

FORUM

des microscopies
à sonde locale

24^{ème} édition

Obernai, du 3 au 7 avril 2023

LUNDI 3 AVRIL

17h30-17h45	Accueil
17h45-18h	Rémisol
18h-20h	Séance Posters
20h	Repas

Les posters doivent être décrochés
le jeudi matin

MARDI 4 AVRIL

8h30-9h40	Philippe Leclere	
9h40-9h45	UPI systems	
9h45-10h15	Pause café	
10h15-10h20	NanoAndMore	
10h20-11h55	Session 1	
	10h20-11h05	Laurent Nony
	11h05-11h30	Oumayma Mlida
	11h30-11h55	Stéphane Lenfant
11h55-12h00	SCHAEFER TECHNIQUES	
12h00-14h00	Repas	
14h00-14h05	NT-MDT	
14h05-15h20	Session 2	
	14h05-14h30	Hugo Valloire
	14h30-14h55	Xavier Henning
	14h55-15h20	Edouard Lebouvier
15h20-15h25	Nanosurf	
15h25-15h55	Pause café	
15h55-16h00	DIGITAL SURF	
16h00-17h15	Session 3	
	16h00-16h25	Jan Patrick Calupitan
	16h25-16h50	Ali Hamadeh
	16h50-17h15	Antoine Hinaut
17h15-17h20	Park Systems France	
17h30-20h	Workshops/ TP (Industriels)	
20h	Repas	

Les Workshops sont sous forme de TP avec :

- *BRUKER,
- *Nanosurf,
- *Park Systems

en parallèle

MERCREDI 5 AVRIL

8h50-10h05	Session 4
8h50-9h15	Rémy Pawlak
9h15-9h40	Alex Fétida
9h40-10h05	Mélissa Hankache

10h05-10h10 **Scienta Omicron**

10h10-10h40 Pause café

10h40-10h45 **ZURICH INSTRUMENTS AG**

10h45-11h35	Session 5
10h45-11h10	Gaëlle Nassar
11h10-11h35	Ahmad Zaarour

11h35-11h40 **Vmicro**

11h40-13h30 Repas

13h30-17h30 **Excursions**

17h30-18h30 **Réunion du Conseil Scientifique**

18h30-20h **Dégustation de vins**

20h Repas

JEUDI 6 AVRIL

8h30-10h30	Session 6
8h30-9h15	Samuel Gresillon
9h15-9h40	Eric Le Moal
9h40-10h05	Katharina Kaiser
10h05-10h30	Hugo Weltz

10h30-10h35 **BRUKER**

10h35-11h00 Pause café

11h00-11h05 **ScienTec**

11h05-11h55	Session 7
11h05-11h30	Thinhinane Aoudjit
11h30-11h55	Camille Fornos

11h55-12h00 **SPECS**

12h00-14h00 Repas

14h00-14h05 **Horiba**

14h05-15h45	Session 8
14h05-14h30	Thomas Jalabert
14h30-14h55	Enora Vuillermet
14h55-15h20	Khaled Kaja
15h20-15h45	Damien Richert

15h45-16h05 Pause café

16h05-17h40	Session 9
16h05-16h50	Tomaso Zambelli
16h50-17h15	Isalyne Drewek
17h15-17h40	Hubert Klein

17h40-20h00 **Traiter les images avec Gwyddion : Nicolas Delorme**

20h Repas

Si vous êtes intéressé par la formation Gwyddion, veuillez télécharger la dernière version du logiciel 2.62

VENDREDI 7 AVRIL

8h30-10h30	Session 10
8h30-9h15	Denis Mariolle
9h15-9h40	Kevin Alhada Lahbabi
9h40-10h05	Loranne Vernisse
10h05-10h30	Thi Quynh Tran

10h30-10h50 Pause café

10h50-11h40	Session 11
10h50-11h15	Pierre Nickmilder
11h15-11h40	João Paulo Cosas Fernandes

11h40-13h30 Repas

Une Navette part du VVF à 11h30

Une Navette part du VVF à 13h40

Sommaire

Avant-Propos.....	1
Remerciements.....	3
Sponsors.....	5
Informations Pratiques.....	6, 7
Excursions.....	9
Comité scientifique et comité local d'organisation	10
Prix de la meilleure présentation orale et prix du meilleur poster	11
Programme Lundi	13
RémisoL.....	15
Programme Mardi	17
Session 01 : Modes électriques.....	25
Session 02 : Techniques innovantes.....	37
Session 03 : Molécules sur surface.....	49
Programme Mercredi	59
Session 04 : STM.....	61
Session 05 : STM.....	73
Programme Jeudi	81
Session 06 : Optique.....	83
Session 07 : Optique.....	97
Session 08 : Mesures électriques.....	107
Session 09 : Biologie.....	117
Programme Vendredi	125
Session 10 : Nanomécanique.....	127
Session 11 : Nanomécanique.....	137
Session Poster	142
Liste des participants	198
Présentation de l'artiste G. Gunaratnam.....	201

Avant-Propos



Le 24ème Forum des microscopies à sonde locale aura lieu du 3 au 7 avril 2023 au pied du Mont St Odile, à Obernai, un village alsacien typique avec ses maisons à colombages et sa tradition viticole, à une trentaine de kilomètres de Strasbourg.

Depuis sa première édition en 1998 à Sangatte, le Forum a vocation à réunir annuellement les utilisateurs de tout horizon (biologistes, chimistes, physiciens, ingénieurs, ...) des microscopies à sonde locale et d'être un lieu d'échanges entre experts et novices avec une forte participation des doctorants.

Outre des interventions de chercheurs confirmés, le Forum réserve traditionnellement une large place aux doctorants et aux jeunes chercheurs, qui peuvent y présenter le fruit de leurs travaux dans un cadre professionnel et convivial. Les sociétés commercialisant des produits dans le domaine des microscopies à sonde locale seront invitées, comme chaque année, à venir présenter les nouveautés et à interagir avec les utilisateurs, à travers de nombreux stands présents durant les 5 jours que dure le forum.

Le Forum débutera le lundi 3 avril à 17h30 par une session poster et se terminera à 12h15 le vendredi 7 avril. Le programme se décline en conférences générales introductives, en présentations orales sélectionnées par le conseil scientifique du forum et en séances posters. Ainsi, les posters seront affichés durant tout le forum dans la salle des posters à proximité de la salle des exposants, ce qui favorisera les discussions autour des affiches lors des pauses.

Cette année, l'accent sera mis sur les modes de fonctionnement de la microscopie à force atomique et des différentes techniques associées, avec quelques cours théoriques suivis d'exposés thématiques en rapport avec le cours. Deux ateliers auront lieu dans la soirée du mardi et du jeudi, l'un dédié au traitement des images avec le logiciel Gwyddion, et l'autre permettant à ceux qui le désirent de se former aux techniques AFM à travers des travaux pratiques proposés par les exposants sur les appareils présents.

Nous sommes ravis de vous accueillir au pied des Vosges et de la plaine d'Alsace, dans un lieu chargé d'histoire et d'une très grande beauté. L'après-midi du mercredi vous permettra d'apprécier les différentes facettes de l'Alsace !



Pour le comité local d'organisation,
Jean-Luc Bubendorff, Aissam Airoudj, Marion Cranney,
Laurent Limot, Mirceau Rastei et Guillaume Schull

Remerciements

L'organisation d'un évènement comme le Forum ne peut se faire sans appui technique, administratif, financier, logistique, artistique...

Nous souhaitons ici remercier l'ensemble des personnes et sponsors qui nous ont été d'une aide précieuse:

- David Albertini du réseau RéMiSoL et pour son travail sur le site sondeslocales.fr, la communication, les conseils à l'arrache, son temps non compté (dont le weekend!), son action calmante, ses mails piquants de rappel...
- Les intervenants invités, qui ont bien voulu se charger des cours d'introduction
- Les Universités de Strasbourg et de Haute-Alsace pour le soutien financier et matériel, particulièrement le directeur de la FST de l'UHA Mickaël Derivaz et l'équipe du SMILE
- Martine Annino et Patricia Hemmerlin de la FST de l'UHA pour leur soutien administratif sans faille, leur patience et leur disponibilité
- Les directions de l'IS2M et de l'IPCMS pour le soutien financier et matériel
- Le personnel du VVF pour leur patience et leur aide
- Gina Gunaratnam de l'EPS pour ses œuvres artistiques et son implication
- Plus toutes celles et ceux que nous oublions!

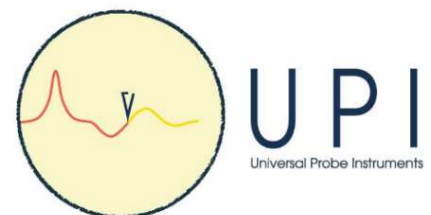
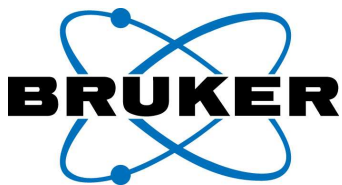
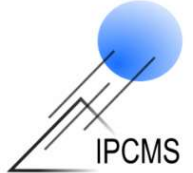
Ainsi que nos autres partenaires académiques et industriels que nous remercions pour leur support financier de cet évènement.





Hierarchical & Functional
Materials for health,
environment & energy |
HiFunMat

The Interdisciplinary thematic institutes
of the University of Strasbourg | Inserm
funded under the Excellence Initiative program



Informations Pratiques

Le Forum se déroulera au VVF La Plaine d'Alsace, situé au 2 rue de Berlin à OBERNAI.
La réception est ouverte tous les jours de 8h à 11h.

Le plan de l'implantation des bâtiments du VVF est indiqué ci-contre:

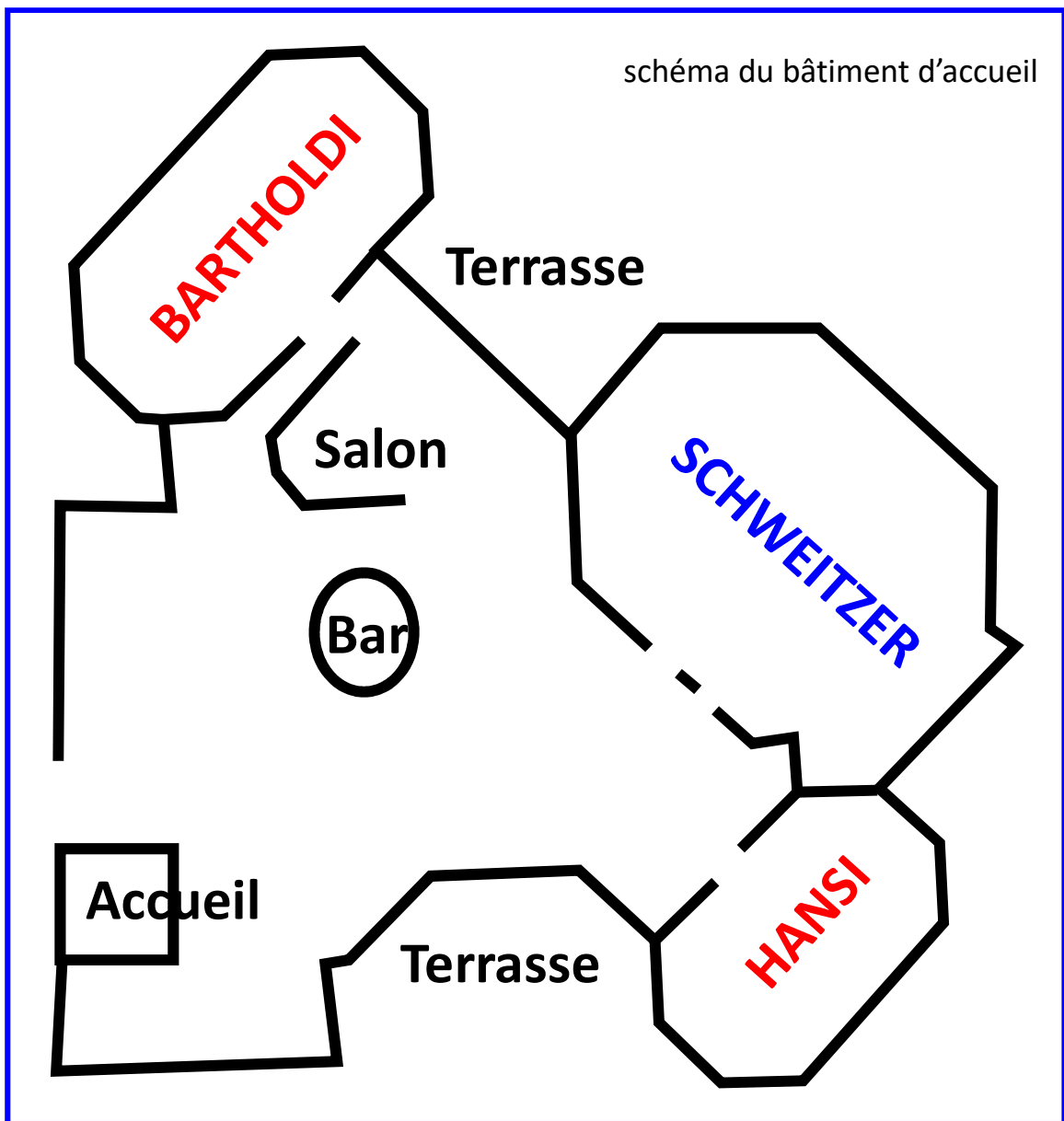


- Remises des clés de chambres le lundi à partir de 17h
- Les posters doivent être décrochés le jeudi matin
- Libération des logements à 10h le jour du départ, avec remise des clés et des badges

Tout a lieu dans le bâtiment d'accueil (cerclé en rouge) :

- Les séances plénières se tiendront dans la salle "**Schweitzer**".
- Les exposants installeront leurs stands dans les salles "**Hansi**" et "**Bartholdi**", ainsi que dans l'espace à proximité du bar.
- La séance poster se déroulera en salle "**Hansi**" le lundi soir. Les posters pourront rester accrochés jusqu'au jeudi matin.
- Les pauses-café se tiendront autour du bar.

La salle de restauration se trouvent au 1^{er} étage du bâtiment d'accueil.



La gare SNCF d'Obernai est située à 2km du centre VVF.

Les navettes du Forum entre la gare SNCF d'Obernai et le lieu du Forum sont prévues aux horaires suivants:

- Bus au départ de la gare le lundi 3 avril à 16h40 pour le VVF
- Bus au départ du VVF le vendredi 7 avril à 11h30 pour la gare
- Bus au départ du VVF le vendredi 7 avril à 13h45 pour la gare

Sinon, le bus de ville ligne A direction "Camping" assure la connexion entre la gare et le centre VVF. Il faut descendre à l'arrêt "Camping".

