aujourd'hui des plateformes incontournables pour observer des propriétés électroniques inédites. Ces propriétés sont connues pour émerger dans les structures « superpériodiques » de moiré qui apparaissent lorsqu'une rotation angulaire (ou « twist ») est présente entre deux couches empilées de cristaux bidimensionnels, mais la nature précise des mécanismes physiques à l'origine de certains phénomènes (supraconductivité non-conventionnelle, etc.) est encore le sujet de débats dans la communauté scientifique. Dans ce cadre, le développement de techniques permettant de caractériser avec précision la structure locale de ces super-réseaux est essentiel pour répondre aux nombreuses questions subsistantes à ce sujet.

En présence d'un faible angle de rotation, les réseaux de moiré se relaxent en formant des domaines aux empilements atomiques homogènes, séparés par des parois de domaines, qui jouent un rôle prépondérant dans les phénomènes observés. Par ailleurs d'autres parois de domaines peuvent être observées, des solitons, analogues à des dislocations dans le cristal [1-3]. Des canaux de bord protégés topologiquement dans le régime Hall quantique de vallée ont été observés au bord de ce type de parois de domaines dans du graphène en bicouche. [1].

Dans cette étude, nous avons caractérisé les réseaux de parois de domaines dans des empilements de doubles bicouches de graphène présentant un très faible angle de désorientation, par microscopie à force piézoélectrique (PFM, « Piezoresponse Force Microscopy »), et par microscopie optique en champ proche (s-SNOM, « scattering-type Scanning Near Field Optical Microscopy ») dans la gamme infrarouge moyen (9 μm - 10.6 μm). Ces deux techniques permettent d'obtenir des informations complémentaires. L'imagerie PFM (Fig. 1a) révèle surtout un contraste lié aux parois de domaines, via les effets flexoélectriques, les tensions des liaisons et altérations d'orbitales atomiques. L'imagerie SNOM renseigne sur les changements de conductivité optique locale au sein des domaines (correspondant à différents empilements locaux) et à la génération de plasmons lancés par la pointe et réfléchis aux parois. Nous observons également des solitons qui peuvent être manipulés (déplacés, supprimés) via l'action de la pointe.

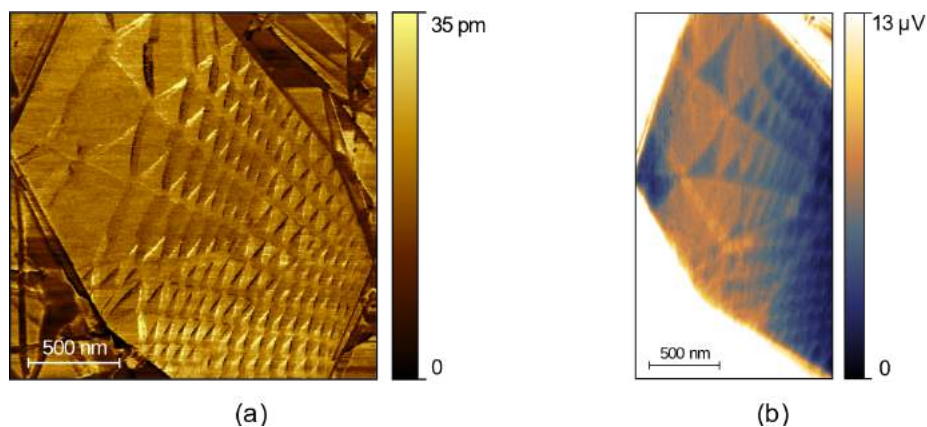


Figure 1 : Imagerie d'un moiré de double bicouche de graphène twisté (a) en microscopie PFM, et (b) en s-SNOM (signal démodulé à la 4eme harmonique de la fréquence de résonance de levier, illumination à 10.6 μm).

Références

- [1] Ju, L. *et al.* *Nature* **2015**, 520, 650
- [2] Jiang, L. *et al.*, *Nature Materials* **2016**, 15, 840
- [3] Jiang, L. *et al.*, *Nature Nanotechnology* **2018**, 13, 204

Charge carriers dynamics in LT-GaAs/GaAs junction

Yevheniia CHERNUKHA, Maxime BERTHE, Bruno GRANDIDIER, Pascale DIENER

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, UMR 8520, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

We investigated carrier recombination dynamics in a low-temperature-grown GaAs (LT-GaAs)/GaAs junction by the OptoPulSTM technique [1]. It allows to measure the electron-hole recombination time by combining high spatial accuracy inherited from the STM technique and the femtosecond time resolution of an optical pump-probe experiment.

The experiments were performed with a multiple scanning tunneling microscope, which enables the precise positioning of STM tips at the surface of the samples. STM tips were put in electrical contact with the sample at different positions across the LT-GaAs layer and the n-type doped GaAs substrate (Fig.1 (a)). The sample surface was illuminated with a sequence of paired laser pulses with a delay time t_d and averaged tunneling current ΔI was measured as a function of t_d (Fig.1 (b)). The decay time was investigated as a function of the tip distance, the bias, and the illuminated area with respect to the tip position. Depending on the tip arrangement and the focus of the light, we could obtain two decay components t_1 and t_2 that represent the recombination time of the photoexcited charge carriers in LT-GaAs and GaAs respectively, as shown in Fig. 1(b).

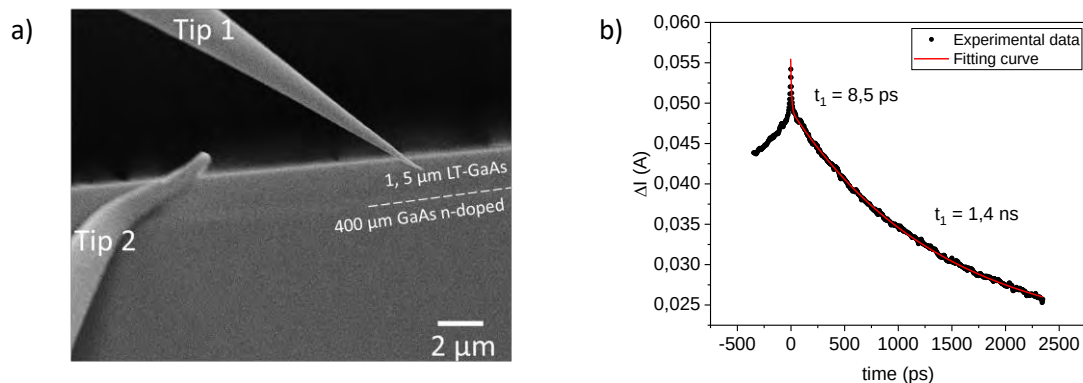


Figure 1: a) SEM image of LT-GaAs/GaAs sample with two STM tips in contact; b) Measured averaged tunneling current under illumination. The red curve is a fit with two recombination times t_1 and t_2 .

Références :

- [1] Terada, Y., Yoshida, S., Takeuchi, O. et al. Nature Photon 4, 869–874 (2010)

Étude du comportement piézoélectrique local de nanocomposites étirés de PVDF/BaTiO₃

Anthony Ferri,¹ Sophie Barrau,² Rudy Bourez,¹ Antonio Da Costa,¹ Marie-Hélène Chambrier,¹ Adeline Marin,² Juliette Defebvin,² Jean-Marc Lefebvre,² Rachel Desfeux¹

¹ Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-62300 Lens, France

² Université Lille, Sciences et Technologies, CNRS, Unité Matériaux Et Transformations (UMET), F-59000 Lille, France

* anthony.ferri@univ-artois.fr

Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) est un polymère semi-cristallin possédant des propriétés piézo-, pyro- et ferroélectriques uniques permettant son développement en tant qu'actionneur, capteur ou générateur d'énergie. Par ailleurs, l'ajout de charges au sein de ce type de polymère est une voie intéressante pour exacerber les propriétés [1].

C'est dans ce cadre que nous nous sommes intéressés à l'étude locale des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques de matériaux composites électroactifs à base polymère. Nous avons particulièrement considéré des films constitués d'une matrice de PVDF dans laquelle des nanoparticules de BaTiO₃ fonctionnalisées ont été dispersées. Ces films ont tout d'abord subi une étape d'étirage uni-axial afin de favoriser la phase cristalline polaire β de la matrice PVDF, comme l'ont confirmé la spectroscopie infrarouge et l'analyse par le mode piézoélectrique (PFM) de l'AFM. La fragmentation de la structure cristalline initiale du polymère au cours de l'étirage, comme l'a montré la présence de blocs cristallins nanométriques, n'a pas endommagé le film composite, cela grâce à la forte cohésion interfaciale entre les particules céramiques et la matrice polymère apportée par la fonctionnalisation des particules de BaTiO₃ par la nitrodopamine. En balayant la surface du composite à l'aide du mode PFM, des régions hautement piézo-actives ont été mises en évidence puis attribuées aux nanoparticules de BaTiO₃, ces dernières n'ayant pas pu être préalablement identifiées sur les images de topographie AFM. La manipulation des états de polarisation ferroélectrique dans les grains individuels de BaTiO₃ dispersés dans la matrice PVDF a également été réalisée avec succès (figure 1), confirmée par la déformation électromécanique locale détectée simultanément. Par ailleurs, le basculement réversible de la polarisation hors-du-plan et spatialement confiné dans les nanoparticules a été mis en évidence [2].

En conclusion, l'aptitude du mode PFM à d'une part visualiser directement les nanocharges piézoélectriques individuelles dispersées dans une matrice polymère et d'autre part à contrôler leurs états de polarisation ferroélectrique est démontrée, mettant ainsi en évidence le fort potentiel de la technique PFM pour la caractérisation avancée des nanocomposites électroactifs.

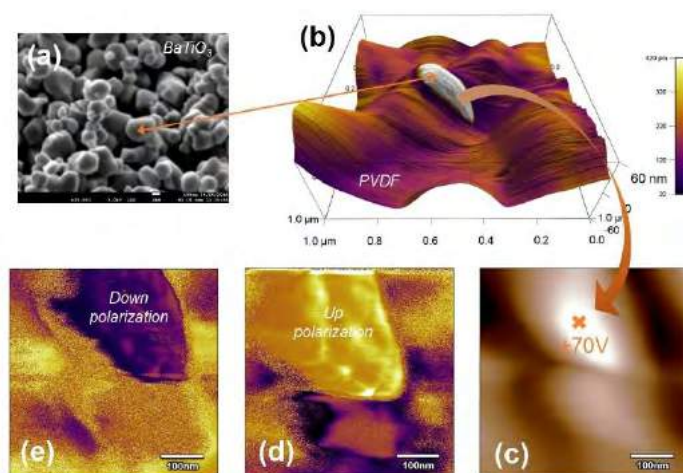


Figure 1 : (a) Image MEB des nanoparticules de BaTiO₃. (b) Contrastes de l'activité piézoélectrique superposés à la topographie AFM 3D. (c) Image de la morphologie AFM 2D, (d) image PFM en phase sans manipulation puis (e) après l'application d'un pulse de tension de -70 V.

[1] S. Barrau, A. Ferri, A. Da Costa, J. Defebvin, S. Leroy, R. Desfeux, J.-M. Lefebvre, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 13092-13099

[2] A. Ferri, S. Barrau, R. Bourez, A. Da Costa, M.-H. Chambrier, A. Marin, J. Defebvin, J.-M. Lefebvre, R. Desfeux. *Composites Science and Technology* **2020**, 186, 107914

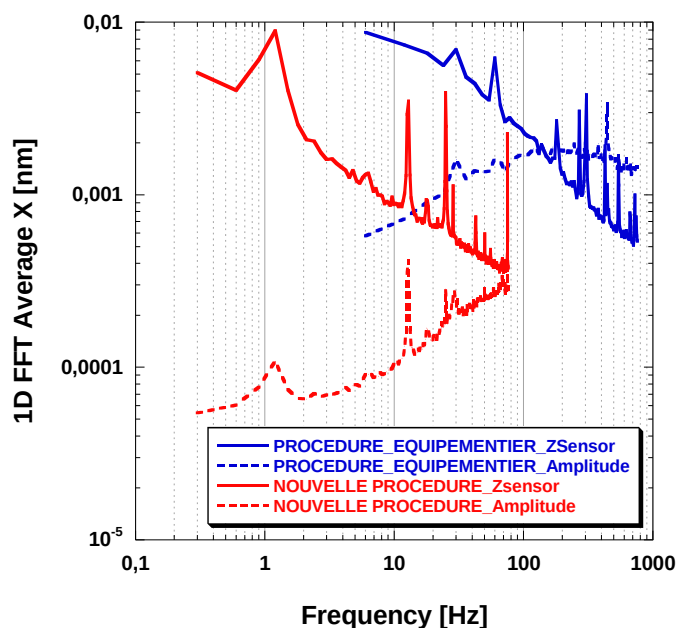
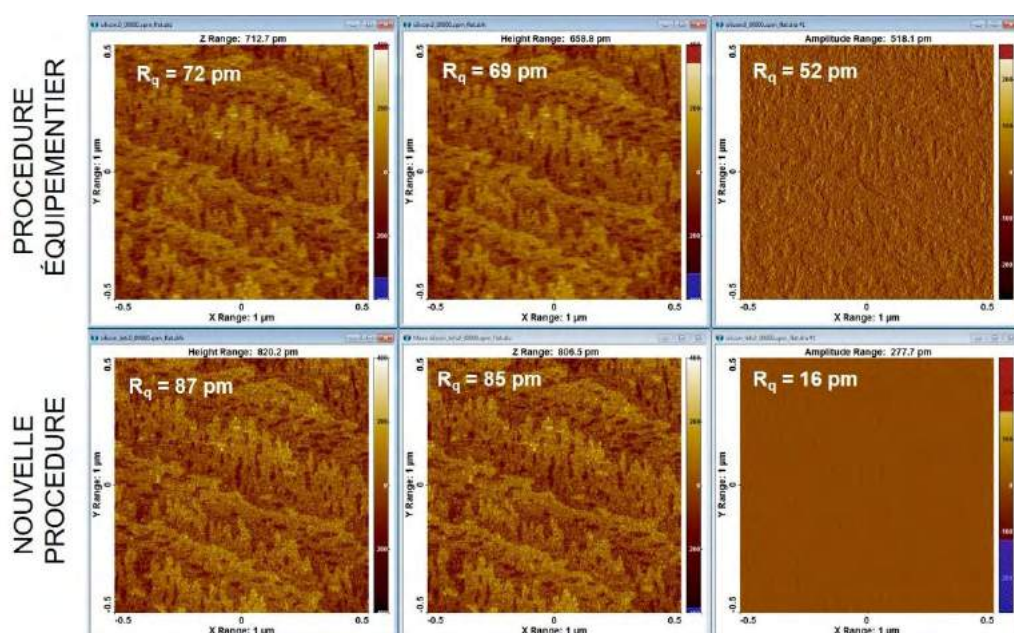
Procédures de mesure du « bruit » d'un AFM : un retour d'expérience.

Denis MARIOLLE¹, Christophe LECOUEY¹, Rémi COQUAND¹, Nicolas CHEVALIER¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000 Grenoble

Parmi les tests systématiques pour qualifier les performances d'un AFM, la mesure de « bruit » est souvent mise en avant par les fabricants d'équipement. Malheureusement, les conditions d'acquisition ne sont pas toujours connues ou, quand elles le sont, elles ne correspondent pas à un fonctionnement nominal de l'équipement, notamment en terme de vitesse de balayage et de réglages de la boucle d'asservissement.

Dans ce travail, nous présentons un protocole expérimental complet pour comparer les performances de plusieurs équipements dans différents environnements de mesure (laboratoire, salle blanche). Cette procédure utilise notamment un échantillon réalisé au Laboratoire – Si (001) reconstruit 2*1 et passivé par hydrogène – pour optimiser les conditions optimales d'acquisition (vitesse de balayage, type de pointe, amplitude d'oscillation, mode d'acquisition) avant chaque test de mesures du « bruit ». L'analyse des résultats est basée sur une mesure statistique, du type rugosité RMS, ainsi que l'analyse fréquentielle des données acquises.



Analyse FFT d'un test de mesure de « bruit » en comparant la procédure de l'équipementier (balayage rapide, sous-asservissement) et la procédure optimisée respectant le temps d'établissement du régime stationnaire des oscillations en mode AM-AFM.

Surface sensitive photothermal AFM-IR – Probing nanoscale chemistry at the surfaces

Miriam Unger¹, Anirban Roy¹, Qichi Hu¹ and Alexandre Dazzi²

¹Bruker Nano Surfaces & Metrology

²University Paris-Saclay, Orsay, France

One method of nanoscale infrared spectroscopy and imaging, atomic force microscope based infrared spectroscopy (AFM-IR) directly detects IR radiation absorbed by the sample using the AFM probe tip to sense thermal expansion. This thermal expansion depends primarily on the absorption coefficient of the sample and is largely independent of other optical properties of the AFM tip and the sample.

Over the last years, we have developed two major improvements in the photothermal AFM-IR technique and introduced (1) resonance enhanced version of AFM-IR and (2) Tapping photothermal-based AFM-IR spectroscopy and imaging. Recently, building on our knowledge in photothermal AFM-IR, we have invented the surface sensitive AFM-IR mode. This mode allows to chemically analyze sample surfaces with a high degree of surface sensitivity by measuring IR spectra and/or images of the top of the sample surfaces.

This presentation will describe the underlying technology of the new surface sensitive AFM-IR mode. Additionally, we will discuss the differences between traditional resonance enhanced AFM-IR vs surface sensitive AFM-IR and will also highlight numerous applications.

Fabrication par AFM de nano-jonctions tunnel ferroélectriques au sein de couches minces de PVDF

Kevin DALLA FRANCESCA ^[1], Antonio DA COSTA ^[1], Anthony FERRI ^[1], Luc MAËS ^[1], Abir NACHAWATY ^[2], Liufang CHEN ^[2], Walaa JAHJAH ^[3], Jean-Christophe LE BRETON ^[3], Mairbek CHSHIEV ^[4], Philippe SCHIEFFER ^[3], Yuan LU ^[2], Rachel DESFEUX ^[1]

¹ Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, Univ. Lille, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-62300 Lens, France

² Univ. Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, UMR 7198, Campus ARTEM, 2 Allée André Guinier, 54011 Nancy, France

³ Univ. Rennes, CNRS, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, Beaulieu, 263 avenue du General Leclerc, 35042 Rennes, France

⁴ Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble INP, INAC-Spintec, 38000 Grenoble, France

Dans le cadre du projet FEOrgSpin (Ferroelectric control of organic/ferromagnetic spinterface) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), l'un des objectifs est de contrôler l'interface hybride ferroélectrique organique/métal ferromagnétique, connue sous le nom de "spinterface", pour le développement de futurs dispositifs de stockage de données avancés basés sur l'électronique de spin. Par exemple, la polarisation de spin de la spinterface au niveau de Fermi peut être différente ou même de signe opposé à celle de l'électrode ferromagnétique adjacente, annihilant les propriétés de spin du dispositif.

Récemment, nous avons démontré la possibilité de moduler la polarisation de spin à l'interface poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)/Co en changeant la direction de la polarisation ferroélectrique dans le matériau PVDF [1]. Nous avons obtenu des résultats importants concernant la morphologie de la surface, les propriétés de conduction ainsi que le comportement piézo/ferroélectrique de ces couches barrières ferroélectriques organiques en utilisant différentes techniques/outils de microscopie à force atomique (AFM), comme la microscopie à force piézoélectrique, pour l'investigation à l'échelle nanométrique. Maintenant, afin d'optimiser les paramètres du transfert de spin, il devient nécessaire de développer des jonctions tunnel organiques de taille nanométrique pour améliorer les effets de l'électrorésistance (TER) et de la magnétorésistance (TMR) [2]. La solution choisie consiste à développer des nano-jonctions tunnel par indentation en utilisant des sondes conductrices-AFM (CT-AFM) [3]. Ici, le contrôle de rétroaction du processus est opéré par la mesure du courant pendant l'indentation et permet un contrôle nanométrique de l'épaisseur de la jonction. Les premiers travaux liés à l'indentation nanométrique contrôlée de ces couches seront montrés ainsi que l'analyse des régimes de courant associés (Fig. 1).

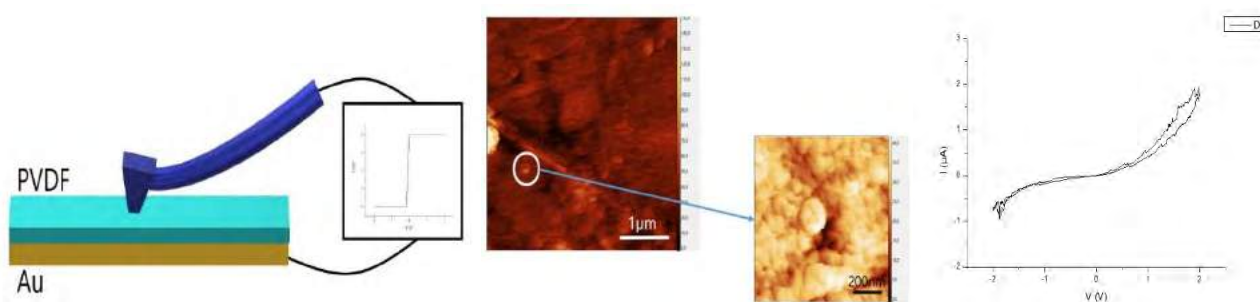


Figure 1 : (gauche) Représentation schématique de l'étape de nano-indentation via la technique CT-AFM. (centre) Image AFM de l'indentation réalisée. (droite) Évolution des propriétés électriques de la nano-jonctions en cours d'indentation.

[1] S. H. Liang *et al.*, *Adv. Mater.* **28** (2016)

[2] B.B. Tian *et al.*, *Nat. Commun.* **7** (2016).

[3] K. Bouzehouane *et al.*, *Nano Lett.* **3** (2003).

Large negative differential resistance in self-assembled monolayers-based molecular junctions

Imen HNID^a, David GUÉRIN^a, Ali YASSIN^b, Lionel SANGUINET^b, Philippe BLANCHARD^b, Stéphane LENFANT^a and Dominique VUILLAUME^a

^a Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS, Univ. Lille, Av. Poincaré, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France.

^b Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers, MOLTECH-Anjou, CNRS, Univ. Angers, F-49045 Angers, France.

We study the electron transport properties of three molecules that consist of two conjugated parts that are coupled through a non-conjugated linker. Due to this non-conjugated linker, each molecule can be seen as two weakly coupled sites in series (Fig. 1A). In such systems, a resonant transport occurs only when the energy of the two sites are aligned leading to a negative differential resistance (NDR) behavior as reported at the single molecule level by MCBJ measurements [1]. However, this NDR feature was not detected for a macroscopic molecular junction of the same molecules (self-assembled monolayer (SAM) connected by eGain electrode) [2].

Three molecules that differ by the spacer (phenyl vs. thiophene) and the anchor group (thiol vs. cyanide) – Fig. 1A were synthesized and SAMs were formed on very flat template-stripped gold electrodes (RMS<0.5nm). The SAMs were fully characterized using spectrometry ellipsometry, XPS, and AFM showing the formation of dense and well organized SAMs on gold surface. Solid-state molecular junctions (MJs), in which a C-AFM (Conducting-Atomic Force Microscopy) tip in Pt/Ir is used as the top electrode with an applied force of ca. 6 nN, were formed. The electronic properties of the resulting MJs were investigated and will be presented for the three molecules. NDR behaviors, in which an increase in the voltage across the junction terminals results in a decrease in the electric current passing through the junction, were reproducibly observed for all three MJs (Figure 1B) whatever the nature of the spacer and anchoring group. Unprecedented large peak-to-valley ratios were measured (up to ca. 500) compared to ca. 15 in the MCBJ experiments [1]. These NDR behaviors are analyzed by an analytical model [3] from which the energy level of the molecular orbitals are determined (ca. 0.2 eV, preliminary data) and the impact of the molecular structure on these behaviors will be discussed.

In conclusion, we demonstrate, for a series of molecules, a large NDR effect at the nanoscale (few tens of molecules) by controlling the molecular orbital resonance in the molecular junctions.

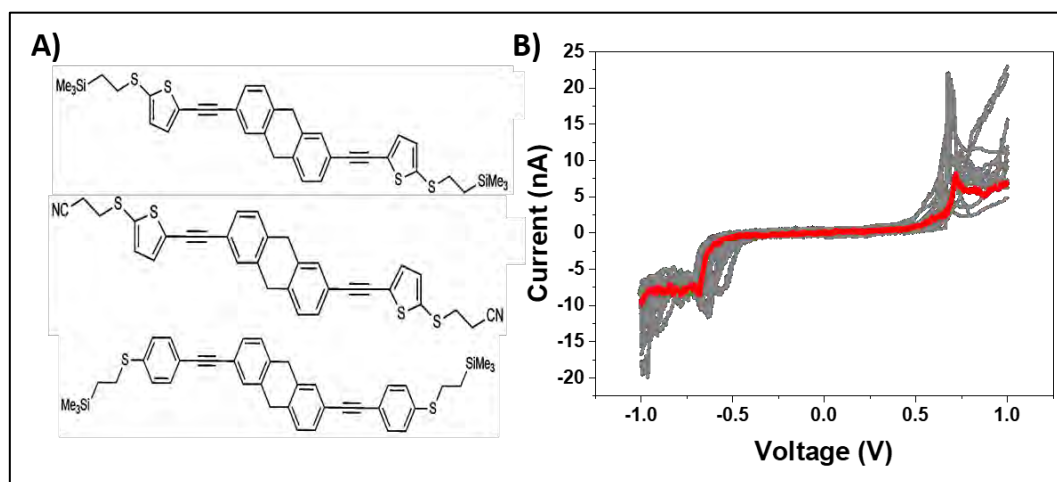


Figure 1 : **A)** Molecular structures of all three studied molecules. **B)** Experimental *I-V* characteristics obtained from the junctions metal-molecule-metal of the molecules shown in A. The red curve approximates an average of several curves ca. 20 (gray) over a few positions on the sample using C-AFM set-up, showing NDR behaviors.

References

- [1] M. L. Perrin, R. Frisenda, M. Koole, J. S. Seldenthuis, J. A. C. Gil, H. Valkenier, J. C. Hummelen, N. Renaud, F. C. Grozema, J. M. Thijssen, D. Dulić and H. S. J. Van Der Zant, *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, 9, 830.
- [2] D. Fracasso, H. Valkenier, J. C. Hummelen, G. C. Solomon and R. C. Chiechi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9556.
- [3] M. L. Perrin, M. L. Perrin, R. Eelkema, J. Thijssen, F. C. Grozema and H. S. J. Van Der Zant, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 12849.