<https://www.passo.fr/horaires/horaires-des-lignes/>

Enfin, Il existe un bus entre la Gare Routière des Halles de Strasbourg (à 600m de la Gare Centrale SNCF) et le VVF d'Obernai : prendre le bus 257 (2.5€ aller simple, achat dans le bus, 1h de trajet) et descendre à l'arrêt 'Obernai-Piscine'. Le VVF est à 400m.

<https://www.ctbr67.fr/lignes-saisonnières/mont-sainte-odile-champ-du-feu/>

Excursions

Pour l'après-midi du mercredi 5 avril, de 13h30 à 17h30, nous vous proposons deux excursions (sponsorisées par la société Nanosurf AG):

- **soit une visite guidée du Mont Sainte-Odile** : Le Mont Sainte-Odile est surmonté par l'abbaye de Hohenbourg, datant du VIIème siècle et comprenant de nombreux bâtiments. Cette abbaye, qui se situe sur un plateau rocheux au milieu des forêts, bénéficie d'une très belle vue sur la plaine d'Alsace et est entourée d'une enceinte en pierres appelée le mur païen (balade dans la forêt possible).



- **soit une visite libre de Colmar** : Un bus vous déposera dans le centre ville de Colmar, où vous aurez alors quartier libre pour visiter cette jolie ville.



La journée continuera par une dégustation de vins d'Alsace au VVF de 18h30 à 20h, sponsorisée par la société Park Systems.

Puis elle se conclura en beauté par le dîner de gala.



Comité scientifique

David ALBERTINI Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), Lyon

Renaud BACHELOT Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO), Troyes

Elizabeth BOER-DUCHEMIN Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), Orsay

Xavier BOUJU Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), Toulouse

Jean-Pierre BUCHER Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), Strasbourg

Jean-Luc BUBENDORFF Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Mulhouse

Michel DROUET Institut Pprime, Poitiers

Céline FIORINI Laboratoire d'Electronique et nanoPhotonique Organique (LEPO), Gif sur Yvette

Samuel GRESILLON Laboratoire Photons Et Matière (LPEM), Paris

Benoît HACKENS Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Nanoscopic Physics (IMCN/NAPS), Louvain-la-Neuve (B)

Hubert KLEIN Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM), Marseille

Philippe LECLERE Laboratory for Chemistry of Novel Materials (CNM), Mons (B)

Denis MARIOLLE CEA LETI, Grenoble

Laurent NONY Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP), Marseille

Bernard NYSTEN Laboratoire de science des polymères (POLY), Louvain la Neuve (B)

Frank PALMINO Franche-Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique - Sciences et Technologies (FEMTO - ST), Besançon

Lionel PATRONE Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), Marseille

Agnès PIEDNOIR Institut Lumière Matière (ILM), Lyon

Michel RAMONDA Laboratoire de Microscopie en Champ Proche (LMCP), Montpellier

Tomaso ZAMBELLI Laboratory of Biosensors and Bioelectronics, Zurich (CH)

Comité local d'organisation

Jean-Luc BUBENDORFF Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Mulhouse

Aissam AIROUDJ Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Mulhouse

Marion CRANNEY Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Mulhouse

Laurent LIMOT Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), Strasbourg

Mircea RASTEI Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), Strasbourg

Guillaume SCHULL Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), Strasbourg

Prix de la meilleure présentation orale et prix du meilleur poster

Cette année encore, deux prix, remis lors de la soirée de gala, récompenseront la meilleure présentation orale faite par un.e étudiant.e en thèse, ainsi que le meilleur poster. Afin de garantir un maximum d'équité, le prix de la meilleure présentation sera attribué par un jury dont les membres, choisis par les membres du comité local parmi les membres du conseil scientifique, se sont engagés à assister à toutes les présentations éligibles pendant la durée du Forum. Le prix du meilleur poster sera attribué par vote collégial.

Les présentations éligibles aux deux prix sont identifiées dans le livret par le symbole:



Le prix de la meilleure présentation orale est sponsorisé par la société NT-MDT France:



Le prix du meilleur poster est sponsorisé par la société SPECS Surface Nano Analysis GmbH:



LUNDI 3 AVRIL

17h30-17h45

17h45-18h

18h-20h

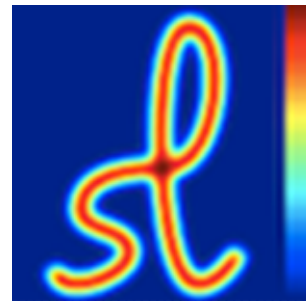
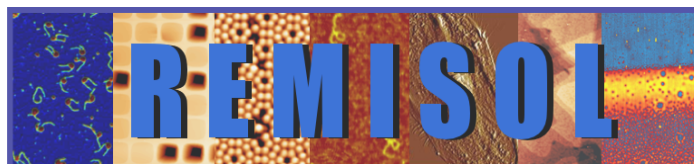
20h

Accueil

Rémisol

Séance Posters

Repas



En 2008 le CNRS via la Mission Ressources et Compétences Technologiques (MRCT) contacta le conseil scientifique (CS) du Forum pour créer un réseau technologique autour du champ proche. L'intérêt de se regrouper en réseau est évident, aussi un comité de pilotage issu du CS s'organisa pour fonder le Réseau des Microscopies à Sondes Locales, **RéMiSoL**, puis de créer une liste de diffusion et un site web pour les futurs échanges.

RéMiSoL a pour but de fédérer des physiciens, des chimistes, des biologistes, des mécaniciens, qu'ils soient utilisateurs et/ou développeurs, autour de techniques de pointes que sont les microscopies à effet tunnel et à force atomique sans oublier l'optique en champ proche.

Ses missions sont de:

- Suivre les évolutions thématiques et techniques de notre jeune communauté et rester attentif à l'émergence de nouvelles applications autour du champ proche,
- Favoriser la communication au sein de la communauté et entre les différentes communautés de métiers du CNRS (Laboratoires, GDR, réseaux métiers, réseaux technologiques...),
- Initier et aider les échanges et les transferts de compétences techniques avec l'aide de la Mission pour les Initiatives Transverses et Interdisciplinaires (MITI, remplaçant depuis 2018 la MRCT puis la MI) et/ou des délégations régionales,
- Supporter des journées et ateliers thématiques concernant de nouveaux domaines d'utilisation ou des développements techniques autour de la microscopie à champ proche,
- Soutenir financièrement et matériellement (prêt et/ou mutualisation de matériels) des projets scientifiques innovants.

Actuellement, RéMiSoL soutient les initiatives qui permettent de fédérer des communautés autour de thèmes divers. Les actions émanent principalement des besoins de ses membres, mais aussi du besoin d'ouverture aux autres réseaux technologiques du CNRS afin d'apporter à des problématiques particulières l'éclairage de plusieurs communautés et ainsi faire sauter certains verrous scientifiques et techniques. Le travail de réflexion et d'organisation des actions est confié à des groupes de travail (GT) qui ont toute liberté quant au choix du format et la réalisation des actions.

Les actions qui émanent de ces GT et qui sont soutenues par RéMiSoL soit sur fonds propres soit sous le format d'Action Nationale de Formation (ANF) sont de différents formats :

- les **ateliers** autour de microscopes et d'un thème précis,
- les **journée thématiques** qui proposent de décrire un domaine et d'ouvrir des débats,
- les **incitations au transfert de compétence** (ITC) qui est une formation individualisée.

Quelques adresses (très) utiles:

- RéMiSoL : <http://remisol.cnrs.fr>
- Mission pour les Initiatives Transverses et Interdisciplinaires : <http://miti.cnrs.fr>
- Adhérer à RéMiSoL : <https://listes.services.cnrs.fr/www/subscribe/remisol>
- Écrire à la liste de diffusion : remisol@services.cnrs.fr
- Nouvelles actions et archives des Actions de RéMiSoL : <https://indico.mathrice.fr/category/41/>

MARDI 4 AVRIL

8h30-9h40	Philippe Leclere Révéler le nanomonde grâce à la microscopie à force atomique !		
9h40-9h45	UPI systems		
9h45-10h15	Pause café		
10h15-10h20	NanoAndMore		
10h20-11h55	Session 1 : Modes électriques		
	10h20-11h05	Laurent Nony	Microscopie de sonde de Kelvin : concepts et applications
	11h05-11h30	Oumayma Mlida	Élaboration de nanofibres piézoélectriques composites de type PVDF/BTO et caractérisation électrique locale
	11h30-11h55	Stéphane Lenfant	Transport électronique de nanocristaux d'analogues de bleu de Prusse mesuré par Conductive-AFM
11h55-12h00	SCHAEFER TECHNIQUES		
12h00-14h00	Repas		
14h00-14h05	NT-MDT		
14h05-15h20	Session 2 : Techniques innovantes		
	14h05-14h30	Hugo Valloire	Cartographies DFRT-SSPFM des propriétés ferroélectriques et électrostatiques d'un film mince de KNN
	14h30-14h55	Xavier Henning	Spectroscopie Photovoltaïque Locale par h v-AFM : application à des couches minces ferroélectriques
	14h55-15h20	Edouard Lebouvier	Conception de sondes AFM à pointes très longues : application au champ proche optique infrarouge et térahertz
15h20-15h25	Nanosurf		
15h25-15h55	Pause café		
15h55-16h00	DIGITAL SURF		
16h00-17h15	Session 3 : Molécules sur surface		
	16h00-16h25	Jan Patrick Calupitan	On-surface synthesis of π -magnetic molecules: pentacene and triangulene derivatives
	16h25-16h50	Ali Hamadeh	Facile collisional dissociation of N ₂ on a Si(111)-7x7 surface at room temperature
	16h50-17h15	Antoine Hinaut	Etude de nanorubans de graphène synthétisés en solution introduits sous ultra-haut vide par electrospray
17h15-17h20	Park Systems France		
17h30-20h	Workshops/ TP (Industriels)		
	Les Workshops sont sous forme de TP avec BRUKER, Nanosurf et Park Systems en parallèle		
20h	Repas		

Révéler le nanomonde grâce à la microscopie à force atomique !

Philippe LECLERE

*Université de Mons (UMONS)
Institut de Recherche en Sciences et Ingénierie des Matériaux
Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie (LPNE)
19 Avenue Victor Maistriau, B 7000 Mons (Belgique)*

philippe.leclere@umons.ac.be

L'histoire de la microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy – AFM*) remonte aux années 1980, lorsque les physiciens G. Binnig et H. Rohrer ont développé le microscope à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscope – STM*) à IBM Zurich. Le STM a permis de « voir » des atomes pour la première fois, mais il y avait des limitations, notamment en termes de caractérisation de surfaces non conductrices et de mesures de forces.

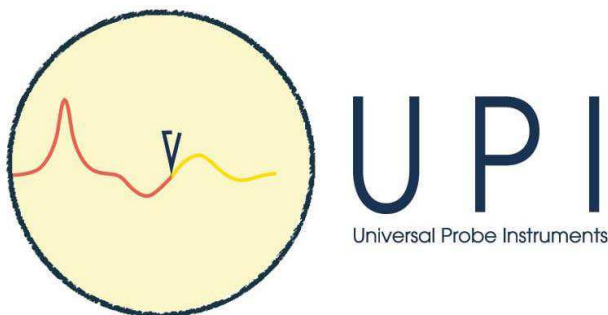
En 1986, C. Quate et Ch. Gerber ont publié un article décrivant un nouveau type de microscope qui mesurait les forces entre une pointe de sonde et la surface d'un échantillon. Cette technique a véritablement révolutionné la manière dont les scientifiques pouvaient étudier les propriétés physiques et chimiques des surfaces à l'échelle atomique.

Au fil des années, l'AFM a été développée et améliorée par des innovations dans de nombreux domaines de la biologie, de la chimie et de la physique. Elle est maintenant largement utilisée dans une grande variété d'applications de l'électronique, de la médecine, de l'énergie et de l'environnement. L'AFM est devenue un outil polyvalent important pour la nanotechnologie, car elle permet aux scientifiques de manipuler et de mesurer (idéalement de manière quantitative) les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique.

Durant ce cours, nous aborderons succinctement le rôle des principales composantes d'un microscope AFM (sonde, scanner piézoélectrique, détecteur(s) de position, système de contrôle et de gestion des données) tout en précisant leurs caractéristiques essentielles ainsi que leurs limitations. Nous décrirons ensuite, au travers de nombreux exemples, les principaux modes d'imagerie et de spectroscopies permettant d'obtenir différentes informations sur les surfaces, les interfaces et les interphases de l'échantillon analysé.

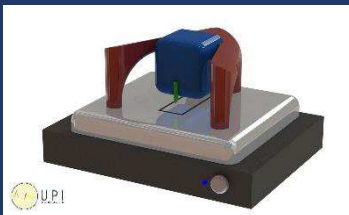
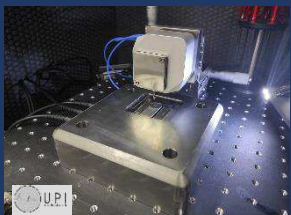
In fine, nous discuterons des développements récents et futurs car la technique AFM continue d'évoluer afin de mieux répondre aux besoins des scientifiques et des ingénieurs. Il s'agira, en autres, de l'amélioration de la résolution et de la vitesse d'acquisition, du développement de fonctionnalités multi-modales comme l'intégration d'autres techniques d'imagerie, de l'automatisation des tâches courantes comme le positionnement et la calibration de la pointe, de l'analyse par des algorithmes adaptés des nombreuses données collectées et, surtout, de rendre les résultats plus reproductibles.

Une nouvelle approche de la microscopie à sonde locale



Un instrument, une infinité de mesures...

Une gamme de microscopes adaptés à tous et pour tous types de mesures



Capteur macroscopique unique

—> Prise en main intuitive

Découplage senseur/sonde

—> Sondes multiples pour une infinité de mesures

Architecture ouverte

—> Couplage aisé à d'autres systèmes d'analyse

WWW.UPI-SYSTEMS.COM

21



NANOANDMORE

The World of Science and Technology



Your number one source for SPM supplies

NanoAndMore France

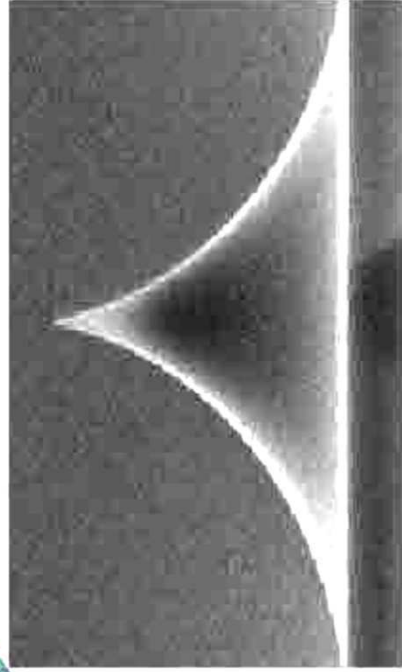
33 rue Vital

75016 PARIS

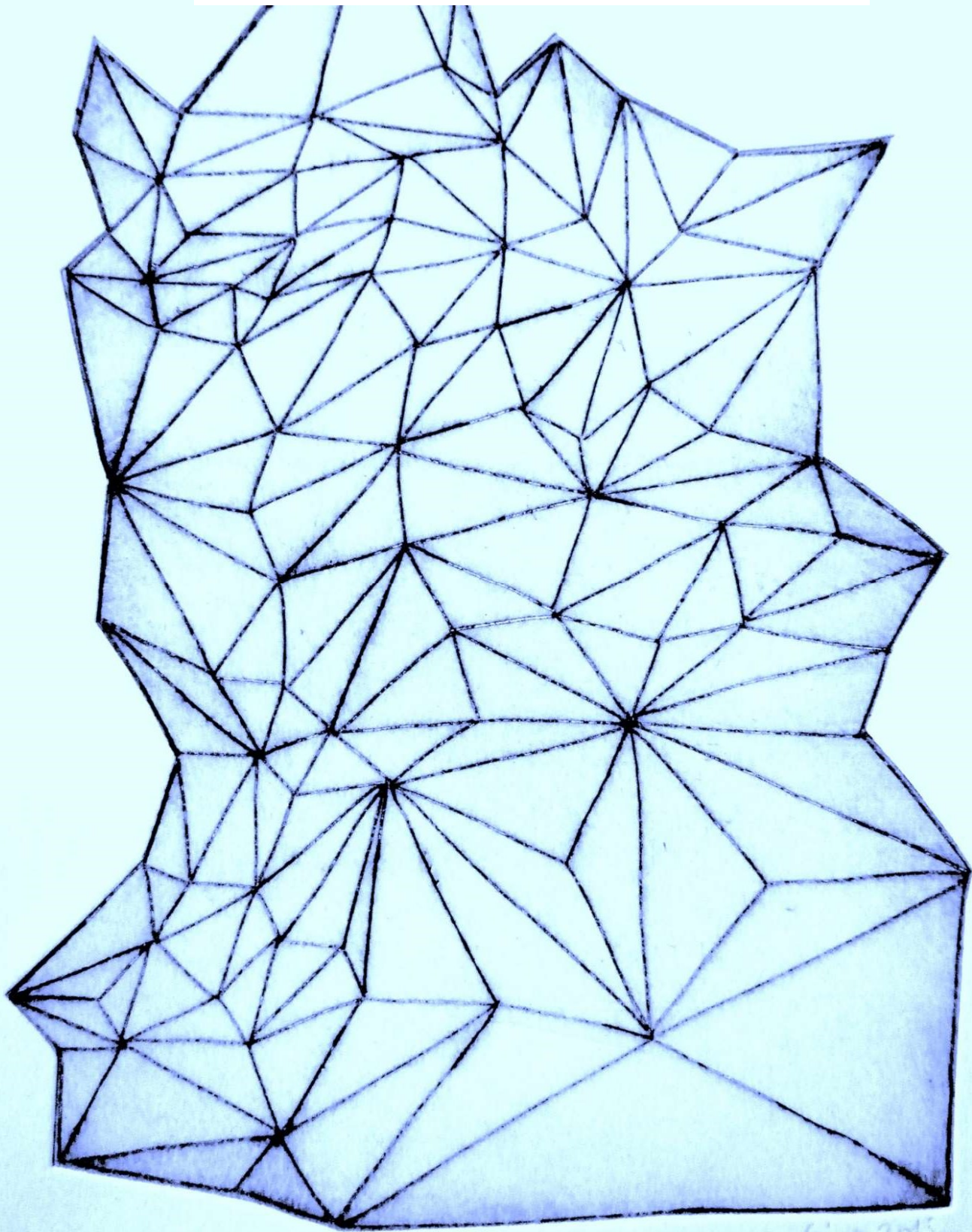
tel 0142882967

email: sales@nanoandmore.fr

www.nanoandmore.fr



SESSION 1



modes électriques

Microscopie de sonde de Kelvin : concepts et applications

Laurent Nony

Aix-Marseille Université, IM2NP, UMR CNRS 7334

laurent.nony@im2np.fr

Depuis son invention en 1986, la microscopie à force atomique (AFM) a vu le nombre des champs disciplinaires dans lesquels elle était impliquée augmenter de façon exponentielle : physique fondamentale et appliquée, chimie, médecine/biologie, industrie, spatial... Depuis les caractérisations « topographiques » pionnières à l'échelle de quelques nanomètres¹ jusqu'à la résolution intramoléculaire², depuis les premières mesures de nano mécanique³, jusqu'à l'étude des processus tribologiques à l'échelle atomique⁴, depuis les premières cartographies de conductivité⁵ jusqu'au contrôle de l'état de charge d'un atome⁶, la technique n'a cessé de se développer avec une sensibilité, et une versatilité, toujours accrues.

Concernant la dernière classe de mesures évoquées, beaucoup de « modes électriques » de l'AFM se sont développés, permettant, sur les échantillons idoines, des cartographies nanométriques de conductivité (Conductive-AFM), champ électrique (Electric Force Microscopy), capacité (Scanning Capacitance Microscopy), résistivité (Scanning Spreading Resistance Microscopy), piézoélectricité (Piezoresponse Force Microscopy) et de différence de potentiel de contact (CPD) telle que mesurée en microscopie de sonde de Kelvin (KPFM)... Si leur typologie de mesure les caractérise facilement, la mise en œuvre instrumentale de ces modes avec l'AFM est spécifique et peut paraître confuse au non-initié. Ainsi, pour certains la pointe doit être au contact de l'échantillon, quand d'autres s'exploitent en mode dynamique (à pression atmosphériques : tapping, ou sous ultra-vide : AFM non-contact), sur un ou plusieurs modes propres du cantilever... Certains peuvent être exploités en mode de balayage simple, ou double passe, d'autres en mode spectroscopique (x,y) ou « Data-cube » (x,y,z)...

Dans ce cours introductif, nous nous concentrerons uniquement sur le couplage de l'AFM avec la microscopie de sonde de Kelvin, en tentant de bien préciser ses contours afin de lever toute confusion. La technique KPFM, développée dès 1991,⁷ repose sur la compensation des composantes de forces électrostatiques qui se développent entre la pointe de l'AFM et l'échantillon, conducteur ou non, lorsqu'ils sont connectés électriquement. Cette mesure peut **conditionnellement** être reliée au CPD pointe-échantillon local, *i.e.* à la différence entre leurs travaux de sortie. Néanmoins, le raccourci KPFM = CPD est abusif. Ainsi, comprendre l'origine de ces forces, dont la nature dépend du régime d'interaction de la pointe avec la surface, reste un point central pour comprendre l'origine du signal KPFM.

Nous présenterons les concepts instrumentaux et les fondements théoriques de la technique. Nous donnerons des exemples d'applications à pression atmosphérique et sous ultra-vide, ainsi que des évolutions récentes, en relation avec des mesures spectroscopiques « Data-cube » et des mesures CPD résolues en temps.

¹ G. Binnig *et al.*, Physical Review Letters **56**, 930 (1986)

² L. Gross *et al.*, Science **325**, 1110 (2009)

³ A.V. Kulkarni, B. Bhushan, Thin Solid Films **290**, 206-210 (1996)

⁴ L. Gigli *et al.*, ACS Nano **13**, 689-697 (2019)

⁵ S. Morita *et al.*, Applied Surf. Sci. **75**, 151-156 (1994)

⁶ L. Gross *et al.*, Science **324**, 1428 (2009)

⁷ M. Nonnenmacher *et al.*, Appl. Phys. Lett. **58**, 2921 (1991)

Élaboration de nanofibres piézoélectriques composites de type PVDF/BTO et caractérisation électrique locale



Oumayma Mlida^{1,2}, Antonio Da Costa¹, Andrea Cerrata², Romain Bourrellier², Nicolas Tabary³, 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 Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

oumayma_mlida@ens.univ-artois.fr

L'augmentation de la demande globale en énergie encourage l'utilisation des énergies renouvelables. Dans ce cadre, les énergies de type vibratoire qui nous entourent et qui sont aujourd'hui perdues représentent une voie prometteuse. En effet, en mettant à profit l'effet piézoélectrique, elles peuvent être converties en électricité.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette étude, qui porte sur le développement de nanofibres composites piézoélectriques de type polymère/céramique. Ces matériaux hybrides unissent ainsi les coefficients piézoélectriques élevés des céramiques à la flexibilité mécanique de la matrice polymère.

La première étape de l'étude a porté sur l'élaboration de composites piézoélectriques à matrice polymère PVDF dans laquelle des particules céramiques de BaTiO₃ ont été dispersées, sous la forme de nanofibres à l'aide du procédé d'électrofilage. Cette voie de fabrication permet d'induire la phase cristalline polaire β du PVDF nécessaire aux propriétés électroactives, grâce aux effets conjoints de l'étrépage mécanique et de la tension électrique appliquée durant le processus d'élaboration (figure 1.I) [1,2,3]. Les propriétés structurales et microstructurales ont ensuite été caractérisées par les techniques FT-IR, ATG, DSC et MEB. La présence de la phase polaire β du PVDF souhaitée a pu être mise en évidence d'une part, tandis que les fractions de phases amorphes et cristallines ainsi que les taux de phases polaires et non-polaires ont pu d'autre part être déterminés au sein des fibres composites élaborées. La dispersion des particules de BaTiO₃ au sein des fibres a également été observée (figure 1.II). Enfin, l'objectif principal sera de sonder localement les propriétés morphologiques (figure 1.III), piézoélectriques, ferroélectriques et mécaniques à l'aide du mode PinPoint de l'AFM, afin de comprendre le rôle joué par les inclusions de nanocharges inorganiques sur les propriétés structurales et électroactives des fibres polymériques.

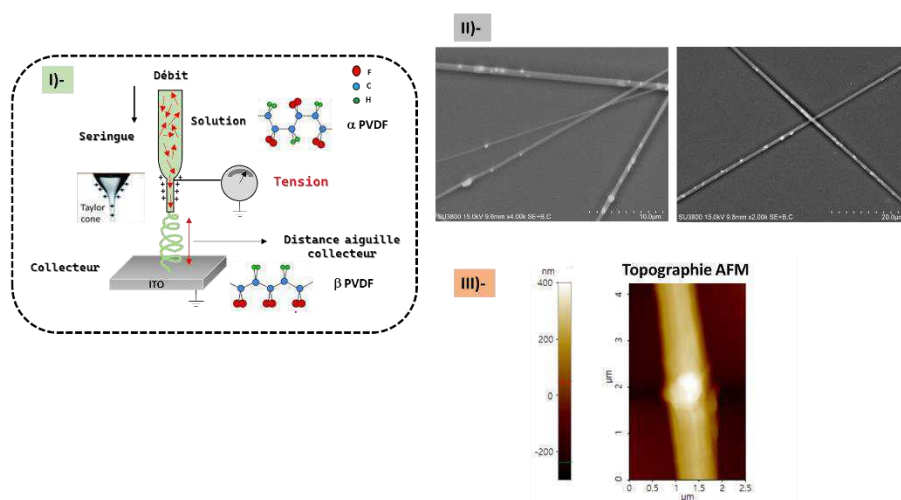


Figure 1 : I) Processus d'élaboration des nanofibres de PVDF, II) images MEB des nanofibres composites PVDF/BTO, et III) image topographique AFM d'une fibre composite PVDF/BTO.

Références

- [1] H. Gade, S. Nikam, G. G. Chase, D. H. Reneker, *Polymer* **2021**, 228, 123902.
- [2] Y. Guo, H. Zhang, Y. Zhong, S. Shi, Z. Wang, P. Wang, Y. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 15, 5242-5252.
- [3] P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 683-706.

Transport électronique de nanocristaux d'analogues de bleu de Prusse mesuré par Conductive-AFM.

Hugo Therssen¹, Talal Mallah², Dominique Vuillaume¹, Thierry Mélin¹, **Stéphane Lenfant¹**

1. Univ. Lille, CNRS, Univ. Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520, IEMN Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, F-59000 Lille, France.

2. Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), CNRS, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay Cedex, France.

Les nanocristaux (NC) d'analogue de bleu de Prusse (PBA) sont des nano-objets à la frontière entre les molécules et les matériaux bulk. Ces NCs possèdent des propriétés qui peuvent être utilisées pour différentes applications du stockage d'informations aux applications biomédicales [1], en passant par l'électronique moléculaire [2]. Nous présentons ici une étude des propriétés de transport électronique à l'échelle nanométrique par *Conductive-AFM* (Figure 1b) de ces NCs cubiques individuels de PBA de $\text{CsCo}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (Figure 1a) déposés sur un substrat de graphite (*highly ordered pyrolytic graphite* –HOPG-) en fonction de leur taille (15 nm, 30 nm et 50 nm).

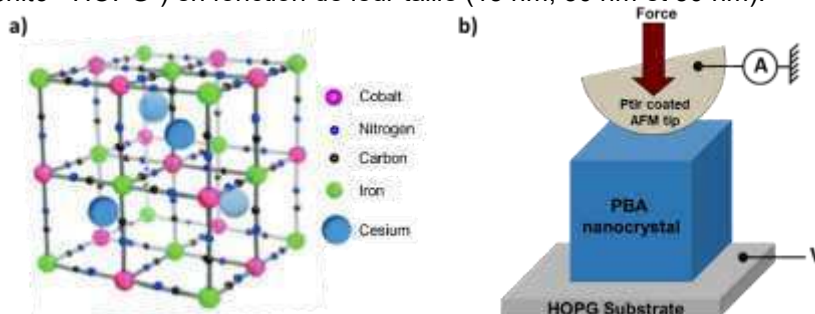


Figure 1 : (a) Schéma de la cellule unitaire de la structure fcc des NCs de CsCoFePBA . Le paramètre de cellule est proche de 10 Å. (b) Schéma des expériences *Conductive-AFM* réalisées, dans lesquelles un NC de PBA individuel avec une taille caractéristique de 15 à 50 nm est déposé sur un substrat HOPG fraîchement clivé. Les statistiques des caractéristiques IV sont enregistrées en utilisant une force contrôlée et appliquée sur la pointe d'environ 20 nN. La pointe *Conductive-AFM* couverte de PtIr est mise à la masse, la tension V est appliquée sur le substrat de HOPG.

La figure 2 présente un exemple de caractéristique courant-tension IV mesurée sur un NC de CsCoFePBA de 15 nm. Les histogrammes 2D courant-tension IV (Figure 2a) révèlent des valeurs de courant peu dispersées indiquant une acquisition reproductible et contrôlée des caractéristiques IVs avec le *Conductive-AFM*.