Couplage entre un oscillateur mécanique et les états quantiques d'un réseau moléculaire nanoporeux bidimensionnel

Philipp D'Astolfo¹, Xing Wang², Marcin Kisiel¹, Carl Drechsel¹, Alexis Baratoff¹, Ulrich Aschauer², Silvio Decurtins², Shi-Xia Liu², Ernst Meyer¹, **Rémy Pawlak**¹

¹Department of Physics, University of Basel, Klingelbergstrasse 82, Basel, CH 4056

²Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3, Bern, CH

Le confinement des électrons de surface d'un métal dans des structures atomiques [1-2] ou dans un réseau moléculaire nano-poreux [3] est l'archétype de superstructure bidimensionnels de boîtes quantiques (*quantum dot*, QD). Pourtant, le couplage entre un oscillateur mécanique etc un tel réseau "artificiel" de QD n'a jamais été démontré dans la littérature. Dans ces travaux, nous nous sommes intéressés au couplage mécanique d'un microscope à force atomique (AFM) avec de tels réseaux périodiques étendus créés grâce à des réseaux moléculaires nano-poreux hautement cristallins sur une surface d'Ag(111) (Figure 1). A l'aide de la microscopie à effet tunnel (STM), nous avons caractérisé la densité locales d'états électroniques (LDOS) et démontré l'apparition d'états confinés dans les cavités du réseau ainsi que l'ouverture d'une bande interdite proche du niveau de Fermi. La spectroscopie de force à basse température révèle une réponse de force et de dissipation à des tensions seuils issu du couplage capacitif entre la pointe oscillante et les états quantiques du réseau. Par ailleurs, cette technique de «spectroscopie de dissipation» nous permet également de déduire les transferts par effet tunnel entre QD, ce qui ouvre de nouvelles voies dans la caractérisation de phénomènes quantiques exotiques dans des matériaux quantiques bidimensionnel en utilisant un oscillateur mécanique [4-5].

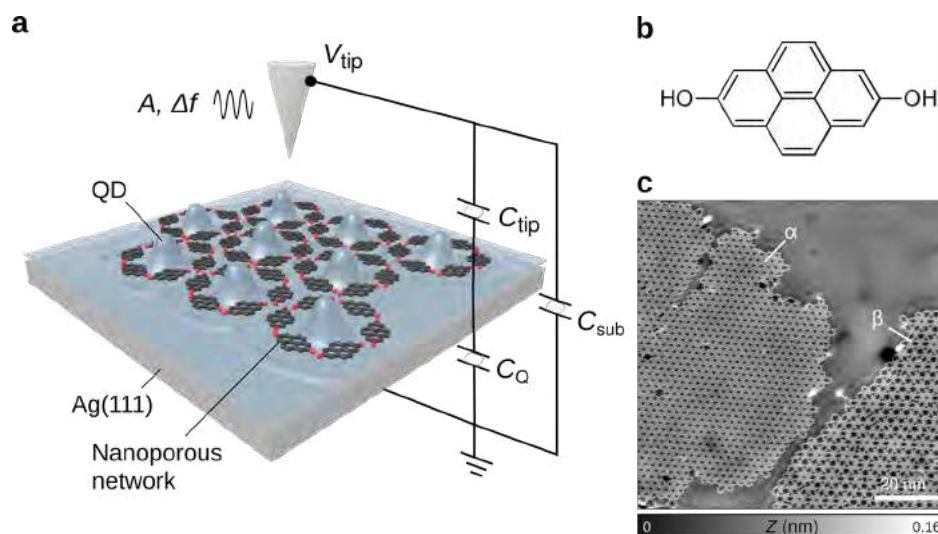


Figure 1 : **a**, Schémas de principe de l'expérience. L'auto-assemblage de molécules en un réseau 2D nanoporeux confine les électrons de surface dans des niveaux d'énergie discrets (i.e. quantum dot QD). La pointe oscillante d'un AFM amenée à proximité du réseau détecte les variations de force sous l'effet du champ électrique. **b**, Structure chimique de la molécule de 2,7-dihydroxypyrene (DHP). **c**, Image STM des auto-assemblages nanoporeux obtenus sur Ag(111).

Références

- [1] Crommie, M. F.; Lutz, C. P. & Eigler, D. M. *Science* **1993** 262, 218–220 (1993)
- [2] Khajetoorians, A. A.; Wegner, D.; Otte, A. F.; Swart, I. *Nature Reviews Physics* **2019** 1, 703–715
- [3] Lobo-Checa, J. et al. *Science* **2009** 325, 300–303 (2009)
- [4] Khajetoorians, A. A.; Wegner, D.; Otte, A. F.; Swart, I. *Nature Reviews Physics* **2019** 1, 703–715
- [5] D'astolfo, P et al. Submitted **2022**

Mise en évidence à la nano-échelle de l'état ferroélectrique dans un nouveau polymorphe de type Ln_2WO_6 stabilisé en couche mince

Mégane Lheureux¹, Marie-Hélène Chambrier¹, Thomas Carlier^{1,2}, Florent Blanchard³, Thibaud Denneulin⁴, Pascal Roussel³, Antonio Da Costa¹, Rachel Desfeux¹, Anthony Ferri¹

¹ Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, Univ. Lille, UMR 8181, UCCS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-62300 Lens, France

² HORIBA FRANCE S.A.S., 91120 Palaiseau, France

³ Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181, UCCS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

⁴ Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons and Peter Grünberg Institute, 52425 Jülich, Germany

La famille des pérovskites à base de plomb occupe la première place sur le marché des matériaux électromécaniques en raison des coefficients piézoélectriques élevés. En lien avec les préoccupations environnementales fortes, de nouvelles recherches ont été menées afin d'éliminer les éléments chimiques nocifs tel que le plomb, elles sont basées sur deux stratégies : (i) optimiser les performances de matériaux piézoélectriques bien connus tels que le titanate de baryum BaTiO_3 (BTO), ou (ii) explorer de nouveaux systèmes. Notre approche appartient à cette deuxième option, c'est-à-dire la conduite de travaux de recherche exploratoire avec pour objectif la synthèse de nouveaux composés piézo-/ferroélectriques exempts de plomb.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes concentrés sur la croissance de films minces de composition originale Nd_2WO_6 sur un substrat de SrTiO_3 (STO) orienté (001), par la méthode d'ablation laser pulsé (PLD). La démarche a été de mettre à profit les contraintes imposées par un substrat judicieusement choisi afin de stabiliser avec succès un nouveau polymorphe de type Nd_2WO_6 en phase α (Figure 1a), isostructural de $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ précédemment stabilisé [1, 2]. Cette nouvelle variété allotropique de Nd_2WO_6 a été caractérisé par diffraction des rayons X haute résolution et par microscopie électronique à transmission (TEM). Les figures de pôles confirment l'existence des relations cristallographiques entre le film et le substrat de type : $[100]_{\text{NdWO}_6} \parallel [110]_{\text{STO}}$, $[010]_{\text{NdWO}_6} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{STO}}$ et $[001]_{\text{NdWO}_6} \parallel [001]_{\text{STO}}$. Ensuite, la ferroélectricité a été particulièrement mise en évidence dans ce nouveau composé en couche mince par le biais d'une analyse approfondie à la nano-échelle des propriétés électriques à l'aide des modes piézoélectriques (PFM) et *conductive* (c-AFM) de la microscopie à force atomique (AFM) [3]. Les comportements typiques de rétention de la polarisation ferroélectrique (Figures 1b & c) associés à une conductivité électrique spécifique à l'échelle nanométrique se sont révélés être en parfait accord avec le phénomène de ferroélectricité communément rencontré dans les matériaux de type oxyde.

En conséquence, au travers de ces travaux, nous avons mis en lumière l'état ferroélectrique à température ambiante de films minces de $\alpha\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ stabilisés par des contraintes induites par un substrat, qui ouvre la voie vers une nouvelle famille prometteuse de matériaux piézo-/ferroélectriques fonctionnels éco-acceptables.

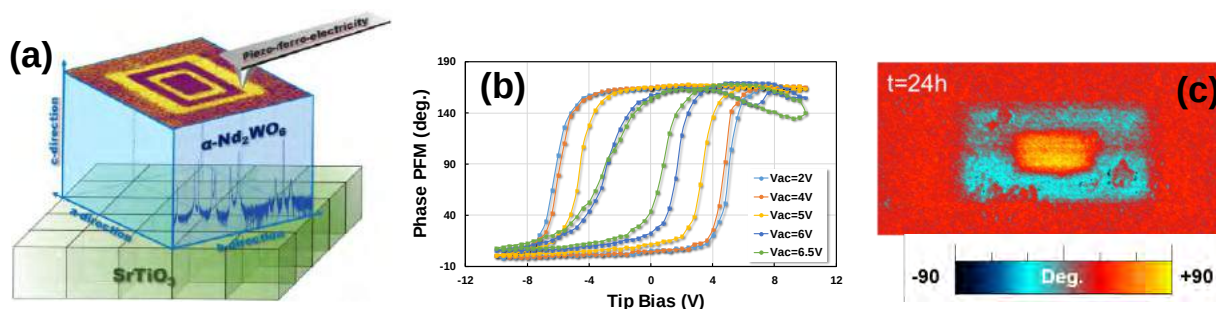


Figure 1. (a) Représentation schématique de la croissance du composé ferroélectrique $\alpha\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ sur un substrat de SrTiO_3 , (b) cycles d'hystérésis PFM enregistrés à différentes tensions excitatrices (V_{ac}) et (c) image en contraste de phase PFM révélant la persistance des domaines ferroélectriques manipulés localement 24h auparavant.

Références

- [1] T. Carlier *et al.*, Lead-Free $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ ferroelectric thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 24409
- [2] T. Carlier *et al.*, Microstructure and local electrical investigation of lead-free $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ ferroelectric thin films by piezoresponse force microscopy. *Thin Solid Films* **2016**, 617, 76–81.
- [3] T. Carlier *et al.*, Ferroelectric State in an $\alpha\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ Polymorph Stabilized in a Thin Film. *Chemistry of Materials* **2020**, 32, 7188

Imagerie à haute résolution d'assemblages moléculaires par nc-AFM et KPFM à basse température sur Si(111):B

Natalia Turek¹, Dominique Deresmes¹, Judicaël Janneoutot², Younes Makoudi², Frank Palmينو², Frédéric Chérioux², **Sylvie Godey**¹, Thierry Mélin¹

¹Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie IEMN-CNRS UMR8520, Av. Poincaré, CS 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

²Institut FEMTO-ST, CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 15B Avenue des Montboucons, 25030 Besançon Cedex, France

Les progrès importants de la microscopie à force atomique sans contact (nc-AFM) au cours de la dernière décennie ont permis d'étudier les propriétés structurales et électroniques des molécules à l'échelle sub-moléculaire. Le processus de fonctionnalisation de la pointe, qui consiste à attacher des atomes ou des molécules uniques sur l'apex, a conduit à une résolution exaltée des images STM et AFM permettant de résoudre les structures chimiques de nombreuses molécules déposées sur des surfaces métalliques. Nous avons obtenu une résolution submoléculaire similaire en topographie et en imagerie du potentiel de surface sur des molécules uniques (Fig. 1) ou auto-assemblées sur une surface passivée de silicium Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R°30-B, sans fonctionnalisation intentionnelle de la pointe, i.e. uniquement en la conditionnant sur la surface [1]. Les expériences ont été réalisées sur un microscope AFM/STM Joule-Thomson (SPECS) sous ultra-vide à une température de 4K, en utilisant un capteur de force (Kolibri sensor) présentant une très haute rigidité ($k=540\text{ kN/m}$, $f_0=1\text{ MHz}$).

Des mesures du potentiel de surface en KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) réalisées sur les défauts du substrat dopé au bore, déjà étudiés en STM [2], ont permis de vérifier la sensibilité de la sonde commerciale Kolibri dans un régime de détection de charge unique et à résolution sub-nanométrique [3]. Ainsi, il a été possible d'interpréter des différences de contraste en KPFM obtenus sur des molécules uniques avec différents type d'absorption.

Enfin l'étude comparative de deux molécules composées de deux chaînes aliphatiques fixées à un noyau triphényle présentant deux terminaisons cyano identiques pour la première molécule (CDB), et deux terminaisons différentes (cyano et iode) pour la deuxième molécule (CDB-I) a montré une organisation dipolaire des auto-assemblages.

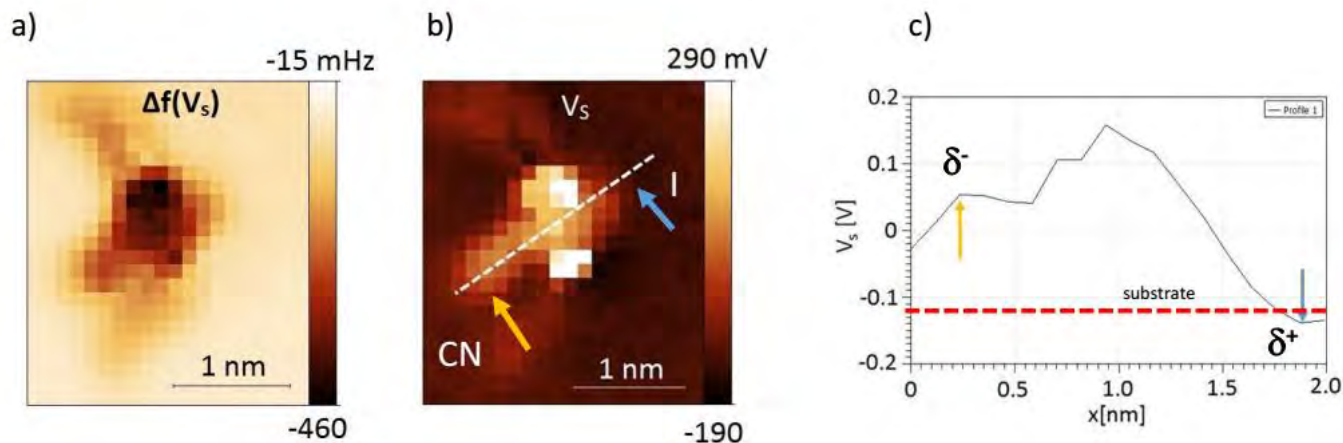


Figure 1 : Mesures KPFM obtenues à partir de spectroscopies $\Delta f=f(V)$ en hauteur constante sur une molécule unique CDB-I a) Δf au potentiel de surface V_s , b) Potentiel de Surface avec les flèches indiquant les terminaisons cyano CN et iode I, c) profil de V_s selon la ligne en pointillés montrée en b).