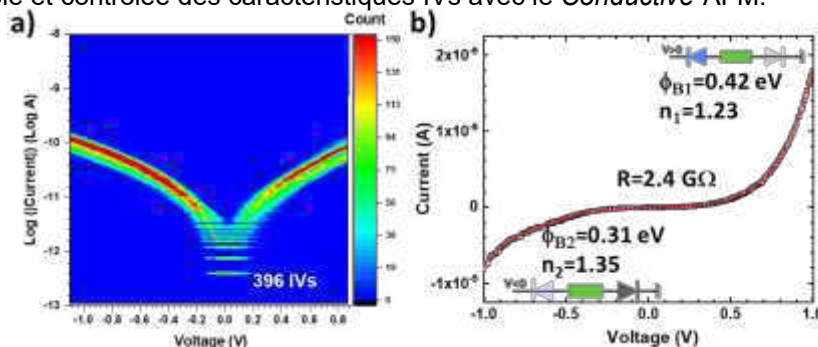


Figure 2 : (a) Exemple d'histogramme 2D courant-tension I(V) mesuré par *Conductive-AFM* sur un NC de CsCoFePBA de 15 nm de taille nominal. (b) Courbe $\bar{I}(V)$ moyenne (carrés noirs) correspondant à l'histogramme 2D, ajustée par un modèle de deux diodes Schottky en série avec une résistance (ligne rouge). En encart les circuits électriques équivalents, avec en plus clair les diodes en régime direct.

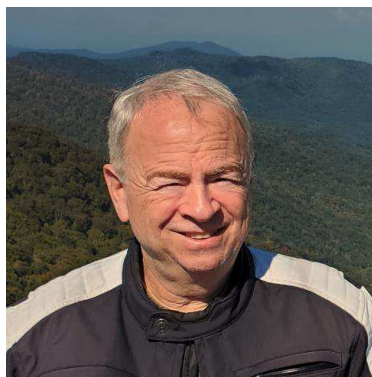
Les mesures IVs réalisées sur plusieurs NCs de même taille et pour chaque taille sont ajustées par un modèle de conduction électronique intégrant deux diodes Schottky dos à dos (correspondant aux interfaces NC/*Conductive-AFM* et HOPG/NC) en série avec une résistance (résistance intrinsèque du NC) (Figure 2b). Cette analyse démontre que ces NCs de PBA présentent des barrières d'injection d'électrons presque indépendantes de la taille du NC, d'environ $0,41 \pm 0,02 \text{ eV}$ et $0,27 \pm 0,03 \text{ eV}$ à l'interface HOPG/NC et NC/*Conductive-AFM* respectivement. La résistance obtenue avec ce modèle donne une conductivité électronique intrinsèque du NC évoluant de valeurs largement dispersées comprise entre $\sim 5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ pour la taille de 15 nm, à une conductivité moins dispersée entre $2 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pour les NC de 50 nm. Les origines de l'inhomogénéité de la conductivité seront discutées en relation avec la taille des NCs et les fluctuations stœchiométriques des NCs de $\text{CsCo}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

[1] Catala, L.; Mallah, T., *Coordination Chemistry Reviews* 2017, 346, 32-61. DOI: [10.1016/j.ccr.2017.04.005](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.005).

[2] Bonnet, R.; Lenfant, S.; Mazerat, S.; Mallah, T.; Vuillaume, D., *Nanoscale* 2020, 12 (39), 20374-20385. DOI: [10.1039/d0nr06971j](https://doi.org/10.1039/d0nr06971j).



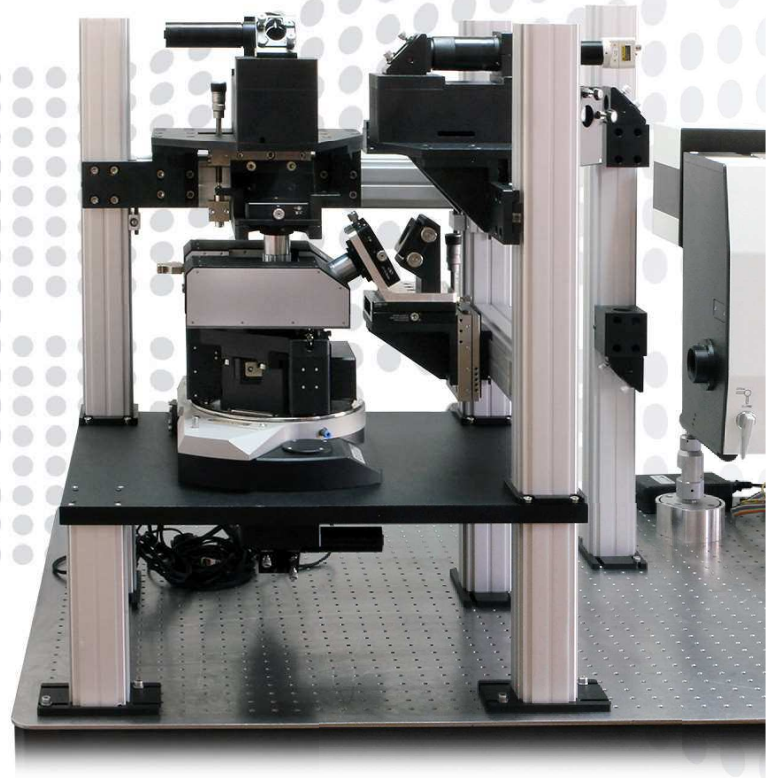
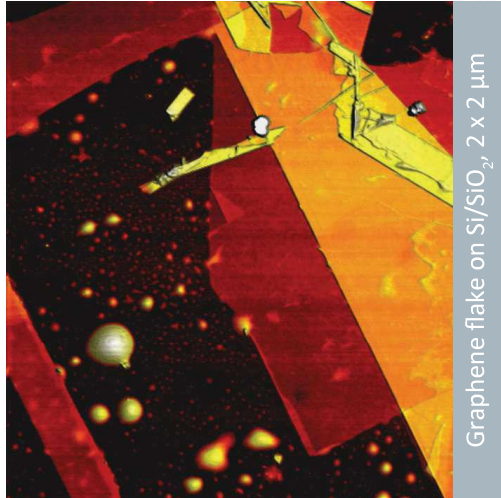
Latest Scanning Probe Microscopy innovations from RHK Technology



RHK Technology was founded in 1981 to develop new research tools for the Surface Science research community. The first product introduced was High Resolution Electron Energy Loss Spectrometers (HREELS) followed by a Digital Temperature Controller for Temperature Programmed Desorption (TPD) measurements. RHK introduced its first Scanning Probe Microscope control system in 1988. In the intervening 35 years RHK has developed a wide range of cutting-edge Scanning Probe Microscopes focused on UHV and cryogenic environments. The company is located in Troy Michigan and has delivered over 1500 SPM systems to over 40 countries around the world.

Adam Kollin, the founder and CEO of RHK Technology graduated from the University of Michigan in 1976. He remains the CEO and is assisted by an experienced and talented staff of scientists and engineers. Two of his sons are in charge of SPM controller development and support and vacuum system development. Adam will discuss the latest advances from RHK including their new tenth generation SPM control system, the R10. Further advances in their cryo-free SPM system will be highlighted such as the lowered base temperature to 7K and the new Lumin-SLT that features a 70% light collection efficiency for Cathode luminescence (CL) Photoluminescence (PL), STM Light Emission (STM-LE) as well as Raman spectroscopy studies.

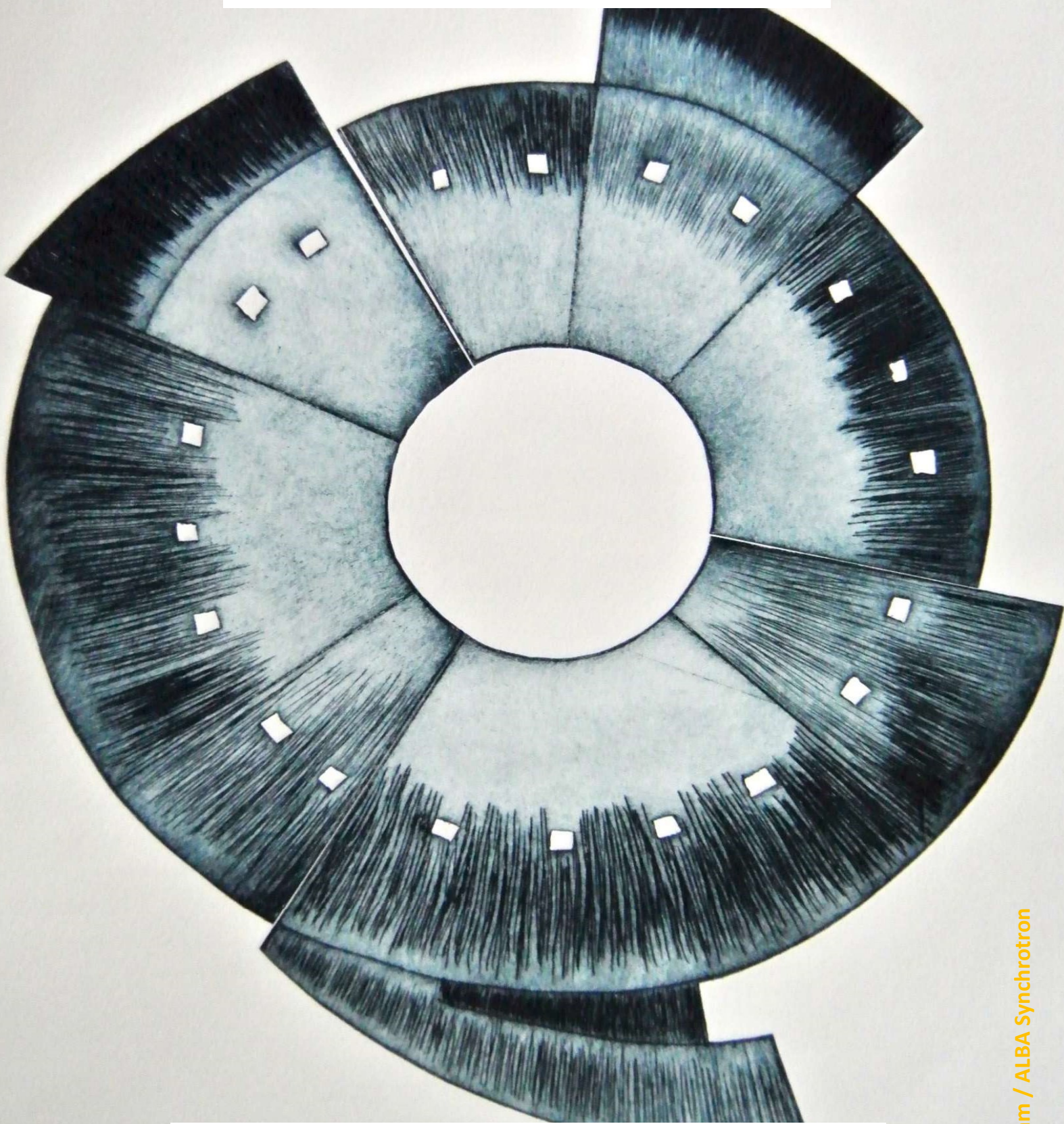
AFM - Raman - SNOM - TERS



NTEGRA SPECTRA II

- High-performance versatile AFM
- Optical access from top, side and bottom optimized for Raman, TERS and SNOM
- Flexible optical design providing any combination of excitation/collection configurations
- Automated AFM laser, probe and photodiode alignment
- User-friendly change of wavelength of AFM registration system laser and photodiode
- Easy and user-friendly change of objectives

SESSION 2



techniques innovantes

Cartographies DFRT-SSPFM des propriétés ferroélectriques et électrostatiques d'un film mince de KNN



Hugo Valloire^{1*}, Nicolas Vaxelaire¹, Hugo Kuentz¹, Gwenael Le Rhun¹, Denis Mariolle¹ and Lukasz Borowik¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France

*hugo.valloire@cea.fr

La technique de mesure « switching spectroscopy piezoresponse force microscopy » (SSPFM) permet d'étudier les propriétés ferroélectriques d'un échantillon soumis à un champ électrique. Un balayage en fréquence est utilisé pour reconstruire le pic de résonance pour chaque valeur du champ électrique. Cependant, cette technique est couteuse en temps et donc généralement effectuée sur un unique point. Le procédé « dual frequency resonance tracking » (DFRT) permet d'ajuster en temps réel le signal sur la fréquence de résonance. Dans cette étude, les techniques DFRT et SSPFM ont été combinées dans un nouveau mode de mesure (DFRT-SSPFM), afin de tirer profit de leurs intérêts respectifs. Ainsi, le bruit et la durée des mesures ont pu être réduits. Le traitement des données est effectué par un programme Python qui permet de déterminer les cycles d'hystérésis « in field » et « out of field » sur un maillage et de reconstruire des cartographies des propriétés ferroélectriques et électrostatiques de la surface de l'échantillon. La faisabilité du mode DFRT-SSPFM a été démontrée sur un échantillon de niobate de potassium (KNN) en film mince de 500nm fourni par Sumitomo Chemicals.

Des mesures DFRT-PFM ont été réalisées au préalable des mesures DFRT-SSPFM. Une forte corrélation est observée pour l'ensemble des cartographies. Des structures en forme de bâtonnets sont mises en évidence sur l'image de la topographie (Figure 1.a). Ces régions et l'ensemble de la zone lisse, correspondent respectivement à des orientation cristallographiques (110) et (001) [1]. Les images DFRT-SSPFM indiquent une diminution de l'aire des hystérésis au niveau des bâtonnets, correspondant à une réduction de la réponse piézoélectrique hors du plan. La phase PFM dévoile une structure de nano domaines ferroélectriques de répartition respective 40/60% « up & down » (Figure 1.b), en accord avec le décalage des hystérésis DFRT-SSPFM vers les tensions négatives. Les artefacts électrostatiques du signal PFM constituent un obstacle pour quantifier les propriétés électromécaniques des échantillons. Une analyse basée sur la soustraction des hystérésis « in field » et « out of field » a été proposée afin de séparer ces contributions du reste du signal. Le potentiel de surface de l'échantillon a ainsi pu être imagé, afin de montrer la variation des propriétés électriques de l'échantillon.

Dans cette étude, un nouveau mode DFRT-SSPFM a été développé pour imager et quantifier de nombreuses propriétés ferroélectriques et électrostatiques de l'échantillon sous champ électrique, ce qui permet de mieux appréhender le comportement des dispositifs en conditions réelles d'utilisation.