[1] Berger J, Spadafora EJ, Mutombo P ; Jelinek P, Svec M, *Small*, 2015, 113686-3693

[2] Makoudi Y, Jeannoutot J, Palmينو F, Chérioux F, Copie G, Krzeminski C, Cléri F, Grandidier B, *Surf Sci Rep* 2016, 72, 316

[3] Turek N, Godey S., Deresmes D, Mélin T, *Phys. Rev. B* 2020 102, 245433.

On-Surface Synthesis of 2D Porous Organic Covalent-Nanoarchitectures

David PEYROT, Fabien SILLY

TITANS, SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

Engineering two-dimensional (2D) covalent carbon-based nanoarchitectures has received tremendous attention during the recent years. We investigate on-surface bottom-up synthesis to create patterned graphene nanoarchitectures via Ullmann coupling. Star-shaped 1,3,5-Tris(4-iodophenyl)benzene molecules self-assemble into halogen-bonded structures on graphite [1]. In contrast, our STM measurements reveal that on-surface synthesis of covalent nanoarchitectures is competing with the growth of self-assembled halogen-bonded structures when this molecule is deposited on Au(111) in vacuum [2]. We show that the molecules form covalent polygonal nanoarchitectures at the gold surface step edges and at the elbows of the gold reconstruction at low coverage. With coverage increasing two-dimensional halogen-bonded structures appear and grow on the surface terraces. At high coverage the competitive growth between the covalent and halogen-bonded nanoarchitectures leads to formation of a two-layer film above one monolayer deposition. For this coverage, the covalent nanoarchitectures are propelled on top of the halogen-bonded first layer.

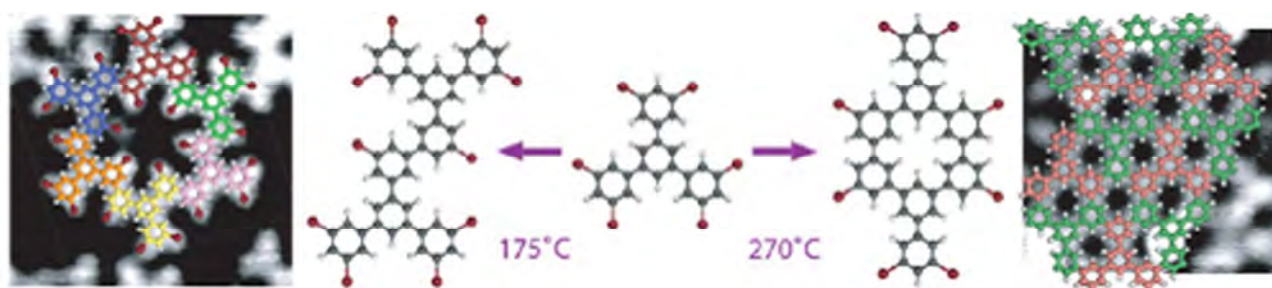


Figure 1 : Hierarchical formation of porous structure using bromine-compounds on Au(111). [4]

We then investigated the on-surface synthesis of covalent nanoarchitectures of star-shaped 1,3,5-tris(3,5-dibromophenyl)-benzene molecules on Au(111). This molecule has two bromine atoms at the extremity of each arm. At room temperature, the molecules self-assemble into a porous halogen-bonded network [3]. One-covalent-bond dimers appear on the surface after annealing at 145 °C. One-covalent-bond chains are created after annealing at 170 °C. One-covalent-bond hexagons as well as two-covalent-bond dimers are appearing on the surface after annealing at 175 °C. Annealing at 275 °C leads to the formation of a porous 2D hexagonal two-covalent-bond nanoarchitecture. STM images show that the number of intermolecular covalent bonds increases as the temperature rises, Fig.1.

Références

- [1] F. Silly, **J. Phys. Chem. C** 117, 20244 (2013)
- [2] D. Peyrot, F. Silly, **ACS Nano** 10, 5490-5498 (2016)
- [3] D. Peyrot, M. G. Silly, F. Silly, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 20, 3918-3924 (2018)
- [4] D. Peyrot, M. G. Silly, F. Silly, **J. Phys. Chem. C** 121, 26815-26821 (2017)

Local Optical Chirality Induced by Near-Field Mode Interference in Achiral Plasmonic Metamolecules, as evidenced by atomic force microscopy

Andreas Horrer,[†] Yinping Zhang,[†] Davy Gérard,[†] Jérémie Béal,[†] Mathieu Kociak,[‡]
Jérôme Plain,[†] and **Renaud Bachelot**[†]

[†]Light, nanomaterials, nanotechnologies (L2n), EMR CNRS 7004, Université de Technologie de Troyes, 10004 Troyes France

[‡]Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris Sud, 91400 Orsay, France

When circularly polarized light interacts with a nanostructure, the optical response depends on the geometry of the structure. If the nanostructure is chiral (i.e., it cannot be superimposed on its mirror image), then its optical response, both in near-field and far-field, depends on the handedness of the incident light. [1]. In contrast, achiral structures exhibit identical far-field responses for left- and right-circular polarization.

Here, we show that a perfectly achiral nanostructure, a plasmonic metamolecule with trigonal D_{3h} symmetry, exhibits a near-field response that is sensitive to the handedness of light. This effect stems from the near-field interference between the different plasmonic modes sustained by the plasmonic metamolecule under circularly polarized light excitation (Fig. 1).

This effect is experimentally evidenced with nanoscale resolution using a molecular probe based on photosensitive polymer containing azobenzene molecules that act as optical molecular nanomotors [2,3,4]. Our experiments demonstrate that the optical near-field chirality can be imprinted into the photosensitive polymer, turning the optical chirality into a geometrical chirality that can be imaged using atomic force microscopy [5]. These results are of interest for the field of polarization-sensitive photochemistry.

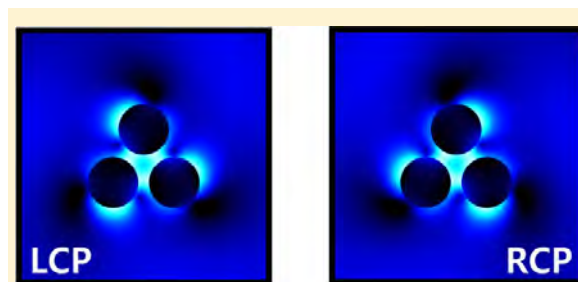


Figure 1. Achiral Plasmonic gold trimer: calculated near-field intensity maps (wavelength= 700 nm) with an incident plane wave that is either left circularly polarized (LCP) or right circularly polarized (RCP)

References

- [1] Mun, J., Kim, M., Yang, Y. *et al. Light Sci. Appl.* **2020**, 9, 139.
- [2] Zhang, Y.; Demesy, G.; Haggui, M.; Gérard, D.; Beal, J.; Dodson, S.; Xiong, Q.; Plain, J.; Bonod, N.; Bachelot, R. *ACS Photonics* **2018**, 634, 918
- [3] Plain, J.; Wiederrecht, G. P.; Gray, S. K.; Royer, P.; Bachelot, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 2124.
- [4] Haggui, M.; Dridi, M.; Plain, J.; Marguet, S.; Henri, P.; Schatz, G.; Wiederrecht, G.; Gray, S.; and Bachelot. *ACS Nano* **2012**, 6, 1299.
- [5] Horrer, A.; Zhang, Y.; Gerard, D.; Béal, J.; Kociak, M.; Plain, J.; Bachelot, R. *Nano Letters* **2019**, 20, 509.

Graphene/pentacene Van der Waals interfaces: from macroscopic devices to the nanoscale

Michel Daher Mansour¹, Jacopo Oswald², Davide Beretta², Michel Calame², Dominique Vuillaume¹.

1. Institut of Electronic, Microelectronic and Nanotechnology, Centre National de la Recherche Scientifique, Villeneuve d'Ascq, France
2. Transport at Nanoscale Interfaces group, Swiss Federal Laboratories for Material Science and Technology (EMPA), Dübendorf
3. Department of Physics and Swiss Nanoscience Institute, University of Basel, Switzerland

Since the discovery of the monolayer Graphene (Gr), the interest in layered heterostructures and van-der-Waals compounds is increasing. Combining OSC materials with layered materials as Gr have a lot to offer in term of interface physics and provide new behavior for electronics and optoelectronics.^[1,2]

We used CVD Gr transferred onto SiO₂/Si substrates on which we evaporated pentacene (P5) molecules from monolayer to thick (400 nm) films. We show (TM-AFM) the growth of flat islands (1-2 ML thick) of pentacene on 420K-annealed Gr, whereas 1D nanowire-like (ca. few μm long and ca. 10-30 nm height) islands are grown on 720 K-annealed Gr surfaces. In these nanostructures, the P5 molecules are lying flat on the Gr (Raman spectroscopy Fig. 1a).^[3] We follow the electron transport properties from macroscopic P5/Gr diodes (with lithographed electrodes), P5 islands and down to single ML junctions by conductive-AFM. We observe a gradual evolution from a rectifying diode behavior (Fig. 1b) with a voltage-dependent Schottky barrier height for macroscopic devices^[4,5] and the thicker islands, to an almost symmetric current-voltage behavior in the molecular-scale devices (Fig. 1b- 15 nm). The transition between these two behaviors occurs for P5 islands of about 15-20 nm thick. Voltage dependent Schottky barrier heights (thick P5), molecular orbitals (few MLs devices) are determined by fitting the appropriate analytical electron transport model (modified thermoionic emission^[6], Landauer-Buttiker model^[7]) on these data. Data on Au/P5/Al diodes (for different P5 thickness) were also compared with literature (Fig. 1c).^[8]

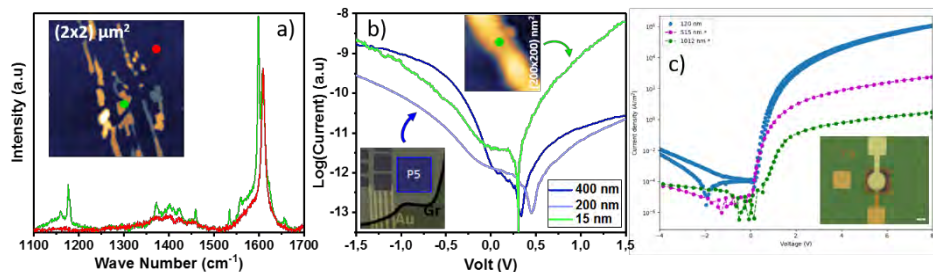


Figure 1: Figure 1: a) Raman spectra for Gr (red line) and P5 on Gr (Green line). The inset is a TM-AFM image showing the growth of P5 on Gr. b) Log(Current)-Volt Curves of 15nm, 200nm and 400nm of Pentacene thin-films. For the same measurement conditions the evolution of the electrical behavior for different film thickness is highlighted. c) I-V characteristics of Pentacene/Al diodes of this work (blue) compared to thicker devices [8]. The inset shows the fabricated Au/Pentacene/Al structure on a SiO₂ substrate.

Références

- [1] C. Ojeda-Aristizabal, W. Bao, M. S. Fuhrer, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 035435.
- [2] H. Hlaing, C.-H. Kim, F. Carta, C.-Y. Nam, R. A. Barton, N. Petrone, J. Hone, I. Kymissis, *Nano Lett.* **2015**, 15, 69.
- [3] L. Zhang, S. S. Roy, R. J. Hamers, M. S. Arnold, T. L. Andrew, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 45.
- [4] M. G. Lemaitre, E. P. Donoghue, M. A. McCarthy, B. Liu, S. Tongay, B. Gila, P. Kumar, R. K. Singh, B. R. Appleton, A. G. Rinzler, *ACS Nano* **2012**, 6, 9095.
- [5] W.-T. Hwang, M. Min, H. Jeong, D. Kim, J. Jang, D. Yoo, Y. Jang, J.-W. Kim, J. Yoon, S. Chung, G.-C. Yi, H. Lee, G. Wang, T. Lee, *Nanotechnology* **2016**, 27, 475201.
- [6] S. Tongay, M. Lemaitre, X. Miao, B. Gila, B. R. Appleton, A. F. Hebard, *Phys. Rev. X* **2012**, 2, 011002.
- [7] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, **1995**.
- [8] C. H. Kim, O. Yaghmazadeh, D. Tondelier, Y. B. Jeong, Y. Bonnassieux, G. Horowitz, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 083710.

Characterization of electron transport inside InAs/GaSb quantum nanostructures using four probe scanning tunnelling microscopy

Wijden KHELIFI¹, Maxime BERTHE¹, Christophe Coinon¹, Bruno GRANDIDIER¹ and Ludovic DESPLANQUE¹

¹ Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Yncréa ISEN, Univ. Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520-IEMN, F-59000 Lille, France

Abstract:

We investigate the electron transport properties inside broken-gap InAs/GaSb quantum well and core-shell nanostructures. The samples are grown by molecular beam epitaxy on highly mismatched GaAs and InP substrates [1,2]. In-plane core/shell nanostructures are obtained using selective area epitaxy inside the nanoscale openings (100 and 200nm wide) of a SiO₂ mask deposited on InP(100) substrate. Hall effect measurements on mm-scale Van der Pauw devices fabricated from the quantum well reveal a mobility of about 26000 cm²/V·s and 190 000 cm²/V·s at room temperature and 77K respectively for the two dimensional electron gas. The low sheet resistance of the quantum well at room temperature (115 Ω/□) is confirmed with “Four-probe (4P)- STM” measurements that exhibit a constant 4P-resistance while varying the distance between the equidistant probes [3] (Figure 1). Using the same set-up, the room temperature resistivity of 200nm and 100 nm wide in-plane nanostructures is found to be consistent with the deduced resistivity of the 2DEG independently from their orientation, showing an efficient passivation of the InAs surface with GaSb without impeding injection and collection of electrons with STM tips. Low temperature multiprobe STM experiments are in progress to try to evidence ballistic electron behaviour using nanometer scale probe separation.