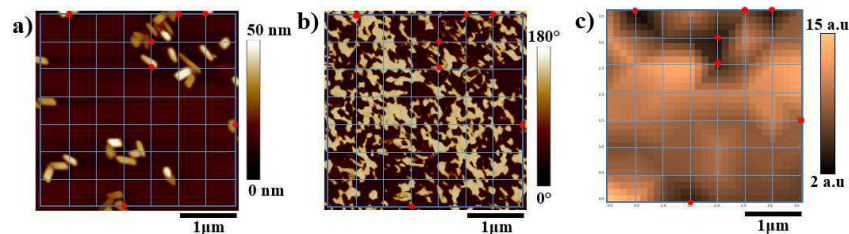


Figure 1: (a) Image de la topographie en mode contact, (b) Image de la phase en mode DFRT-PFM, (c) Image de l'aire des hystérésis en mode DFRT-SSPFM (hors du plan)

Référence

[1] K. Shibata et al., *Appl. Phys. Lett.* **121**, 092901 (2022)

Spectroscopie Photovoltaïque Locale par $h\nu$ -AFM : application à des couches minces ferroélectriques



Xavier HENNING¹, Laurianne WENDLING¹, Silviu COLIS¹, Aziz DINIA¹, Mircea RASTEI¹

¹Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

Les oxydes ferroélectriques possèdent une large gamme de propriétés physiques très attractives pour de nombreuses applications telles que les mémoires RAM non volatiles, réseaux de neurones, photo catalyseurs, détecteurs, supercondensateurs, transistors ou encore memristors. L'effet *photovoltaïque ferroélectrique* s'est révélé être prometteur en raison de son caractère anormal, où une *tension de circuit ouvert* largement supérieure au band-gap est possible, se libérant ainsi de la limite théorique de Shockley-Queisser qui plafonne le rendement maximal atteignable par les cellules solaires habituelles [1]. Cependant, de nombreux effets photovoltaïques multiéchelles coexistent dans ces matériaux, complexifiant considérablement la compréhension des effets induits par la lumière [2].

Dans ce travail, nous avons mis au point une technique de caractérisation à sonde locale sous illumination utilisant un microscope AFM couplé à un laser à longueur d'onde accordable dans le visible. Il s'agit de combiner la résolution spatiale d'un AFM avec la spectroscopie photovoltaïque. La technique permet d'obtenir des spectres de photo-courant et photo-voltage en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente, et aussi de réaliser des mesures synchronisées de KPFM. De tels spectres peuvent s'obtenir pour différentes tensions appliquées sur la pointe AFM. Ceux-ci permettent d'obtenir des informations sur la distribution des états électroniques impliqués dans l'absorption de la lumière. De plus, les valeurs de V_{OC} peuvent ainsi se comparer aux valeurs de photo-voltage de surface obtenues par KPFM sous illumination, permettant de caractériser le comportement des porteurs de charge photo-générés, ou encore d'étudier des effets photo-induits au niveau des interfaces [3]. Nous montrerons que cette technique de caractérisation locale peut apporter des informations complémentaires sur le comportement des couches ferroélectriques utilisées pour des cellules photovoltaïques. La technique peut s'appliquer à l'étude d'autres matériaux optiquement actifs. En effet, la versatilité de l'AFM garantit la compatibilité de la technique avec des échantillons de natures très différentes, allant des nanoparticules plasmoniques aux matériaux 2D jusqu'aux systèmes organiques.

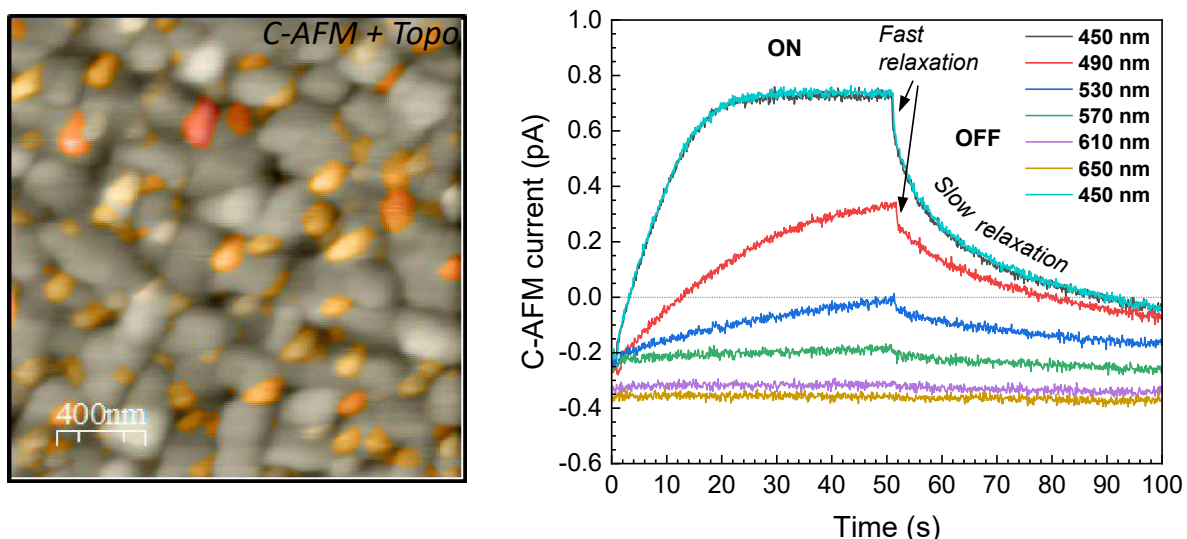


Figure 1. À Gauche : superposition de l'image C-AFM (couleurs) et l'image topographique obtenues simultanément, indiquant les zones les plus conductrices. À droite : Variations du courant C-AFM en fonction du temps et de la longueur d'onde. Deux régimes de relaxation sont observés, en relation avec, entre autres, les transitions électroniques bande-bande et bande-niveaux de défauts.

Références :

- [1] Yang, S. Y.; Seidel, J.; Byrnes, S. J.; Shafer, P.; Yang, C.-H.; Rossell, M. D.; Yu, P.; Chu, Y.-H.; Scott, J. F.; Ager, J. W.; Martin, L. W.; Ramesh, R.; *Nature Nanotechnology* **2010**, 5, 143
- [2] Yuan, Y.; Xiao, Z.; Yang, B.; Huang, J.; *Mater. Chem* **2014**, A2, 6027.
- [3] Aubriet, V. ; Étude du photo-potentiel de surface pour la caractérisation des interfaces enterrées par microscopie à sonde de Kelvin, phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], **2022**.

Conception de sondes AFM à pointes très longues : application au champ proche optique infrarouge et térahertz



Édouard LEBOUVIER^{1,2}, Cristiane NASCIMENTO SANTOS¹, Jean-François LAMPIN¹,
Fuanki BAVEDILA², Benjamin WALTER², Marc FAUCHER^{1,2}

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

²Vmicro SAS, 59265 Villeneuve d'Ascq

La microscopie optique en champ proche à sondes diffusantes (s-SNOM) est une technique qui permet d'étudier les propriétés optiques des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle utilise une pointe métallique oscillante pour détecter l'interaction entre le champ optique incident et l'échantillon. Les modèles électromagnétiques du s-SNOM [1,2] considèrent la pointe comme une antenne confinant le champ électrique à son extrémité. Ces modèles prédisent une amplification du signal s-SNOM lorsque la longueur de la pointe est de l'ordre de $n \frac{\lambda}{2}$. Cette longueur correspond au mode de résonance d'une antenne. Cette dépendance entre le signal s-SNOM et la longueur de la pointe a été mise en évidence par différents travaux [3, 4]. Les sondes utilisées en s-SNOM sont issues majoritairement de la microscopie à force atomique. Elles ont des longueurs de pointes de l'ordre de 30 μm . Ces longueurs sont adaptées aux mesures dans l'infrarouge moyen dont les longueurs d'ondes s'étendent de 3 à 50 μm . Cependant, elles sont inadaptées pour les mesures dans le domaine térahertz (THz) où les longueurs d'onde sont plus grandes (50 μm à 1 mm). Afin d'exploiter la résonance dans ce domaine, il est souhaitable d'utiliser des sondes à pointes plus longues. Jusqu'alors, ces pointes ont été fabriquées par FIB (Focused Ions Beam) [4] ou par collage de fils de platine [5].

La société Vmicro a développé une filière technologique pour la production de sondes destinées à la microscopie optique en champ proche. De nouveaux procédés de micro-fabrication en salle blanche nous permettent de fabriquer ces sondes en grande série. Nous avons précédemment présenté des sondes à pointes de longueur de 70 μm utilisées lors de premiers résultats en s-SNOM dans le domaine THz [6]. Les résultats que nous présenterons au forum concernent la conception et la fabrication de sondes dont les longueurs de pointes atteignent 200 μm .

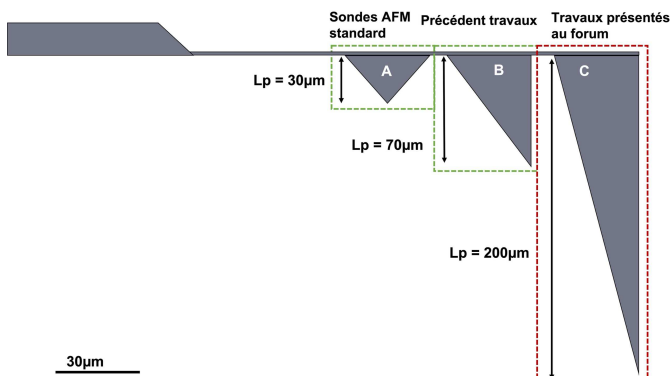


Figure 1 : Comparaison des longueurs de pointes L_p entre 3 sondes destinées à l'imagerie s-SNOM : A) une sonde AFM standard – $L_p = 30 \mu\text{m}$; B) une sonde telle que celle fabriquée dans nos précédents travaux [6] – $L_p = 70 \mu\text{m}$; C) une sonde correspondant aux travaux présentés au forum – $L_p = 200 \mu\text{m}$.

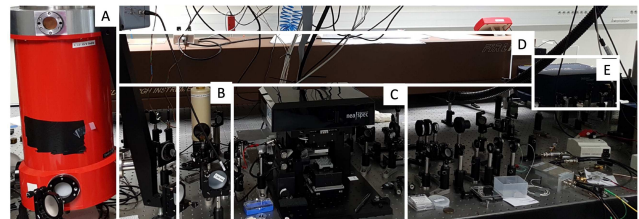


Figure 2 : Photographie du banc de mesure s-SNOM présent à l'IEMN. A) Bolomètre à électrons chauds en InSb refroidi à 4K(QMC instruments); B) Détecteur HgCdTe MIR refroidi à l'azote liquide; C) s-SNOM « Neasnom » (Neaspec GmbH) ; D) Laser CH_3OH THz pompé au CO_2 (Edinburgh Instruments); E) laser à cascade quantique (QCL) - MIRcat

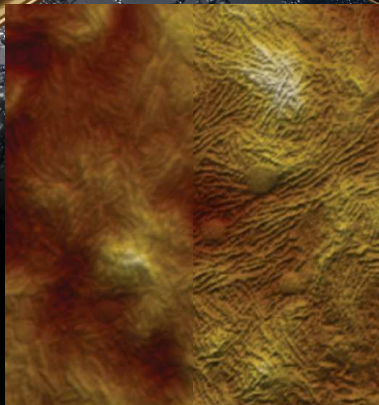
Références

1. Knoll, B. and F. Keilmann. Nature, 1999. **399**: p. 134.
2. Knoll, B. and F. Keilmann. Optics Communications, 2000. **182** p. 321.
3. Maissen, C., et al. ACS Photonics, 2019. **6** p. 1279.
4. Mastel, S., et al. Nano Letters, 2017. **17** p. 6526.
5. Rocky Mountain Nanotechnology. Available from: <https://rmnano.com/>.
6. Walter, B., et al., 44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz). 2019. p. 1.

DriveAFM

Performance without compromise

Dynamic mode



WaveMode

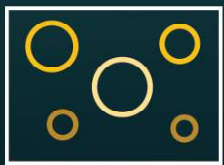


Hands-on DriveAFM workshop

WaveMode: Off-resonance imaging remastered



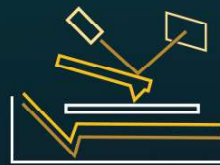
AFM & SPM analysis software from the experts



Particle
analysis



Colocalization



Force
Spectroscopy



Multi-layer
imaging & analysis

Full features & 30-day Free Trial
www.digitalsurf.com

SESSION 3



molécules sur surface

On-surface synthesis of π -magnetic molecules: pentacene and triangulene derivatives



Jan Patrick CALUPITAN,^{1,2,3} Tao WANG,^{1,2} Paula ANGULO-PORTUGAL,^{1,2} Alejandro BERDONCES-LAYUNTA,^{1,2} Martina CORSO,^{1,2} David CASANOVA,² Dimas DE OTEYZA^{1,2}

¹ Donostia International Physics Center, San Sebastian, Espagne

² Centro de Física de Materiales, San Sebastian, Espagne

³ Institut Parisien de Chimie Moléculaire, CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

On-surface synthesis (OSS) [1a] paved the way towards fabricating polyaromatic hydrocarbons that display π -magnetism[1b-e] such as longer acene derivatives[1c] and triangulene[1d] (and their larger[1b] or oligomeric[1e]) derivatives. Herein, two sets of π -magnetic molecular materials would be presented. First is the OSS of aza-triangulene (Figure 1a, **1**), a nitrogen-substituted derivative of triangulene. STS and dI/dV maps, supported by DFT, revealed that the molecule transfers an electron to Ag(111), resulting in a closed-shell structure, while opposite charge transfer happens on Au(111), resulting in a high-spin $S=1$ state that presents a Kondo resonance peak.[2a] (Figure 1a) Such differences in electronic structure were then exploited to produce dimeric derivatives that have varying electronic structures. (Figure 1b-f) Interestingly, both products in Figure 1e and 1f transfer an electron to Au(111), but while the former shows HOMO depopulation, the latter presents a Kondo resonance peak. DFT showed that this is due to differences in the magnetization of the molecule on Au(111).[2b] In the second part, the OSS of dimeric pentacene derivatives which differ in their open or closed-shell structure will be presented. Derivatives connected by a five-membered ring were found to have a closed-shell character while derivatives connected by a four-membered ring were found to have an open-shell character. (Figure 2) Molecular orbital analyses, DFT, and multi-reference CASSCF calculations reveal that the antiaromatic character of the four-membered ring promoted diradical character.[3] The presentation will conclude with some insight on the design and future prospects of carbon-based magnetic structures.