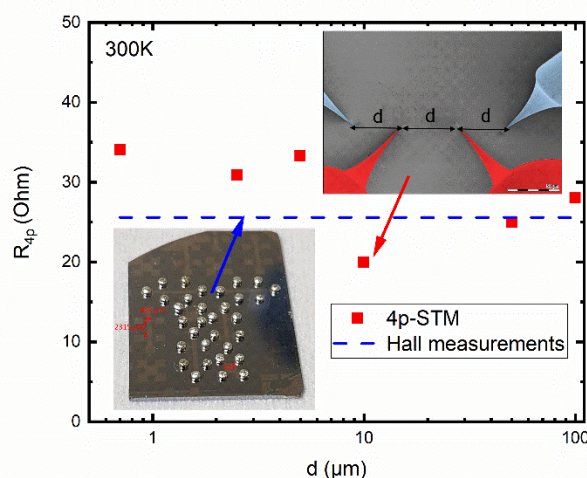


Figure 1 : Resistance versus inter-probe-distance d extracted from Hall-effect (blue) and four-probe (red) measurements for two dimensional electron gas of the InAs/GaSb heterostructure.

References

- [1] M. Fahed, L. Desplanque, D. Troadec, G. Patriarche, and X. Wallart, 'Threading dislocation free GaSb nanotemplates grown by selective molecular beam epitaxy on GaAs (001) for in-plane InAs nanowire integration', *J. Cryst. Growth*, vol. 477, pp. 45–49, Nov. 2017,
- [2] M. Fahed, L. Desplanque, C. Coinon, D. Troadec, and X. Wallart, 'Impact of P/In flux ratio and epilayer thickness on faceting for nanoscale selective area growth of InP by molecular beam epitaxy', *Nanotechnology*, vol. 26, no. 29, p. 295301, Jul. 2015,
- [3] Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, et C. Tegenkamp, « The 100th anniversary of the fourpoint probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no 22, p. 223201, juin 2015

On-surface photoswitch from different AZO and DAE derivatives studied by scanning tunneling microscope

L. Guan¹, I. Hind¹, F. Denis^{1,2}, F. Lafolet¹, S. Cobo³, F. Maurel¹, J. C. Lacroix^{*1}, X. Sun^{*1}

¹Université de Paris, ITODYS, CNRS-UMR 7086, 15 rue J-A. de Baïf, F-75013 Paris, France.

²Université Lyon, ENS de Lyon, CNRS-UMR 5182, Laboratoire de Chimie, F69342 Lyon, France.

³Université Grenoble Alpes, CNRS, DCM, F-38000 Grenoble, France
guanlihao666@gmail.com

Scanning tunneling microscope (STM) is a powerful technique to investigate topographic as well as electronic properties on functional organic molecules down to sub-molecular or atomic scale.¹ We have recently designed and studied ditopic ligands consisting of bipyridine (bpy) terminal groups linked through photochromic central moieties including azobenzene (AZO) or diarylethene (DAE). These molecules exhibit multi-switchable properties by different triggers such as protonation and light illumination.^{2,3} Bpy-AZO-bpy and bpy-DAE-bpy molecules have been allowed to first self-organize on surface then have been photo-switched in situ. The different conformers or configurations from both systems, before and after switching, were evidenced by STM at a sub-molecular level at the solid/liquid interface.

The bpy-AZO-bpy molecules were first self-assembled with the AZO center in their flat TRANS confirmation (Figure a).⁴ The orientation of the two bipyridine terminals can be modified by protonation, where “U” shape cis conformers are transformed into the “S” shape trans conformers. After UV irradiation, individual AZO units switch out of plane to their CIS conformation and are observed by STM as shown in Figure b.

The DAE photochromic center, from bpy-DAE-bpy molecule, can switch reversibly between its open-(OF) and closed forms (CF) upon visible and UV light irradiation, respectively.⁵ The CF molecules show two kinds of density of states (DOS) patterns, (Figure 1c and d) representing the HOMO and LUMO, respectively. Reversible CF/OF photo-switches are evidenced on the LUMO images at a sub-molecular level. The observed images are attributed to a combined electronic DOS as well as topographic contrasts. Density function theory calculation provides a theoretical comprehension to the observed HOMO/LUMO images and the DAE switches (Figure c and d). As an exciting result, the bpy-DAE-bpy molecules show a clear cooperative photo-switch.

These observations demonstrate on surface multi-functional switches at a sub-molecular level.

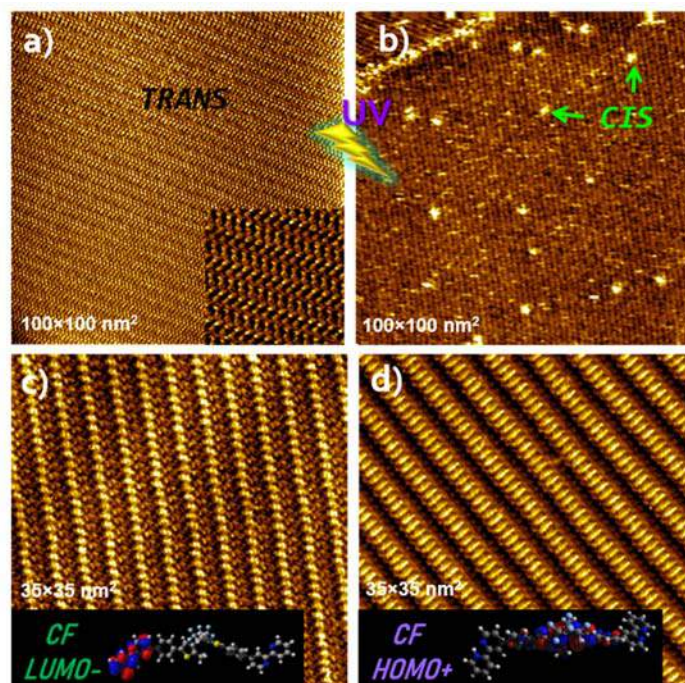


Figure 1 – STM images showing the self-organizations from bpy-AZO-bpy and bpy-DAE-bpy, respectively.

Références

- [1] Sun, X.*; Yao, X. ; Trippé-Allard, G.; Lacroix, J. C.* *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 1, 957–963.
- [2] Sun, X.*; Lafolet, F.*; Maurel, F.; Lacroix, J. C.* *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 20925–20930.
- [3] Sun, X.*; Yao X.; Frath, D.; Lafolet, F.; Lemercier, G.; Lacroix, J. C.* *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10, 15, 4164
- [4] Hnid, I.; Sun, X.*; Frath, D.; Lafolet, F.*; Lacroix, J. C. *Nanoscale* 2019, 11, 23042-23048.
- [5] Hnid, I.; **Guan, L.**; Chatir, E.; Cobo, S.; Lafolet, F.; Maurel, F.; Lacroix, J. C.*; Sun, X.* Topographic Contrasts on Cooperatively Switched Diarylethene-Bridged Ditopic ligand, *Submitted*

Imagerie de Matériaux 2D par Nanoscopie Corrélative Directe

Agnès Tempez, Ophélie Lancry, Andrey Krayev et Marc Chaigneau

HORIBA Scientific

Les dichalcogénures de métaux de transition 2D (TMDC) sont considérés comme des semi-conducteurs à très fort potentiel pour les futurs dispositifs électroniques et optoélectroniques de taille nanométrique. Une technique de caractérisation multi-information à l'échelle nanométrique est nécessaire pour qualifier ces matériaux et aider au déploiement d'applications basées sur ces matériaux bidimensionnels. La microscopie à sonde locale (SPM) est une technique puissante et reconnue pour visualiser les propriétés physiques des matériaux 2D, et sa combinaison avec la spectroscopie Raman dans un seul et même instrument rend possible l'imagerie corrélative de ces propriétés physiques avec les informations chimiques. La spectroscopie Raman étant limitée par la diffraction, les techniques de spectroscopies exaltées par effet plasmonique sont nécessaires pour obtenir ces informations corrélées à l'échelle nanométrique.

Dans cet exposé, nous présenterons des résultats de photoluminescence et de spectroscopie Raman exaltées par effet de pointe (respectivement TEPL et TERS pour Tip-Enhanced Photoluminescence et Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) obtenus sur des feuillets monocristallins de WS_2 et WSe_2 directement sondés sur substrat SiO_2/Si . Les images TEPL et TERS seront mises en corrélation directe avec les cartographies de potentiel de surface (CPD, pour contact potential difference) et de capacité résultant de l'acquisition par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM). De plus, nous montrerons la sensibilité de ces propriétés électroniques (variations locales du niveau de Fermi et accumulation de charges) à l'exposition laser.

Au-delà de ces interfaces semi-conducteur/diélectrique, la compréhension des interfaces TMCD/métal est également essentielle pour l'intégration des TMCD dans les structures complexes 2D ou 3D des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Nous montrerons ainsi des résultats TERS et TEPL sur WS_2 transféré sur substrat d'argent et WSe_2 et MoS_2 sur substrat d'or, présentant des inhomogénéités à l'échelle nanométrique observées à la fois sur les cartographies CPD et Raman.

Enfin, des mesures de nanoPL combinées aux mesures topographiques sur hétérostructure latérale $\text{WS}_2/\text{WS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{WSe}_2$ sur SiO_2/Si seront présentées. Les variations de la réponse PL à l'échelle nanométrique, au-delà de ce qui est observé sur la topographie, seront discutées.

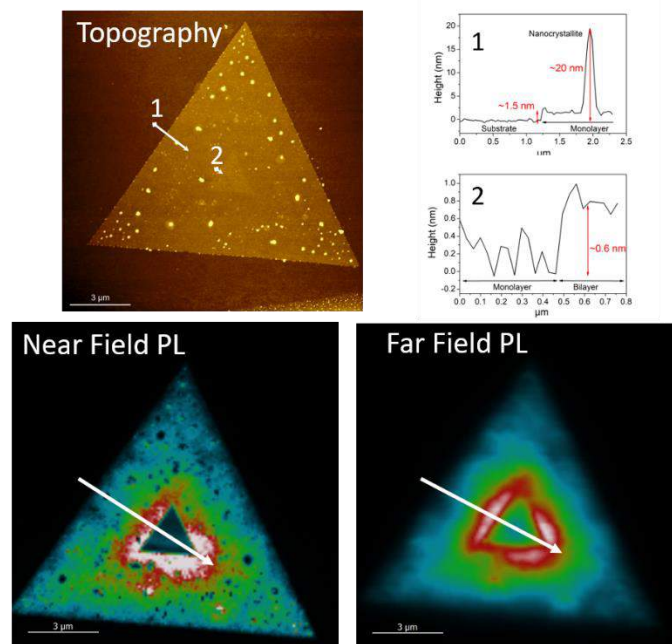


Figure : Topographie AFM et images de photoluminescence en champ proche (TEPL) et en champ lointain (microPL) de feuillet de WS_2 sur SiO_2/Si .

Electrical properties of flexible transparent electrodes based on silver nanowires

Sy Hieu PHAM^{1,2}, Anthony FERRI², Antonio DA COSTA², Rachel DESFEUX², Philippe LECLERE¹

1. Laboratory for Physics of nanomaterials and Energy (LPNE)

Research Institute for Materials Science and Engineering

University of Mons (UMONS), B-7000 Mons, Belgium.

2. University of Artois, CNRS, Centrale Lille, University of Lille, UMR 8181, Unit of Catalysis and Solid Chemistry (UCCS), F-62300 Lens, France

The next generation of transparent conductive electrodes (TCE) with high surface conductivity, high transmittance, and mechanical compliance is a major challenge in the manufacture of flexible optoelectronic devices. Presently, metallic nanowires (MWs) are the most promising materials to fabricate flexible transparent electrodes (FTEs) as an alternative to indium-tin-oxide (ITO). However, the electrical connectivity of the NW junction at the nanoscale has not been clearly and accurately described. In this work, we report a high performance of a transparent conductive electrode (TCE) based on a silver nanowire (AgNW) percolation network. The optimized experimental conditions for the deposits of the AgNWs exhibit low sheet resistance of 15 Ohm/sq combined to a high transmittance of 94% at $\lambda = 550$ nm and a very decent figure of merit as compared to other TCE's. In this study, we also measured the electrical properties at the nanoscale by conducting atomic force microscopy (C-AFM) in order to characterize the percolation network. The obtained results are promising and allow us to propose a methodology to elaborate electrodes suitable for many applications of flexible, highly conductive and transparent electronics.