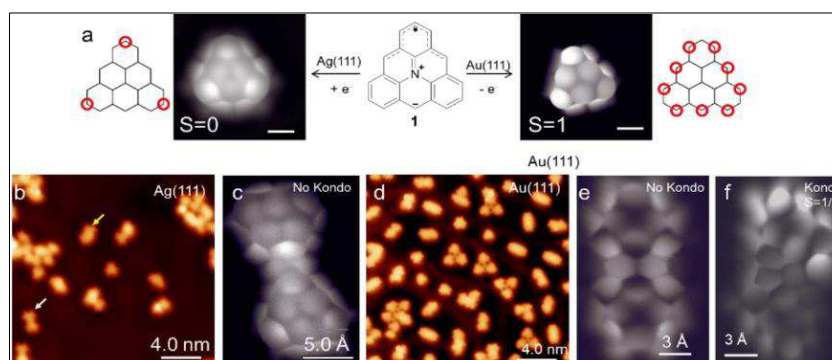


Figure 1. (a) Structure of aza-triangulene, schematics, and bond-resolved STM images on different substrates. (b,d) Images on Ag(111) and Au(111) respectively. (c,e,f) Bond-resolved STM images of aza-triangulene dimers.

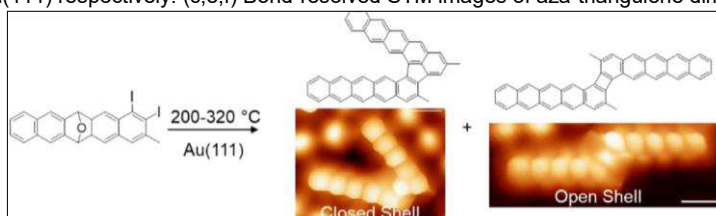


Figure 2: Structure of precursor and products with their bond-resolved STM images.

Références

- [1] (a) Clair, S.; de Oteyza, D.G. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4717 ; (b) de Oteyza, D. G. ; Frederiksen, T. *J. Phys.: Condes. Matter* **2022**, *34*, 443001; (c) Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Chem. Eur. J.* **2020**, *27*, 3193; [d] Pavlicek N, *et. al.* *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 308; [e] Mishra S. *Nature.* **2021**, *598*, 287.
- [2] (a) Wang, T.; Berdonces-Layunta, A.; Calupitan, J.P.; Friedrich, N. Vilas-Varela, M., Calupitan, J.P. Pascual, J.I., Pena, D.; Casanova, D.; Corso, M.; de Oteyza, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4522. [b] *In preparation.*
- [3] Wang, T.; Angulo-Portugal, P.; Berdonces-Layunta, A.; Jancarik, A.; Gourdon, A.; Holec, J.; Kumar, M.; Soler, D.; Jelinek, P.; Casanova, D.; Corso, M.; de Oteyza, D. G.; Calupitan, J.P. *revision submitted.*

Facile collisional dissociation of N₂ on a Si(111)-7x7 surface at room temperature



Ali Hamadeh,^a Elie Geagea,^a Judicaël Jeannoutot,^a Frank Palmino,^a Nicolas Breault,^b Alain Rochefort,^b Samar Hajjar-Garreau,^c Carmelo Pirri,^c Christophe M. Thomas^d and Frédéric Chérioux^{*,a}

^a Université de Franche-Comté, CNRS, FEMTO-ST, 15B avenue des Montboucons, F-25030 Besançon cedex, France

^b Département de génie physique, Polytechnique Montréal, Canada H3C 3A7

^c IS2M, Université Haute-Alsace, CNRS, 3bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse cedex, France

^d Chimie ParisTech, PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, F-75005 Paris, France

The industrial activation and transformation of N₂ to ammonia are carried out according to the well-known Haber–Bosch process, an old process invented about 100 years ago by F. Haber and C. Bosch. Hence, this reaction consumes about 2% of the world's energy supply and accounts for 1.44% of the CO₂ global emission.¹ Indeed, the limiting step of this reaction is the dissociation of N₂, from the triple N≡N bond thereof, which is the strongest bond in diatomic molecules.

In our work, we demonstrate that the strong N₂ bond can be efficiently dissociated at low pressure and ambient temperature on a Si(111)-7x7 surface. The reaction was experimentally investigated by scanning tunneling microscopy and X-ray photoemission spectroscopy. Experimental and density functional theory results suggest that relatively low thermal energy collision of N₂ with the surface can facilitate electron transfer from the Si(111)-7x7 surface to the π^* -antibonding orbitals of N₂ that significantly weaken the N₂ bond. This facile N₂ triple bond dissociation on the surface leads to the formation of a Si₃N interface.

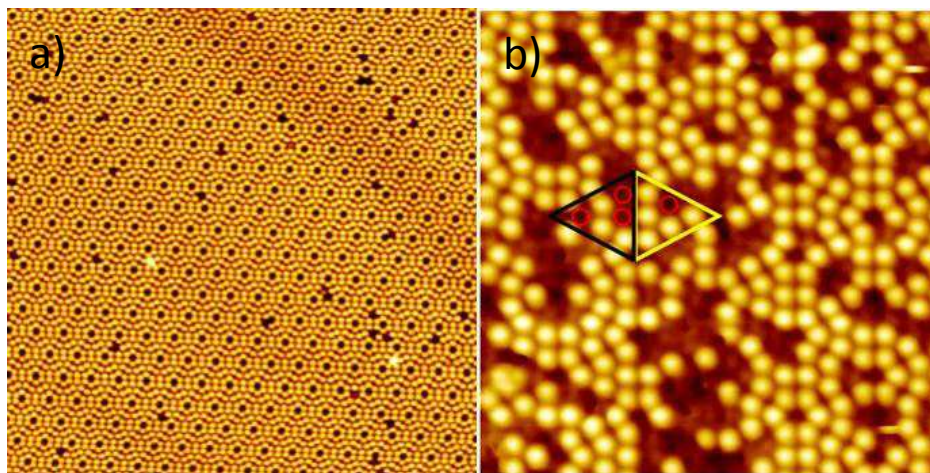


Figure 1: a) STM image (50x50 nm², I_t = 200 pA, V_s = + 2 V) of the Si(111)-7x7 surface. b) STM image (15x15 nm², I_t = 200 pA, V_s = + 1.5 V) recorded after exposition at $1 \cdot 10^{-5}$ mbar for 30 minutes. Darker spots are attributed to modified silicon adatoms, both adatoms of faulted (yellow triangle) or unfaulted (black triangle) half-unit cells are affected.

Our results could be relevant for fine comprehension of the preliminary steps of the growth of silicon nitride, which is extremely important for microelectronics. The investigation of the ability of Si(111)-7x7 for efficient synthesis of ammonia is currently being investigated.

Références

- [1] R. Schlogl, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2004-2008.

Etude de nanorubans de graphène synthétisés en solution introduits sous ultra-haut vide par électrospray

Sebastian Scherb,¹ **Antoine Hinaut^{1*}**, Xuelin Yao², Alicia Götz², Samir H. Al-Hilfi², Xiao-Ye Wang², Yunbin Hu², Zijie Qiu², Yiming Song¹, Klaus Müllen², Thilo Glatzel¹, Akimitsu Narita², and Ernst Meyer¹

¹Department of Physics, University of Basel, Klingelbergstrasse 82, 4056, Basel, Suisse, ²Max Plank Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128, Mainz, Allemagne

Solution synthesized graphene nanoribbons (GNR) can facilitate various interesting structures or functionalities, like non-planarity and thermos-labile functional groups, which can be difficult to access via on-surface synthesis [1,2]. However, their deposition and thus study on surfaces remains challenging.

Here, we present high-vacuum electrospray deposition (HVESD) of 3 different well-elongated solution-synthesized GNRs on metallic and non-metallic surfaces in UHV. The first is a non-planar fjord-edged GNR (FGNR) (figure a. left) decorated with tert-butyl groups, the other two are “cove”-type GNRs equipped with dodecyl chains (CGNR), with one additionally functionalized with methoxy groups (OMeCGNR) (figure a. right). Using ncAFM imaging at room temperature we confirm the length distribution of the different ribbons and reveals a more flexible and twisted structure for FGNR (figure b), providing evidence of a non-planar, twisted GNR, while a more rigid and straight planar structure is observed for the CGNRs (figure c) [3].

FGNR was, further, deposited on a bulk insulator, KBr(001), and on a semi metal, HOPG, opening the possibility of bringing GNRs on substrates where on-surface synthesis is as of now limited or impossible.

This opens the possibility of using GNRs with more fragile structures, avoiding high temperatures on materials difficult to access previously.

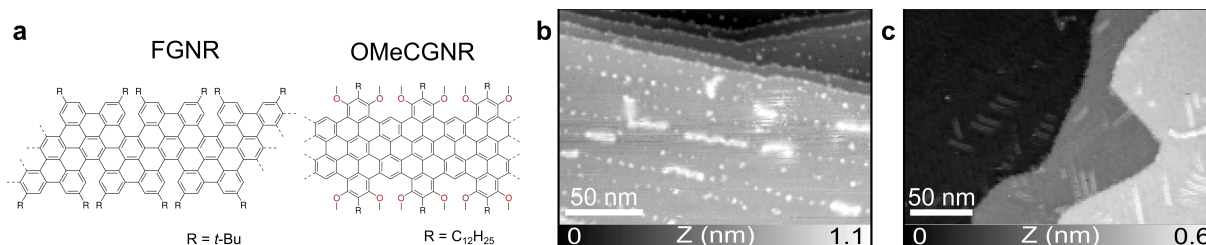


Figure 1 : a) GNR scheme. Topography ncAFM images of a) FGNR and b) OmeCGNR on Au(111) at room temperature.

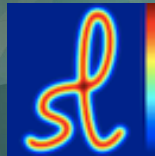
Références

- [1] Narita, Akimitsu, Xinliang Feng, Yenny Hernandez et al. *Nature Chemistry* **2014**, 6, 126–32.
- [2] Narita, Akimitsu, Zongping Chen, Qiang Chen et al. *Chemical Science* **2019** 10, 964–75.
- [3] Scherb, Sebastian, Antoine Hinaut, Xuelin Yao, et al. *ACS Nano* **2023**, 17, 597–605.

AFM WORKSHOP

*Mesures électriques corrélatives
sur AFM automatisé*

**2023 Le Forum des Microscopies
à Sonde Locale**



Park
SYSTEMS

**April 4, 2023
6 pm**

Mesures électriques corrélatives sur AFM automatisé

AFM WORKSHOP

Tuesday
4 April 2023
06:00 pm

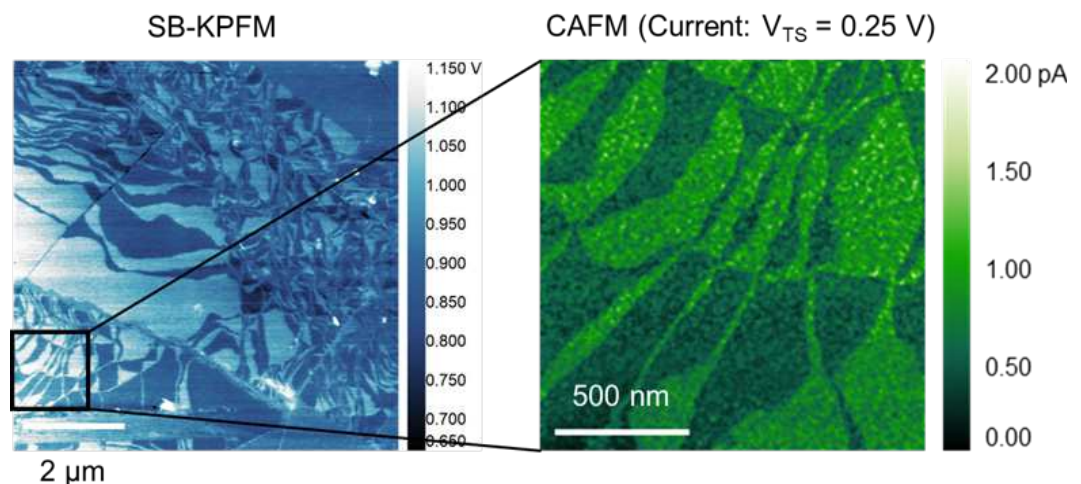
SPEAKER INFORMATION:

Matthew Lefevre

Application Scientist
Park System France

mlefevre@parksystems.com
www.parksystems.com

Historiquement, l'AFM et ses modes fonctionnels associés ont la réputation d'être difficiles, chronophages et nécessitant un utilisateur qualifié pour prendre les mesures... l'automatisation et l'intelligence artificielle sont là pour nous aider ! Le nouvel AFM de Park Systems, le FX40, dispose d'un haut niveau de fonctionnalités automatisées intégrées non disponibles sur d'autres AFM de recherche. L'automatisation sur le FX40 réduit le nombre de manipulations manuelles de l'équipement afin de faciliter l'utilisation, de réduire considérablement le temps de configuration et d'éliminer les erreurs de l'utilisateur et les casses matériel. Le FX40 est idéal pour les plates-formes multi-utilisateurs ou le placement de l'AFM dans une boîte à gants. Les principales caractéristiques du FX40 incluent l'échange automatisé de pointes, l'alignement automatique du laser sur la pointe et la photodiode, la reconnaissance optique du motif d'image pour la détection de pointe, la navigation automatisée des échantillons. De plus le nouvel amplificateur de courant interne intégré à l'équipement permet de passer entre différentes techniques de mesures (KPFM/PFM/C-AFM) sans changer les pointes ou le positionnement. La mesure KPFM et C-AFM sur le même emplacement d'échantillon d'un matériau 2D sans changer de pointe sera démontrée, ainsi que toutes les fonctionnalités avancées de l'équipement.



MERCREDI 5 AVRIL

8h50-10h05



Session 4 : STM

8h50-9h15 Rémy Pawlak

Mesure de l'état de charge, de spin et des modes de vibration d'une molécule unique par microscopie à champ proche à basse température
Mapping magnetism with a molecule

9h15-9h40 Alex Fétida

9h40-10h05 Mélissa Hankache

Etude de dérivés sulfoxydes sur des substrats métalliques et isolants par technique SPM

10h05-10h10

Scienta Omicron

10h10-10h40

Pause café

10h40-10h45

ZURICH INSTRUMENTS AG

10h45-11h35



Session 5 : STM

10h45-11h10 Gaëlle Nassar

Réseau supramoléculaire commensuré à grande échelle de zwitterions sur HOPG

11h10-11h35 Ahmad Zaarour

Flat band and Lifschitz transition in long-range-ordered supergraphene obtained by Erbium intercalation

11h35-11h40

Vmicro

11h40-13h30

Repas

13h30-17h30

Excursions

17h30-18h30

Réunion du Conseil Scientifique

18h30-20h

Dégustation de vins

20h

Repas

SESSION 4

STM

Mesure de l'état de charge, de spin et des modes de vibration d'une molécule unique par microscopie à champ proche à basse température

Rémy Pawlak,¹ Chao Li,¹ Jung-Ching Liu,¹ Outhmane Chahib,¹ Ulrich Aschauer,² Silvio Decurtins,² Shi-Xia Liu,² Ernst Meyer¹

¹Department of Physics, University of Basel, Klingelbergstrasse 82, 4056 Basel, Switzerland; ²Department of Chemistry, Biochemistry and Pharmaceutical Sciences, University of Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern, Switzerland

Dans ce travail, nous avons caractérisé par microscopie à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM) l'auto-assemblage sur Ag(111) de molécules de tétrabromotétrazapyrène (TBAP) dans une phase vitreuse [1]. En raison de leur forte nature acceptrice d'électrons, chaque molécule piège une charge venant du substrat dans une orbitale moléculaire inoccupée. Cet électron induit un état de spin moléculaire 1/2, confirmé par la détection d'une résonance Kondo en spectroscopie tunnel (dI/dV). En utilisant le champ électrique de la pointe; nous avons démontré le contrôle de cet état de charge moléculaire de l'état anionique (TBAP⁻) vers l'état neutre (TBAP⁰). Cette transition électronique provoque l'excitation vibrationnelle de la molécule (Figure 1) qui se traduit expérimentalement par l'apparition d'une série de pics dans les spectres dI/dV . Ces résultats sont interprétés à l'aide d'un modèle de jonction à double barrière tunnel combiné à un modèle de Franck-Condon (FC), dans lequel les modes de vibrations de la molécule est incluses. Nous verrons par la suite que l'utilisation de cette molécule comme point quantique moléculaire n'est pas restreint à la surface d'argent comme l'atteste nos récents résultats sur une surface supraconductrice de plomb [2].