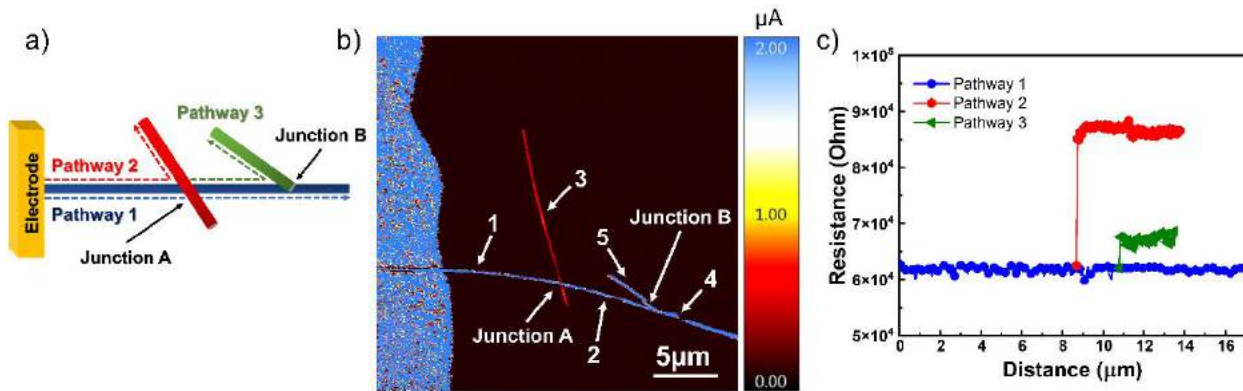


Figure 1: Resistance behavior of different nanojunctions in AgNWs film

Local Electrical behavior of silver nanowire network for flexible organic light-emitting diode

Sy Hieu Pham^{1,2}, Anthony Ferri², Antonio Da Costa², Van Dang Tran^{1,3}, Rachel Desfeux² and Philippe Leclerc¹

¹. Laboratory for Physics of Nanomaterials & Energy (LPNE), Research Institute for Materials Sciences and Engineering, University of Mons (UMONS), B-7000 Mons, Belgium.

². University of Artois, CNRS, Centrale Lille, University of Lille, UMR 8181, Unit of Catalysis and Solid Chemistry (UCCS), F-62300 Lens, France.

³. International Training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi University of Science and Technology, No.1 Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi, Viet Nam.

Silver nanowire network (AgNW) has demonstrated high optical transparency low sheet resistance and promises to be a next-generation transparent conductive electrodes (TCEs). The electrical properties of the AgNW network strongly depend on the contact resistance and the number of junctions. In this work, we used an electroplating method of Ag on AgNW to improve the contact resistance of the AgNW network. In addition, electrodeposition of Ag on AgNW TCEs can provide higher conductivity than spin-coating AgNW TCEs at the same transparency due to the increased diameter of the nanowire by epitaxy. The optimized experimental conditions have revealed a sheet resistance as low as 10 Ohm/sq associated with a high transmittance larger than 90% measured at $\lambda = 550$ nm on polyethylene terephthalate (PET) flexible substrate. In this study, the electrical behavior of the AgNWs network was thoroughly investigated on the nanoscale using the conductive mode of the Atomic Force Microscopy (c-AFM), demonstrated a high percolation of the AgNW network. Finally, we successfully fabricated flexible red-orange OLEDs based on the silver nanowire transparent electrodes.

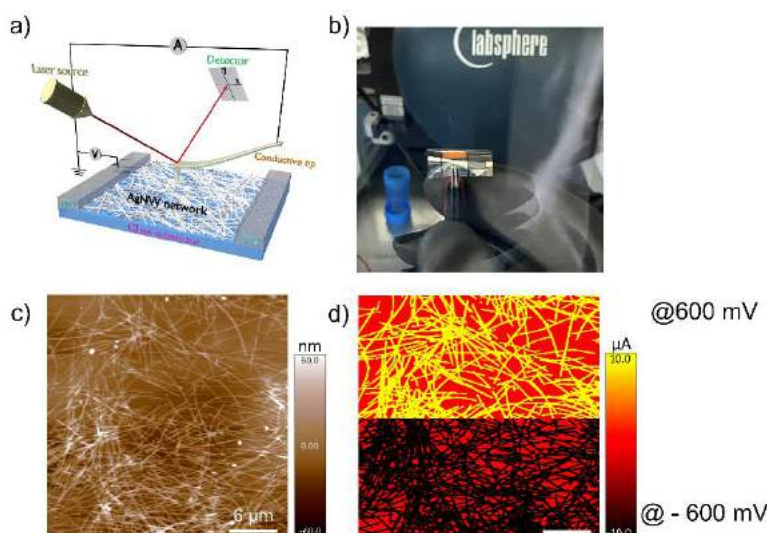


Figure 1. Transparent electrode based on electrodeposited Ag/AgNWs network.(a) c-AFM set-up, (b) *in operando* Orange OLED, (c) Topography, and (d) current image

Sonder les phénomènes physiques avec la résolution spatiale et temporelle

Maxime BERTHE, Yevheniia Chernukha, Damien CANNESON, Pascale Diener, Louis
BIADALA, Bruno GRANDIDIER

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ISEN, Univ. Valenciennes, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France

Le microscope Nanoprobe réunit des techniques de croissance et d'analyse pour les nanotechnologies, dans un même environnement ultra-vide :

- un microscope électronique à balayage qui permet de localiser des nano-objets avec une grande précision;
- quatre sondes électriques en forme de pointe que l'on peut approcher avec une précision sub-nanométrique près de ces objets pour les imager (mode microscopie à effet tunnel) ou les contacter (mode transport électronique).
- une chambre de préparation pour synthétiser et nettoyer des nano-objets, permettant de ce fait une étude complète, de la fabrication à l'analyse, sans jamais les polluer par une exposition à l'air.

Le projet Equipex Excelsior a initié le couplage du Nanoprobe avec un laser femtoseconde. Un système d'excitation et d'acquisition unique a été développé pour allier la résolution spatiale du Nanoprobe à la résolution temporelle sub-picoseconde du laser. Ce système, permet bien sûr l'étude de phénomènes dynamiques, mais surtout leur localisation et l'imagerie résolue en temps (Fig1) qui seront présentés lors de cet exposé et illustrés sur un échantillon de GaAs-BT.

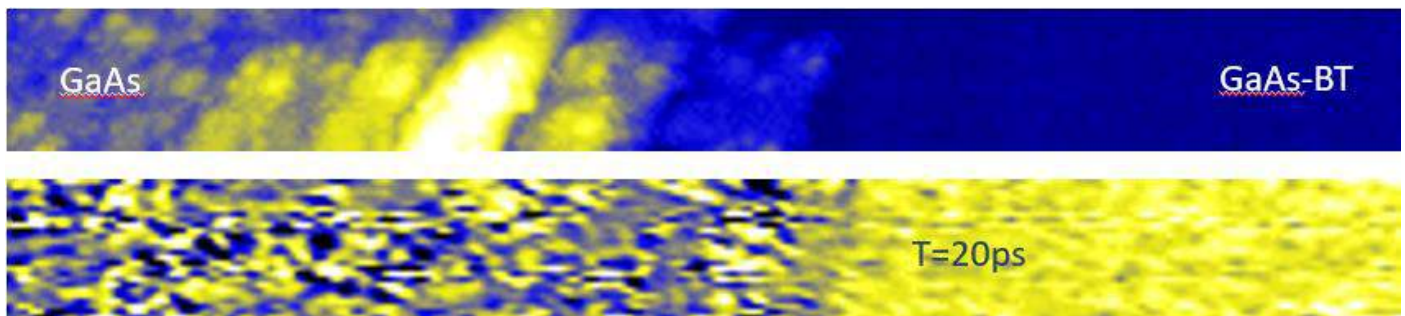


Figure 1 : Imagerie STM résolue en temps d'une hétérostructure GaAs-BT/GaAs. $U=5,5V$; $I_t=400pA$; $\tau=20ps$.

Application du s-SNOM dans le moyen infrarouge à l'imagerie d'un verre de chalcogénure photo-inscrit

Louis THOMAS¹, Sophie ELIET¹, Julie CARCREFF³, Jean-François LAMPIN¹,
Eugène BYCHKOV², David LE COQ³ et Pascal MASSELIN²

¹Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, CNRS, Univ. Lille, Villeneuve d'Ascq, France

²Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France

³Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Univ. Rennes, CNRS, Rennes, France

L'utilisation du moyen infrarouge (MIR, λ : 2-25 μm), par exemple, pour la détection de composés chimiques, nécessite des composants optiques transmettant efficacement les ondes électromagnétiques dans ce domaine. Les verres de chalcogénures montrent de faibles pertes de propagation dans le MIR, et apparaissent alors comme de bons candidats pour réaliser des guides d'ondes par le processus d'inscription laser ultrarapide (*Ultrafast Laser Inscription*, ULI) [1]. Le procédé ULI (fig. 1 a) consiste à irradier l'échantillon par un train d'impulsions laser femtosecondes, durant un temps d'exposition τ , pour former un filament de plus haut indice de réfraction dans le verre. Le composant est ensuite extrait du matériau et poli. Afin d'évaluer et d'améliorer le procédé ULI dans le verre $[\text{0.8GeS}_2 - \text{0.2Ga}_2\text{S}_3]_{90} - [\text{CsCl}]_{10}$ [2, 3], nous avons caractérisé optiquement dans le MIR l'influence de τ sur la formation des filaments par *scattering Scanning Near-Field Microscopy* (s-SNOM) [4]. Le s-SNOM [5] combine un microscope à force atomique opérant en contact intermittent et la détection de la lumière diffusée élastiquement par la pointe (fig. 1 b). La topographie et les propriétés optiques de l'échantillon sont cartographiées simultanément avec une résolution sub- λ . L'imagerie s-SNOM ($\lambda = 10.1 \mu\text{m}$) d'un réseau de filaments inscrits par ULI avec τ allant de 25 à 400 ms pour chaque ligne révèle un contraste de ca. 60 % où le verre a été inscrit à partir de $\tau = 125 \text{ ms}$ (fig. 1 c). Des résultats similaires ont été obtenus pour $\lambda = 8.5 \mu\text{m}$. Concernant la morphologie de surface (fig. 1 c), des puits accompagnent la modification des propriétés optiques : pour $\tau > 125 \text{ ms}$ leur diamètre est compris entre 1 et 2 μm , et leur profondeur entre 160 et 240 nm. Leur origine est attribuée à une relaxation des contraintes lors de la découpe ou à une abrasion sélective du verre inscrit lors du polissage. En conclusion, la caractérisation par s-SNOM du procédé ULI sur le verre étudié permet d'identifier des zones inscrites où un contraste optique est accompagné d'une modification morphologique.

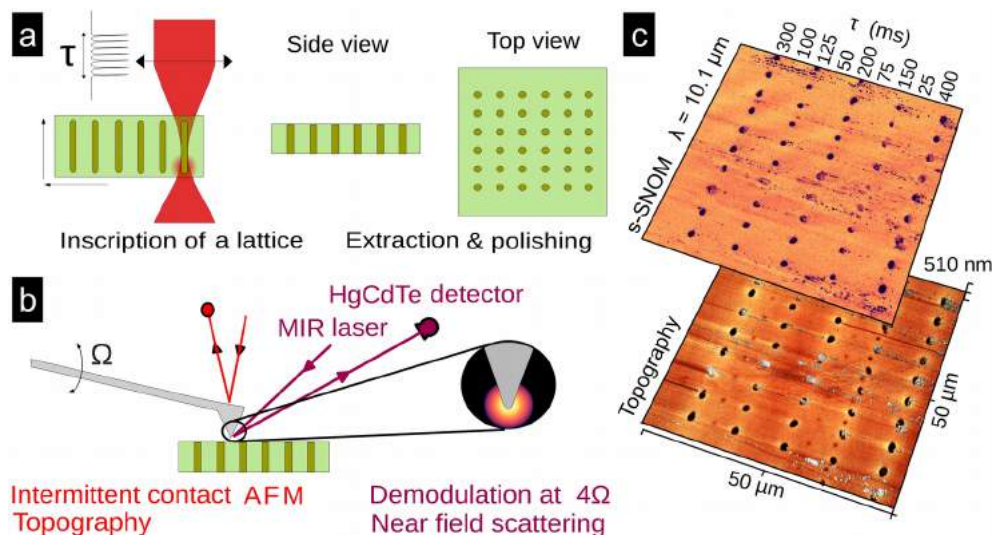


Figure 1 : Représentations schématiques (a) : du procédé ULI, (b) : de la technique s-SNOM. (c) : Topographie et image s-SNOM ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) à $\lambda = 10.1 \mu\text{m}$ d'un réseau de filaments inscrits à différents τ .

Références

- [1] Osellame, R.; Cerullo, G.; Ramponi, R. *Topics in Applied Physics* **2012**, 123
- [2] Masselin, P.; Bychkov, E.; Le Coq, D. *Optics Letters* **2016**, 41, 3507
- [3] Masselin, P.; Bychkov, E.; Le Coq, D. *IEEE Photonics Technology Letters* **2018**, 30, 2123
- [4] Thomas, L.; Eliet, S.; Carcreff, J.; Lampin, J.-F.; Bychkov, E.; Le Coq, D.; Masselin P. *44th IRMMW-THz* **2019**, 1
- [5] Hillenbrand, R.; Taubner, T.; Keilmann, F; *Nature* **2002**, 418, 159

Imagerie en champ proche aux fréquences térahertz

Jean-François LAMPIN¹, Cristiane NASCIMENTO SANTOS¹, Théo HANNOTTE¹, Louis THOMAS¹, Sophie ELIET¹, Romain PERETTI¹, Benjamin WALTER², Fuanki BAVEDILA², Marc FAUCHER^{1,2}

¹Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie
UMR CNRS 8520, Université de Lille, 59652 Villeneuve d'Ascq

²Vmicro SAS, Villeneuve d'Ascq

La gamme électromagnétique des fréquences térahertz (0,1 à 10 THz) est riche en interactions avec la matière : rotations et vibrations moléculaires, phonons, plasmons, magnons... Un instrument de caractérisation possédant à la fois une bonne résolution spectrale et spatiale serait idéal pour explorer ces phénomènes à l'échelle nanométrique et permettre une étude poussée des propriétés des matériaux dans ce domaine. Cependant la microscopie optique classique (en champ lointain) ne permet pas une résolution spatiale inférieure à environ la moitié de la longueur d'onde (soit de 15 μm à 1,5 mm dans la gamme THz). La microscopie en champ proche permet une résolution largement sous la longueur d'onde grâce à l'utilisation d'une sonde locale balayée au-dessus de la surface de l'échantillon. Néanmoins dans la gamme THz, il n'existe pas de guide d'onde facilement utilisable, i.e. comparable aux fibres optiques utilisées dans le visible et le proche infrarouge. C'est pourquoi la technique actuellement la plus répandue dans les gammes infrarouge lointain et THz consiste à utiliser le phénomène de diffraction sur une pointe [1-4] (s-SNOM : scattering Scanning Near-field Optical Microscopy).

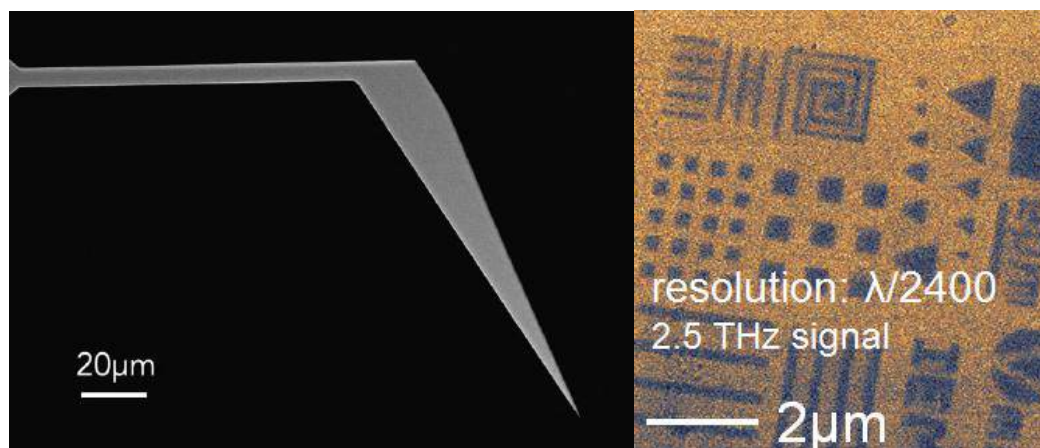


Figure 1 : A gauche : Cantilever en silicium comportant une pointe de 70 μm de longueur utilisée pour obtenir l'image s-SNOM de droite. A droite : Image s-SNOM à $\lambda=118 \mu\text{m}$ (2,5 THz) d'une monocouche de graphène gravée localement.

Le microscope mis en œuvre à l'IEMN est basé sur un AFM muni d'accès optiques (Neaspec GmbH) permettant la focalisation d'un faisceau sur la pointe par un miroir parabolique de grande ouverture. La source optique est un laser moléculaire THz pompé par un laser CO₂. Le rayonnement diffracté par la pointe est collecté par le même miroir que celui utilisé pour la focalisation. Il est ensuite dirigé vers un détecteur THz suffisamment rapide pour détecter les harmoniques de la fréquence d'oscillation de la pointe : un bolomètre à électrons chauds en InSb refroidi à 4K. La sonde est une Lprobe constituée d'un cantilever dont la technologie nouvelle permet d'avoir une pointe en silicium métallisé très longue (70 μm , figure 1 à gauche). Cela permet d'atteindre l'ordre de grandeur des longueurs d'onde THz [5], tout en conservant la fréquence de résonance mécanique vers 220 kHz et d'opérer en mode oscillant. La figure 1 à droite représente une image du signal optique d'une monocouche de graphène reportée sur SiO₂ et gravée localement par un plasma à l'oxygène. La différence de conductivité des matériaux engendre un contraste visible sur le signal démodulé à la fréquence du deuxième harmonique de la fréquence d'oscillation de la sonde. La résolution spatiale obtenue est de l'ordre de 50 nm, soit $\lambda/2400$. Des résultats concernant d'autres types d'échantillons seront aussi présentés lors du forum, notamment des études portant sur des résonateurs à anneau fendu et des antennes logarithmiques [6-9].

Références

- [1] Knoll, B.; Keilmann, F. *Nature* **1999**, 399, 134
- [2] De Wilde, Y. *et al. Nature* **2006**, 444, 740
- [3] Huber, A. J. *et al. Nanoletters* **2008**, 3766, 8
- [4] Pagies, A. *et al. Proceedings of the 40th IRMMW-THz* **2015**
- [5] Walter, B. *et al. Proceedings of the 44th IRMMW-THz* **2019**
- [6] Hannotte, T. *et al. Proceedings of the 45th IRMMW-THz* **2020**
- [7] Hannotte, T. *et al. Proceedings of CLEO* **2021**
- [8] Santos, C. N. *et al. Proceedings of the 46th IRMMW-THz* **2021**
- [9] Thomas, L.; Hannotte T.; Santos, C. N. *et al. submitted*

Comparaison de l'effet de la lumière ultraviolette ou du champ électrique sur un dérivé azobenzène déposé sur Au(111)

Hugo Therssen, Sylvie Godey, David Guérin, Thierry Mélin, Stéphane Lenfant

Les interrupteurs moléculaires déposés sur des substrats métalliques font l'objet de nombreuses études¹⁻³ car ils présentent un grand intérêt pour les nanotechnologies, le stockage d'informations et l'électronique moléculaire. La molécule 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-azobenzène (TBA) avec ses deux conformations isomères *trans* et *cis* apparaît comme une bonne candidate. (Figure 1A). En effet, les groupes chimiques latéraux *tert*-butyl permettent de réduire le couplage électronique de la molécule avec le substrat métallique⁴. Il est possible de passer de l'isomère *trans* à l'isomère *cis* grâce à un stimulus extérieur tel qu'une irradiation lumineuse (UV) ou par l'application d'un champ électrique (Figure 1A)⁵. L'isomérisation de TBA adsorbés sur une surface métallique a déjà été observée grâce à un microscope à effet tunnel (STM)⁶ soit sous UV⁷, soit sous l'effet d'un champ électrique⁵. Nous comparons ici ces deux approches

Pour cela, nous avons déposé la molécule TBA sur Au(111), et observons la surface par STM à 77 K et 4 K sous ultra vide. Après évaporation sur une surface Au(111) monocristalline le TBA s'organise dans un état *trans* avec 4 lobes de hauteur 0.26 ± 0.02 nm (Figure 1B). Ces lobes correspondent aux groupements chimiques latéraux *tert*-butyl. En imageant à une tension de -2 V, des points lumineux apparaissent au milieu de certains îlots de molécules de TBA (Figure 1C). La hauteur de ces spots est de 0.36 ± 0.05 nm. Les spots lumineux sont associés à la molécule dans sa conformation *cis*. Le changement de conformation a été induit par le champ électrique de la pointe STM. Dans le cas d'une irradiation de l'échantillon avec une longueur d'onde de 305 nm pendant 12 heures avec une puissance de 0.5 mW/cm^2 , nous constatons systématiquement l'apparition de zone avec une hauteur de 0.11 ± 0.02 nm composées de structures de lignes espacées de 0.45 ± 0.04 nm sur les images STM (Figure 1D), indiquant qu'un changement s'est opéré au niveau de la molécule suite aux irradiations. Cependant l'apparence diffère de celle qu'on a observée lorsqu'on applique un stimulus par champ électrique. L'origine et l'explication de changement structurel induit par l'irradiation UV du TBA seront discutées.

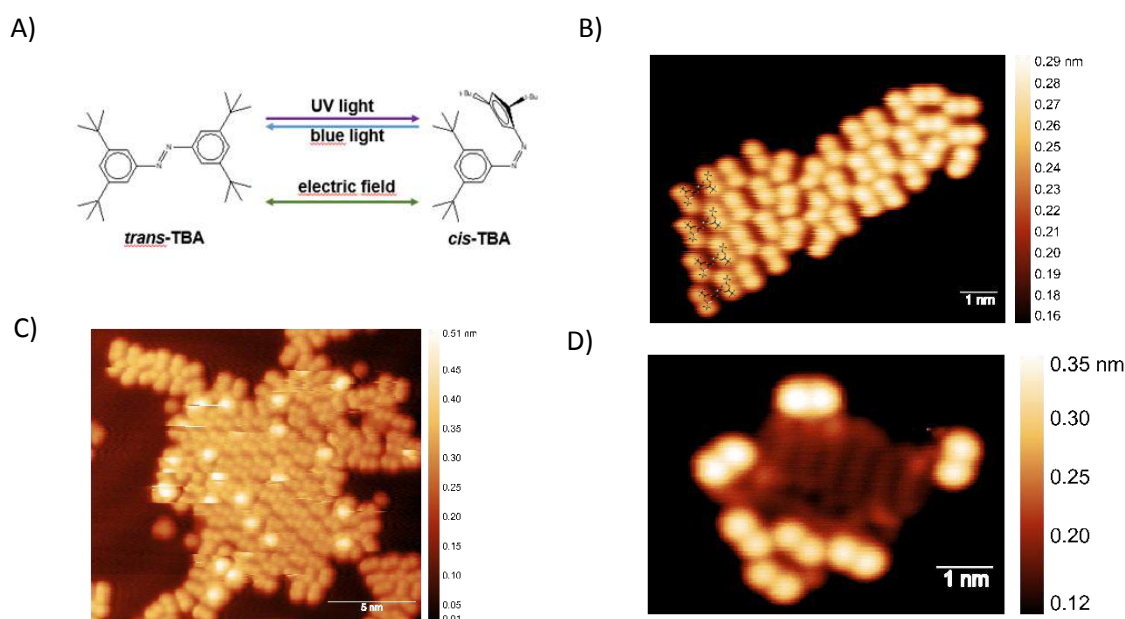


Figure 1 : A) Isomérisation de la molécule TBA avec source lumineuse ou champ électrique B) Image STM 10nm x 7.5 nm I=5 pA V=-1.5 V de TBA sur Au(111) avant irradiation C) Image STM 16 nm x 16nm du TBA à V = -2 V, I= 5 pA D) Image STM 7.5 nm x 3.5 nm I=5 pA V=-1.5 V de TBA sur Au(111) après irradiation UV 305 nm pendant 12h.

- Wen, J., Tian, Z. & Ma, J. Light- and Electric-Field-Induced Switching of Thiolated Azobenzene Self-Assembled Monolayer. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 19934–19944 (2013).
- Cabral, L. *et al.* Azobenzene Adsorption on the MoS₂ (0001) Surface: A Density Functional Investigation within van der Waals Corrections. *J. Phys. Chem. C* **122**, 18895–18901 (2018).
- Han, M., Ishikawa, D., Honda, T., Ito, E. & Hara, M. Light-driven molecular switches in azobenzene self-assembled monolayers: effect of molecular structure on reversible photoisomerization and stable *cis* state. *Chemical Communications* **46**, 3598 (2010).
- McNellis, E. R. *et al.* Azobenzene versus 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-azobenzene (TBA) at Au(111): characterizing the role of spacer groups. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 6404 (2010).
- Aleman, M. *et al.* Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 14446–14447 (2006).
- Wolf, M. & Tegeder, P. Reversible molecular switching at a metal surface: A case study of tetra-*tert*-butyl-azobenzene on Au(111). *Surface Science* **603**, 1506–1517 (2009).
- Comstock, M. J. *et al.* Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface. *Physical Review Letters* **99**, 038301 (2007).

Correction des imperfections optique de l'interférométrie à quadrature de phase

Baptiste FERRERO, Ludovic BELLON

Université de Lyon, ENS de Lyon, CNRS, Laboratoire de Physique, F-69342 Lyon

Notre microscope à force atomique (AFM) mesure la déflexion du levier AFM à l'aide d'un interféromètre différentiel à quadrature de phase. Les deux parties d'un faisceau laser séparées selon la polarisation se réfléchissent respectivement à l'extrémité du levier et sur le support de ce dernier. Le déphasage optique créé par la déflexion d est encodée par l'état de polarisation du faisceau laser et mesuré par les quatre photodiodes de l'interféromètre.

Concrètement, à partir des quatre mesures temporelles on construit deux signaux en quadrature de phases $C_1 \sim \cos(\phi)$ et $C_2 \sim \sin(\phi)$ où $\phi = 4\pi d/\lambda$. Idéalement, en traçant C_1 en fonction de C_2 on obtient un point de travail se déplaçant sur le cercle unitaire, dont l'angle polaire est à chaque instant une mesure de la phase optique ϕ et donc de la déflexion d . Il arrive cependant que les imperfections du système optique distordent les signaux (le point de travail n'est plus sur le cercle), faussant par là les calculs nous permettant de remonter à la déflexion.