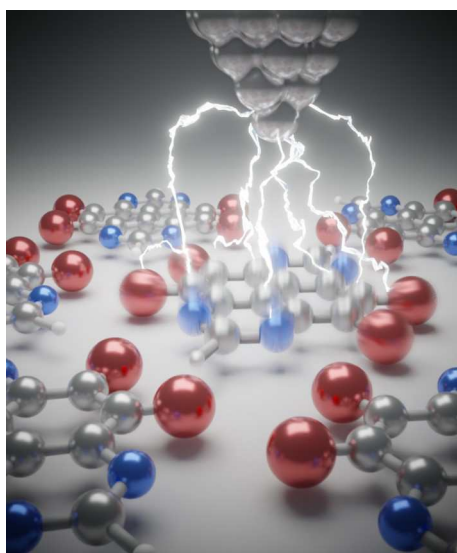


Figure 1 : Illustration de l'excitation vibrationnelle d'une molécule unique suite à sa décharge sous l'effet du champ électrique d'une pointe STM/AFM.

Références

[1] Li, C.; Kaspar, C.; Zhou, P.; Liu, J.-C.; Chahib, O.; Glatzel, T.; Häner, R.; Aschauer, U.; Decurtins, S.; Liu, S.-X.; Thoss, M.; Meyer, E.; Pawlak, R. *Nat. Comm.*, in review.

[2] Liu, J.-C.; Li, C.; Kaspar, C.; Zhou, P.; Liu, J.-C.; Chahib, O.; Glatzel, T.; Häner, R.; Aschauer, U.; Decurtins, S.; Liu, S.-X.; Thoss, M.; Meyer, E.; Pawlak, R. Submitted.

Mapping magnetism with a molecule



Alex FETIDA¹, Michelangelo ROMEO¹, Olivier BENGONE¹, Marie-Laure BOCQUET²,
Nicolas LORENTE³, Laurent LIMOT¹

¹ Université de Strasbourg, CNRS, IPCMS, Strasbourg, France

² ENS, département de physique, LPENS, Paris, France

³ Centro de FISICA de Materiales, Donostia- San Sebastian, Spain

The decoration of metal probe-tips by a molecule intentionally picked up from a surface has proven to be a powerful method to improve the measurement capabilities of a scanning tunneling microscope (STM). The degrees of freedom of the molecule introduce tip-surface interactions across the vacuum gap that are usually absent when using a metallic apex. These interactions can endow STM with an enhanced sub-molecular resolution and provide new chemical insight [1].

The success of this approach opens the prospect of introducing spin sensitivity through the tip functionalization by a magnetic molecule. We show here that a metallocene-terminated tip can probe surface magnetism through the inelastic component of the tunneling current, which provides an electrical access to the metallocene spin states [2]. When the tip is 100 picometers away from point contact, the exchange interaction between the tip and a magnetic sample changes the metallocene spin states. This detection scheme can then be used to simultaneously measure the sample exchange field and spin polarization with atomic-scale resolution with knowledge of spin orientation. In this talk I will first show how we can characterize the magnetism of nanometer size Cobalt islands on copper. I will then focus on molecular magnetism and show how we can determine the spin polarization of a single molecule adsorbed onto a Cobalt island. Our findings demonstrate that the Nc-tip is a powerful probe for investigating surface magnetism with STM, from surfaces to single molecules [3].

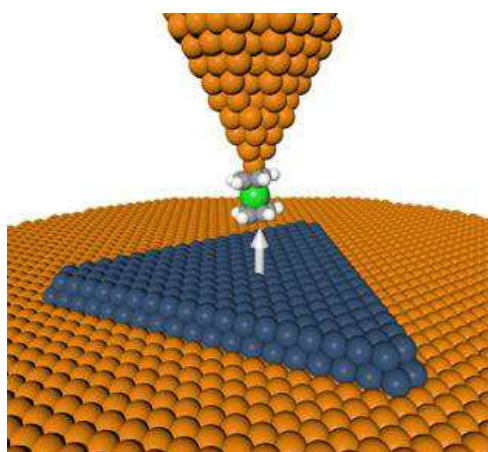


Figure 1: Figure of a STM tip functionalized with a Nickelocene molecule. Below a Cobalt island grown on Copper.

References

- [1] Jelinek, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, 29, 343002
- [2] Ormaza, M.; Bachellier, N.; Faraggi, M. N.; Verlhac, B.; Abufager, P.; Ohresser, P.; Joly, L.; Romeo, M.; Scheurer, F.; Bocquet, M.-L.; Lorente, N.; Limot, L. *Nano. Lett.* **2017**, 17, 1877
- [3] Verlhac, B.; Bachellier, N.; Garnier, L.; Ormaza, M.; Abufager, P.; Robles R.; Bocquet, M.-L.; Ternes, M.; Lorente, N.; Limot, L. *Science* **2019**, 366, 623

Etude de dérivés sulfoxydes sur des substrats métalliques et isolants par technique SPM



M.Hankache¹, V.Magné³, E.Geagea¹, P.Simon Marqués², S.Claire¹, F.Para¹,
L.Giovanelli¹, C.Loppacher¹, J.Bonvoisin², G.Rapenne², E.Maerten³, O.Thillaye du
Boullay³, C.Kammerer², D.Madec³, L.Nony¹

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

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

3- LHFA, CNRS, UMR 5069, Toulouse, France

Grâce à leur photoréactivité en solution, les précurseurs organiques de type sulfoxydes (S-oxydes) sont des substrats prometteurs dans la perspective d'initier de nouveaux mécanismes de synthèse sur surface, par désoxygénation sous illumination, [1].

Cette étude présente des résultats obtenus avec deux dérivés sulfoxydes : le dibenzothiophène S-oxyde (DBTSO, fig.1), ainsi que son dérivé dibromé (ortho-Br)₂-DBTSO (fig.3). Les molécules ont été déposées sur Au(111) (fig.2) et NaCl(001) (fig.3) dans le but d'étudier leur mécanisme d'adsorption. Le comportement sous illumination a été testé sur le composé (ortho-Br)₂-DBTSO dans le régime UV (265 nm). Les études ont été menées en STM et AFM non-contact sous ultra-vide dans la gamme 9K, 77K et température ambiante.

L'imagerie intramoléculaire (pointe CO) d'une molécule isolée de DBTSO à 9K permet d'identifier la configuration d'adsorption des molécules sur Au(111). La molécule s'adsorbe à plat avec l'oxygène du groupe sulfinyle orienté vers la surface. Dans le régime mono-couche, les molécules forment une phase supramoléculaire étendue par liaisons hydrogène (fig.2). Sur la même surface, les analogues dibromés (ortho-Br)₂-DBTSO forment une couche supramoléculaire moins bien organisée à partir de structures octamériques que nous décrirons. Nous observons également la formation de structures polymérisées par couplage d'Ullmann sous recuit (220°C) dont la structure intramoléculaire a pu être établie. Sur NaCl(001), la phase supramoléculaire de ce même composé (ortho-Br)₂-DBTSO est au contraire très organisée et étendue (fig.3). Même si l'imagerie haute résolution est plus délicate sur un isolant massif que sur un métal par défaut de maîtrise de la fonctionnalisation de la pointe, la structure de la phase indique deux types de rangées moléculaires non équivalentes liées par des liaisons hydrogène. Des premiers résultats montrent que la phase est modifiée par l'effet de l'illumination, ce que nous discuterons.

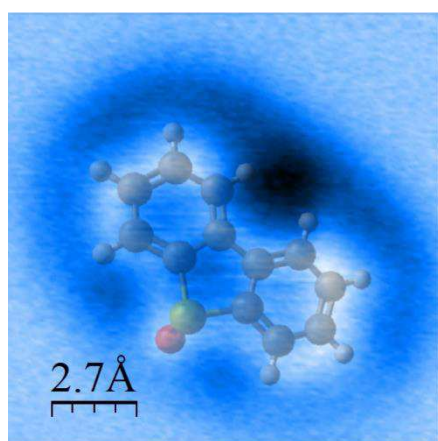


Figure 1 : Image Δf à hauteur constante d'une molécule de DBTSO sur Au(111) (9K).

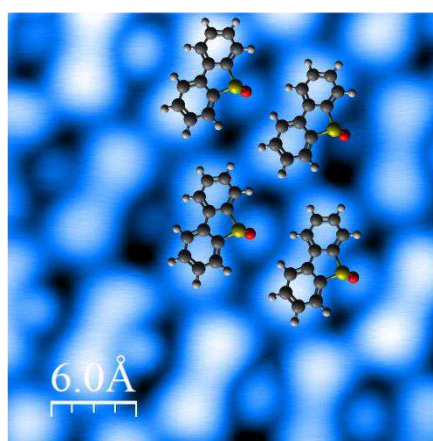


Figure 2 : Image STM des molécules de DBTSO sur Au(111) (9K).

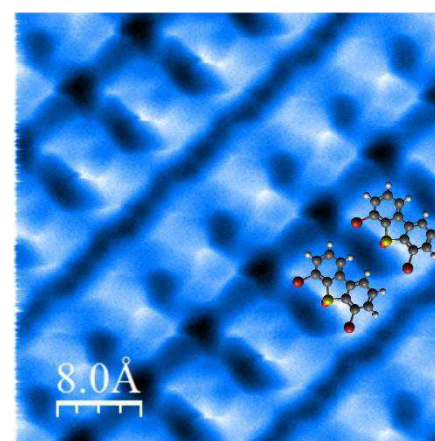


Figure 3 : Image des molécules (o-Br)₂-DBTSO sur NaCl(001) (9K).

Références

- [1] Mrinmoy Nag and William S. Jenks, «Photochemistry of Substituted Dibenzothiophene Oxides: The Effect of Trapping Groups», *J. Org. Chem.* (2005), 70 (9), 3458-3463



1 000+
Installations



6 000+
Publications

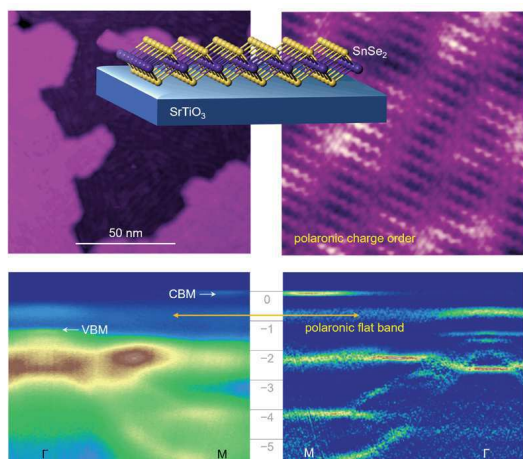


200+
Staff

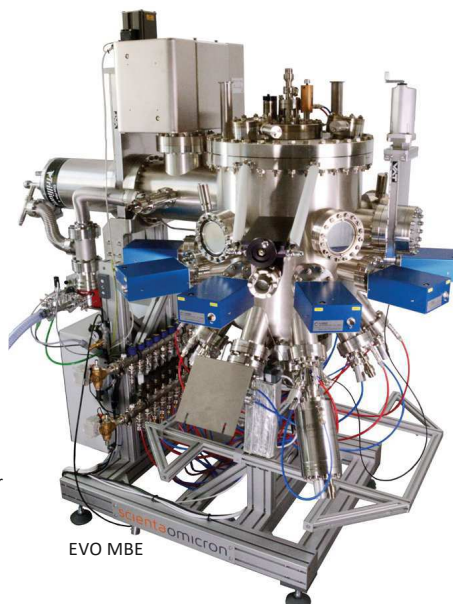
Nobel Prize Technologies Supporting Science and Industry

Scienta Omicron is a leading innovator in Surface Science and Nanotechnology. Supporting more than 85 technologies including **Scanning Probe Microscopy**, **Thin Film Deposition** and **Electron Spectroscopy**, our mission is your scientific success.

At our technology centres in Uppsala, Sweden and Taunusstein, Germany we develop and produce high-tech research instruments that are sold and serviced from our four regional hubs in USA, China, Japan and Germany.



Interfacial Polarons in van der Waals Heterojunction of Monolayer SnSe₂ on SrTiO₃ (001). STM and ARPES measurements of the monolayer SnSe₂ epitaxially grown on Nb-doped STO(001).
Aidi Zhao and Bing Wang
Nano Letters 2020 20 (11), 8067-8073
DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c02741



www.scientaomicron.com

info@scientaomicron.com



Time to get excited.

Advance your research faster with
the best lock-in amplifiers for periodic
signal detection, control and analysis.
Which frequency range matches your
requirements?



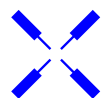
MFLI
DC to 500kHz / 5 MHz

HF2LI
DC to 50 MHz

UHF
DC to 600 MHz

New GHFLI
DC to 1.8 GHz

New SHFLI
DC to 8.5 GHz

 **Zurich
Instruments**

SESSION 5

STM

Réseau supramoléculaire commensuré à grande échelle de zwitterions sur HOPG



Gaëlle NASSAR, Gabriel CANARD, Laurence MASSON, Conrad BECKER, Thomas LEONI

Aix Marseille Université, CNRS, CINaM, UMR 7325, Marseille, France.