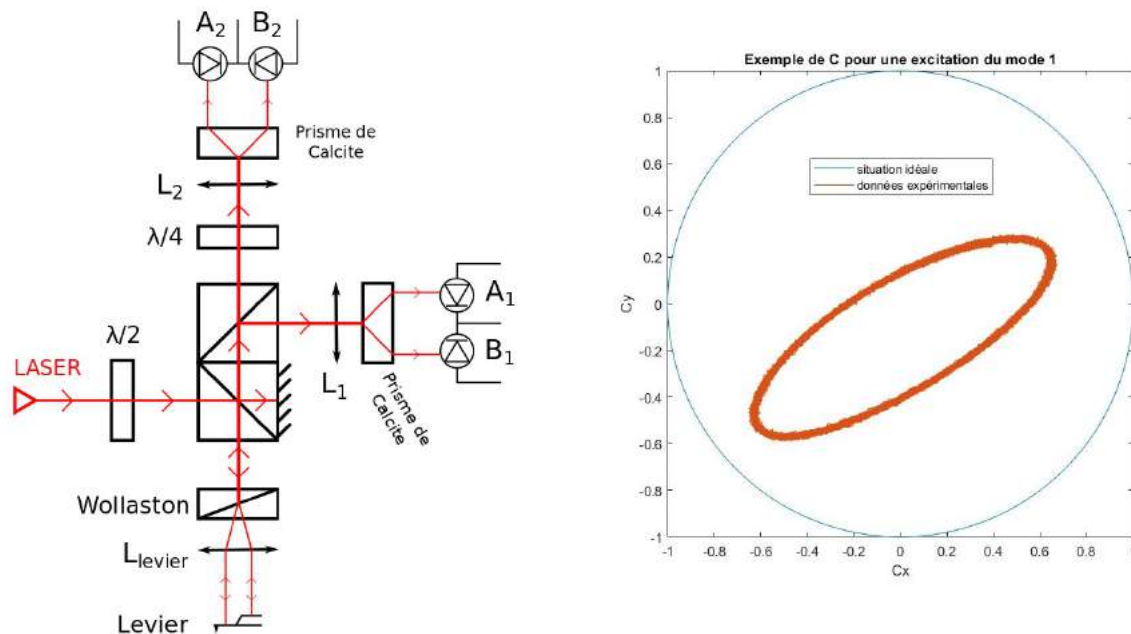


Figure 1 : (à gauche) Schéma de l'interféromètre à quadrature de phase. Les deux rayons réfléchis sur le levier sont recombinaisonnés puis divisés deux fois pour être mesurés par les quatre photodiodes notées A1, B1, A2 et B2. (à droite) Calibration de l'interféromètre : on mesure deux signaux en quadrature de phase lors d'une oscillation d'amplitude $\lambda/2$. Idéalement les mesures se placent sur un cercle unitaire, la distorsion observée est due aux imperfections du réglage optique.

On se propose donc ici de mettre au point des algorithmes correctifs capables de reconstituer, à partir de signaux distordus, la valeur réelle de la déflexion d . À cette fin, deux stratégies ont été élaborées, l'une permettant de corriger rapidement les ellipses « patatoïdales » mais bien fermées (voir figure) en se basant sur la périodicité de la phase tandis que l'autre, plus complexe, permet de corriger les données de formes spirales.

Non-equilibrium dynamics and nanomechanics of lipid membranes

Fabio PERISSINOTTO¹, Sebastien JANEL¹, Vincent DUPRES, Frank LAFONT¹, Lorena REDONDO-MORATA¹

¹ Université de Lille, CNRS, Inserm, CHU Lille, Institut Pasteur de Lille, U1019-UMR9017-CIIL-Centre d'Infection et d'Immunité de Lille, F-59000 Lille, France

In lipid membranes, the ultimate lipid phase coexistence to be fully understood are transient nanodomains, often (confusedly) referred to as lipid rafts [1]. Based on the current knowledge, microdomains in equilibrium are no longer considered suitable models for the biological structure that rafts represent. Multiscale spatiotemporal measurements of the membrane mechanical properties can help to experimentally address different scenarios where membrane micro- and nano-domain formation finds theoretical support. Atomic Force Microscopy (AFM)-based Force Spectroscopy can resolve coexistence of domains at concentrations where height differences at domain boundaries are not detectable [2], providing an ideal approach to investigate the mechanical properties of lipid bilayers at the nanoscale, their elastic constants [3] but also their plastic deformation and rupture [2]. High-Speed AFM imaging, in turn, provides us information about the dynamics of the domain boundaries. Non-equilibrium fluctuations by tuning membrane (local and global) environment actively controlling curvature, leaflet asymmetry, solid support topography and addition of external components would help complete the manifold where domain formation occurs. Here, we will discuss two examples of non-equilibrium membrane fluctuations. First, the *in situ* conversion of sphingomyelin to ceramide (**Fig.1**). Ceramide is produced in cells from sphingomyelin by means of the enzymatic activity of endogenous sphingomyelinase, impacting in the physical chemical properties of the membrane, inducing changes in the curvature, phase, segregation, and order. Last, we will discuss about the effect of Mag2 and PGLa, two antimicrobial peptides which, upon their interaction with biomembranes, they have been shown to gradually insert into the lipid bilayer as heterodimer clusters inducing several membrane perturbations as the alteration of lipid packing, pore openings and membrane disintegration.

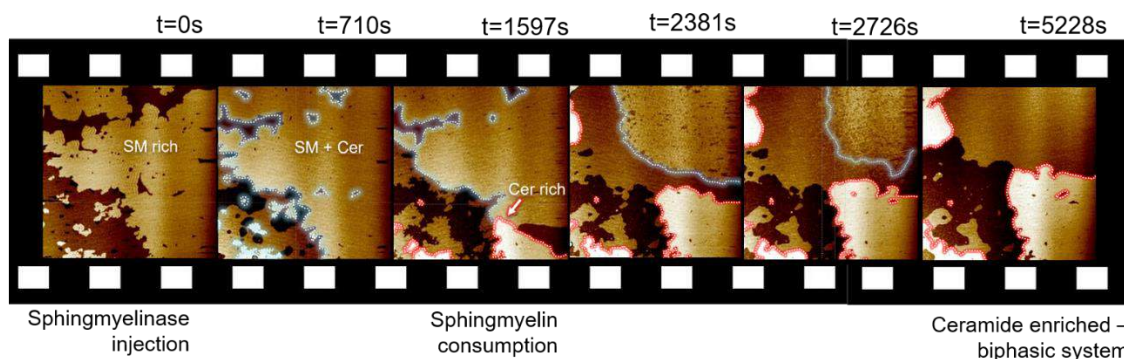


Figure 1. Fast nanomechanical mapping of a biphasic lipid membrane. After injection of sphingomyelinase to the solution, sphingomyelin-enriched domains evolve to ceramide-enriched domains, which impacts the lipid order, domain distribution and local mechanics.

References

- [1] F. M. Goñi, Chemistry and Physics of Lipids, 218 (2019), p. 34.
- [2] L. Redondo-Morata et al., Langmuir, 28 (2012), p. 12851.
- [3] L. Redondo-Morata, R. L. Sanford, O. S. Andersen et al., Biophysical Journal, 111 (2016), p. 363.

Electronic transport in redox-active self-assembled monolayers on MoS₂

Kirill Kondratenko¹, Jean-Christophe Le Breton², Bruno Fabre³, Dominique Vuillaume¹.

1. Institut of Electronic, Microelectronic and Nanotechnology, Centre National de la Recherche Scientifique, Villeneuve d'Ascq, France

2. Univ Rennes, CNRS, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, F-35000 Rennes, France

3. Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR 6226, F-35000 Rennes, France.

Transition metal dichalcogenides (TMDs) such as molybdenum disulfide MoS₂ have emerged as next generation materials with a strong potential for spintronic applications due to their high spin-orbit coupling (SOC) leading to a unique spin and valley polarization¹. Combination of these promising properties with the unique tunability of organic molecules opens new opportunities for devices where spin transport is controlled by external stimuli². Similar approach has been explored in the past by utilizing photo-sensible materials to construct optically tuned devices based on 2D materials³. The electro-chemically sensitive molecules adsorbed on MoS₂ surface have already demonstrated their ability to reversibly dope the MoS₂ layer in neutral or oxidized state⁴, thus influencing its electrical properties.

We have utilized 6-(Ferrocenyl)hexanethiol molecule to covalently functionalize MoS₂ monolayer flakes (Figure 1, a). The MoS₂ was mechanically exfoliated on gold (for cross-plane measurements) and SiO₂ (for in-plane measurements); O₂ plasma treatment was employed to increase the density of S-vacancies which serve as grafting sites for thiol-functionalized molecules. After covalent grafting, we observe the disappearance of transporting states related to S-vacancies in MoS₂ by dI/dV spectroscopy, which confirms the functionalization. We also observe additional transporting state in the band gap of monolayer MoS₂ which we attribute to the HOMO of the ferrocenyl molecule.

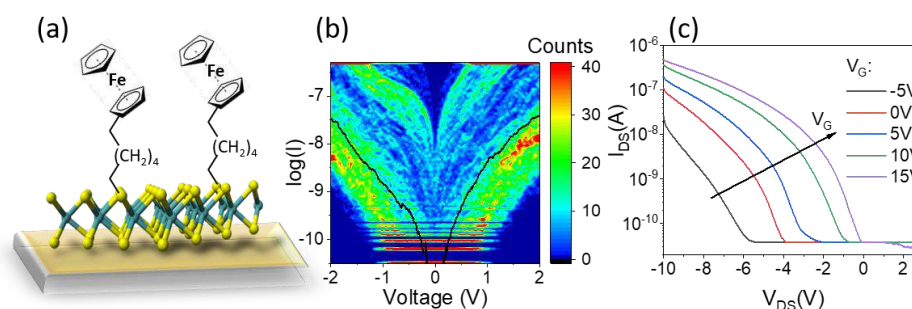


Figure 1: Figure 1: a) Functionalized MoS₂ monolayer sheet with electroactive molecules (6-(Ferrocenyl)hexanethiol). b) 2D histogram of Log(Current)-Voltage curves for ferrocenyl SAM on MoS₂. c) Back-gate field effect on channel current in a MoS₂ monolayer on a SiO₂ substrate.

References

1. Gong, Z. *et al.* Magnetoelectric effects and valley-controlled spin quantum gates in transition metal dichalcogenide bilayers. *Nat. Commun.* **4**, 2053 (2013).
2. Barraud, C. *et al.* Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nat. Phys.* **6**, 615–620 (2010).
3. Zhao, Y., Bertolazzi, S. & Samorì, P. A Universal Approach toward Light-Responsive Two-Dimensional Electronics: Chemically Tailored Hybrid van der Waals Heterostructures. *ACS Nano* **13**, 4814–4825 (2019).
4. Zhao, Y. *et al.* Molecular Approach to Electrochemically Switchable Monolayer MoS₂ Transistors. *Adv. Mater.* **32**, 1–8 (2020).

Correlation between nanoscale thermal and electrical conductivity in PEDOT:OTf thin films

K. Kondratenko, D. Guérin, D. Deresmes, S. Lenfant and D. Vuillaume.

Institut of Electronic, Microelectronic and Nanotechnology, Centre National de la Recherche Scientifique, Villeneuve d'Ascq, France

Conducting polymers are emerging as promising candidates for low cost thermoelectric (TE) devices. Recently, thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) stabilized with trifluoromethanesulfonate (OTf) counter-ions have demonstrated exceptionally high electrical conductivity exceeding 3000 S cm^{-1} [1], which makes it an excellent candidate for potential TE applications. We have used scanning probe microscopy in order to investigate the interplay between electrical and thermal transporting properties of PEDOT:OTf films on nanometric scale. C-AFM allowed us to measure electrical conductivity in out-of-plane direction and revealed significant (about 2 orders) anisotropy due to edge-on orientation of PEDOT chains on the substrate. Null-Point (NP) SThM [2] was used for characterization of local thermal conductivity which demonstrated non-negligible electronic thermal transport in PEDOT:OTf. We modulated electrical conductivity of PEDOT:OTf thin films by employing different co-solvents during deposition as well as reducing agents for post-deposition treatment (de-doping). We measured out-of-plane thermal conductivity values for PEDOT:OTf samples with a wide range of electrical conductivities ($0.04\text{--}140 \text{ S cm}^{-1}$), for the purpose of estimating the electronic contribution to the thermal transport in this material (Figure). We found a vibrational thermal conductivity of $0.34 \pm 0.04 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. From the linear dependence of the electronic contribution of thermal conductivity vs. the electronic conductivity (Wiedemann-Franz law), we infer a Lorenz number of $1.66 \times 10^{-7} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$, larger than the classical Sommerfeld value as also observed in many organic materials [3] for in-plane thermal transport. Applying the recently proposed molecular Wiedemann-Franz law [4], we deduced a reorganization energy of 0.57 eV , a value higher than expected. We conclude that these approaches need to be refined for the case of highly conductive organic polymers.

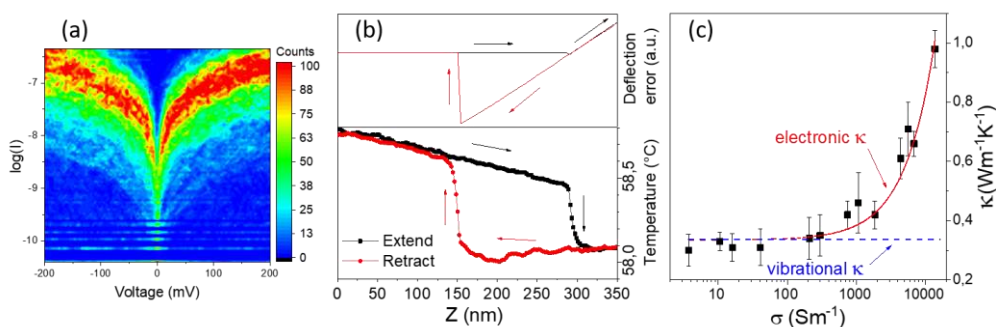


Figure: (a) 2D histogram of 100 C-AFM I-V ramps for pristine PEDOT:OTf; (b) example of NP SThM temperature measurement; (c) plot of out-of-plane thermal conductivity κ as a function of electrical conductivity σ for PEDOT:OTf samples

References

- [1] M. N. Gueye *et al.*, "Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 10, pp. 3462–3468, May 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01035.
- [2] K. Kim, J. Chung, G. Hwang, O. Kwon, and J. S. Lee, "Quantitative Measurement with Scanning Thermal Microscope by Preventing the Distortion Due to the Heat Transfer through the Air," *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 8700–8709, Nov. 2011, doi: 10.1021/nn2026325.
- [3] X. Xu, J. Zhou, and J. Chen, "Thermal Transport in Conductive Polymer-Based Materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 8, p. 1904704, Feb. 2020, doi: 10.1002/adfm.201904704.
- [4] G. T. Craven and A. Nitzan, "Wiedemann–Franz Law for Molecular Hopping Transport," *Nano Lett.*, vol. 20, no. 2, pp. 989–993, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b04070.