Imposer un effet de moiré par la superposition de matériaux 2D est récemment apparue comme une approche efficace pour modifier la structure de bande dans les hétérostructures de van der Waals. Cet effet de moiré, ou super-réseau, entraîne une modulation périodique du potentiel électrostatique de surface qui peut conduire à l'émergence de matériaux à électrons fortement corrélés. [1] Aujourd'hui, ces expériences sont menées uniquement sur des hétérostructures inorganiques dans lesquelles la modulation spatiale et l'amplitude du potentiel électrostatique sont définitivement fixées par les paramètres des réseaux des couches inorganiques 2D utilisées. Le concept de ces hétérostructures est suffisamment polyvalent pour envisager le remplacement d'une couche inorganique par une couche supramoléculaire de molécules organiques dipolaires. La modulation de l'amplitude du potentiel de surface sera assurée par la nature dipolaire des molécules, et la périodicité par les paramètres de maille du réseau supramoléculaire. Notre méthodologie consiste à exploiter le degré d'ingénierie chimique afin d'introduire un contrôle précis du super-réseau. La première étape de ce travail est de trouver une molécule candidate qui permet d'assurer ces fonctions. Nous avons choisi des molécules de la famille des Quinones Zwitterioniques (QZ) [2] qui possèdent un fort dipôle interne (environ 10 Debye) et dont les méthodes de synthèse permettent de modifier les groupements fonctionnels périphériques afin de favoriser leur auto-assemblage sur surface. Pour sélectionner rapidement les molécules les plus prometteuses, nous avons mené nos travaux sur HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) avant de passer à une surface de graphène. Ces études ont été réalisées par microscopie à effet tunnel à la température de l'azote liquide en ultra-vide. Nos premiers résultats montrent que les Di-Phényle Quinones Zwitterioniques (DPQZ) forment des domaines supramoléculaires probablement médiés par des liaisons hydrogènes. Grâce à un traitement d'image avec résolution atomique obtenue simultanément sur la surface et sur la couche de molécule par corrélation croisée, il est possible de montrer que ces domaines supramoléculaires forment une phase commensurée à grand ordre avec le HOPG.

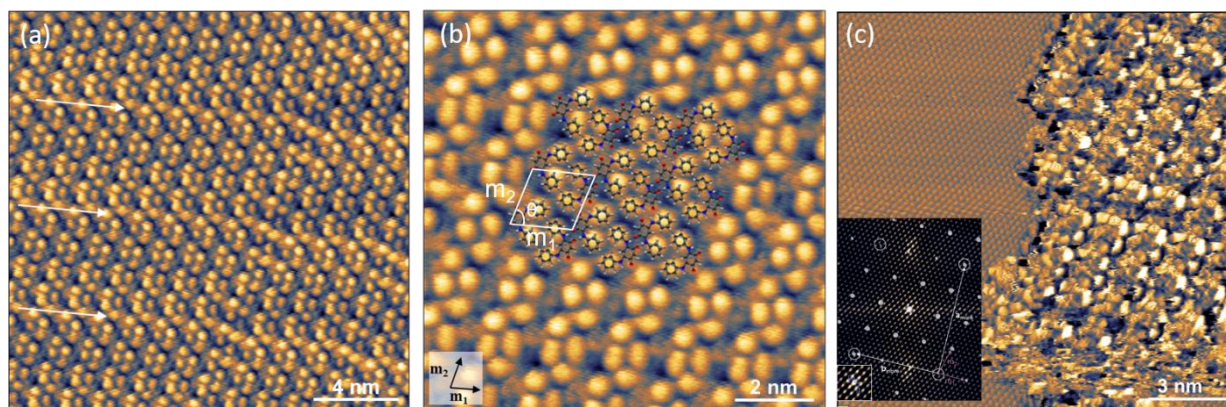


Figure 1: Images STM de la monocouche des DPQZ auto-assemblées sur la surface de HOPG. (a) 20nmx20nm, on remarque des lignes de moiré (flèches), (b) Haute résolution avec proposition d'assemblage des DPQZ. $I_t=20\text{pA}$, $V_{\text{bias}}=1.0\text{V}$. (c) Image STM avec résolution atomique sur le réseau moléculaire et HOPG simultanément. En encart le résultat du traitement d'image par corrélation croisée. $I_t=6\text{pA}$, $V_{\text{bias}}=0,8\text{V}$.

Références

- [1] Cao, Y., Fatemi, V., Fang, S. *et al. Nature* **2018**, 556, 43–50.
- [2] Siri, O., & Braunstein, P. *Chemical communications* **2002**, 3, 208-209.



Flat band and Lifshitz transition in long-range-ordered supergraphene obtained by Erbium intercalation

A. Zaarour¹, V. Malesys¹, J. Teyssandier¹, M. Cranney¹, E. Denys¹, J. L. Bubendorff¹, A. Florentin¹, L. Josien¹, F. Vonau¹, D. Aubel¹, A. Ouerghi², C. Bena³, and L. Simon¹.

¹Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse UMR 7361, 3Bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France and Université de Strasbourg (UniStra), F-67081 Strasbourg, France

²Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, 91120 Palaiseau, France

³Institut de Physique Théorique, Université Paris Saclay, CEA CNRS, Orme des Merisiers, 91190 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Achieving high level of electron doping and putting the Fermi level at critical point its Brillouin zone is of high importance to explore its electronic and band structure properties of graphene. A lot of teams were particularly interested by the van-Hove singularities where the Lifshitz transition take place and the possibility to have wide non-dispersive flat band where high electron-electron correlation effects and new physical properties are expected.

We study the intercalation process, which consists to start with a pristine epitaxial graphene layer on SiC, then under ultra-high vacuum, with the evaporation of atoms followed by an annealing, it is possible to intercalate the atoms between the substrate and the top graphene layer. Most of the elements in the periodical table are able to intercalate and among them the lanthanide atoms that provide the highest level of electron doping. We report here the observation of graphene doped up to the Lifshitz transition obtained solely by the

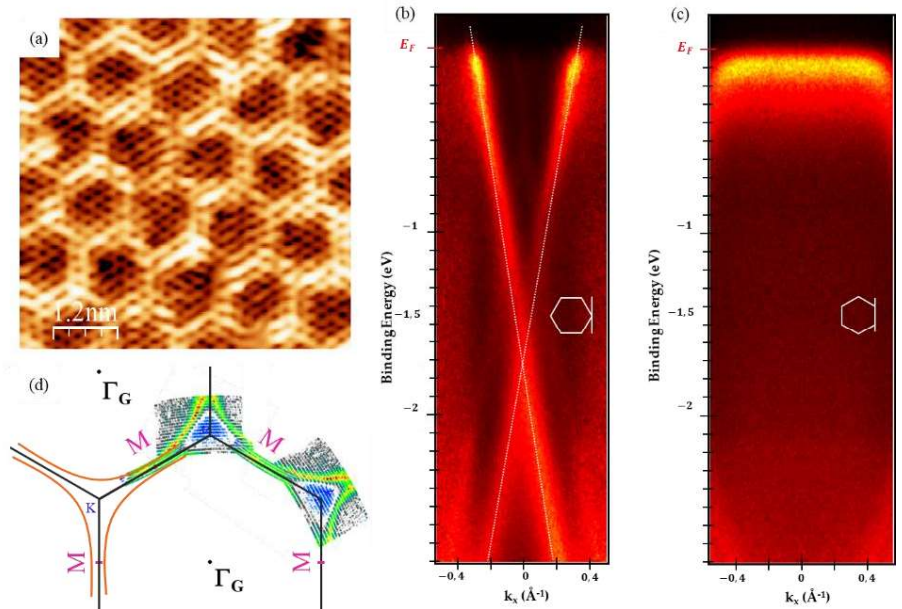


Figure 1: (a) Topographic STM image of the (5.75×5.75) R19°-G superstructure; 6×6 nm². ARPES measurements of the dispersion band around K point in (b) and around M point in (c). (d) Fermi surface of the system.

intercalation of Erbium atoms. A new long range ordered hexagonal supergraphene has been observed by Scanning Tunneling Microscopy (STM) Fig. 1(a). The ARPES measurements show a strong linear dispersion around K points with a shift of Dirac point energy by about 1.72 eV below the Fermi level Fig. 1(b), and reveal a wide flat band around the M points Fig. 1(c). The measured Fermi surface indicates that the Lifshitz transition has been reached with an electron density reaching $5.1 \pm 0.8 \times 10^{14}$ cm² Fig. 1(d). We propose a theoretical model where diluted ordered Erbium atoms under the graphene induced local density of state perturbation as impurities at the Lifshitz transition and discuss the possible effect of spin-orbit coupling on the flattening of the band around M.

[3] L. Daukiya, M. N. Nair, S. Hajjar-Garreau, F. Vonau, D. Aubel, J. L. Bubendorff, M. Cranney, E. Denys, A. Florentin, G. Reiter, and L. Simon, *Highly n-doped graphene generated through intercalated terbium atoms*, *Phys. Rev. B* 97, 035309 (2018).

[2] L. Daukiya, M. N. Nair, M. Cranney, F. Vonau, S. Hajjar-Garreau, D. Aubel, and L. Simon, *Functionalization of 2D materials by intercalation*, *Prog. Surf. Sci.* 94, 1 (2019).

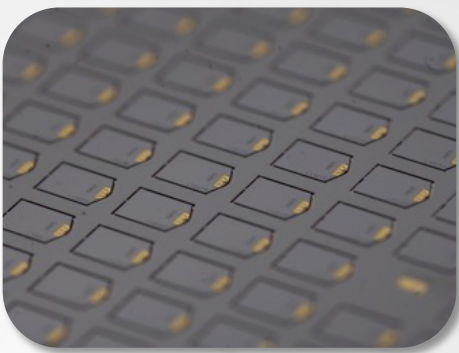
[3] A. Zaarour, V. Malesys, J. Teyssandier, M. Cranney, E. Denys, J. L. Bubendorff, A. Florentin, L. Josien, F. Vonau, D. Aubel, A. Ouerghi, C. Bena, and L. Simon, *Flat band and Lifshitz transition in long-range-ordered supergraphene obtained by Erbium intercalation*, *Phys. Rev. Res.* 5, 013099 (2023).

AFM Probes

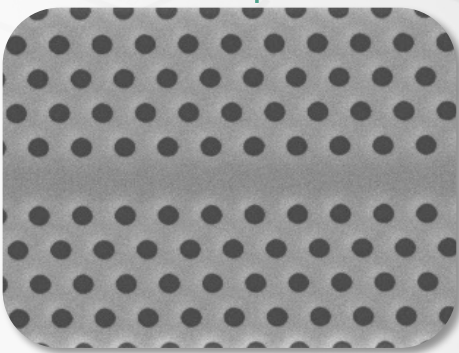
-updated 23/03/2023

AFM TIPS by new mems technology

Microfabrication Foundry Service



1000 μ m



10 μ m

Clean room processing

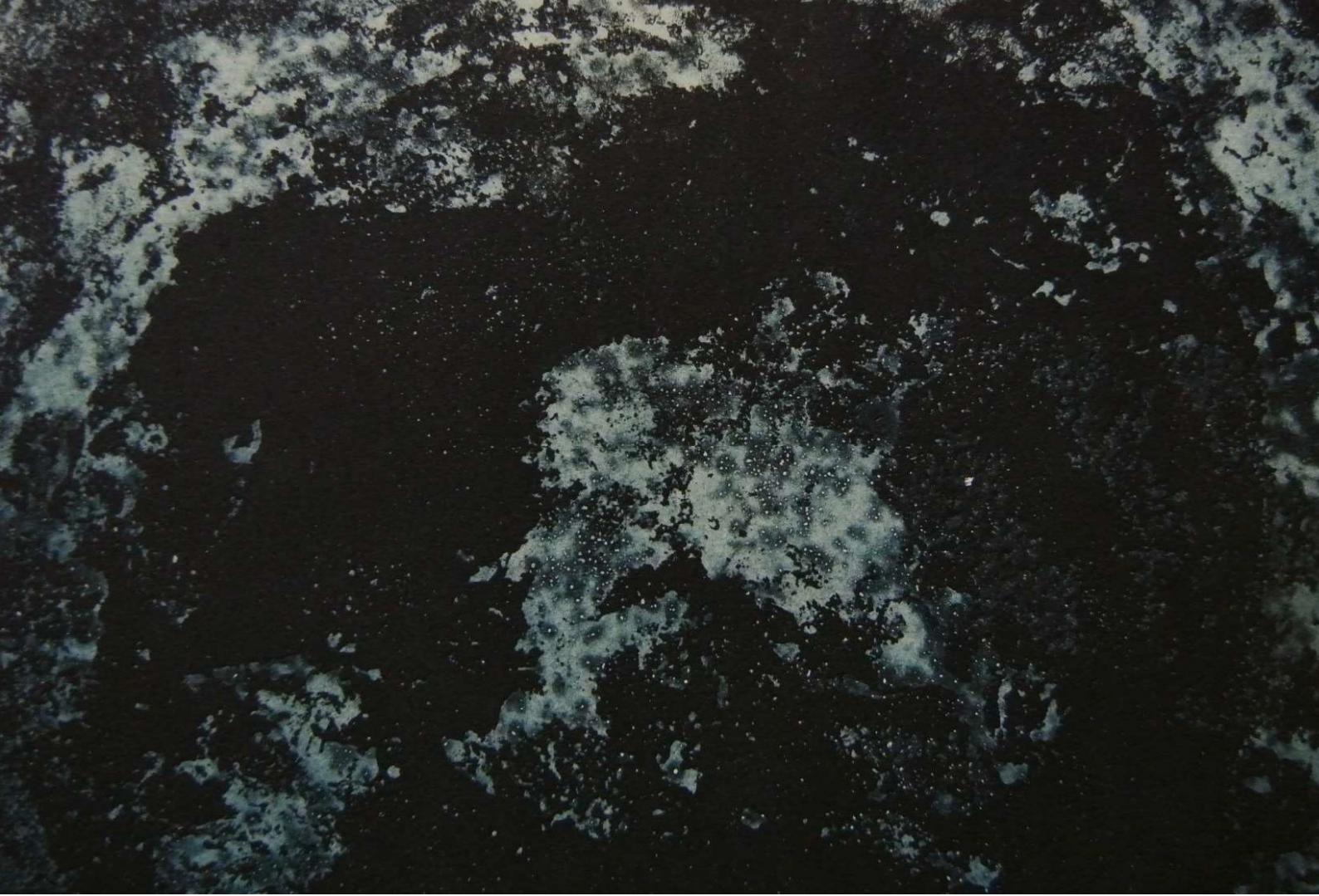
- nano-microlithography
- thin-film deposition
- on wafer fabrication
- customized AFM calibration samples

www.vmicro.fr

JEUDI 6 AVRIL

8h30-10h30	Session 6 : Optique		
	8h30-9h15	Samuel Gresillon	<i>Microscopie optique à sonde locale</i>
	9h15-9h40	Eric Le Moal	<i>Contrôle local du rendement radiatif d'un semi-conducteur 2D dans un microscope à effet tunnel</i>
	9h40-10h05	Katharina Kaiser	<i>Electrically driven cascaded photon-emission in a single molecule</i>
	10h05-10h30	Hugo Wertz	<i>Microscopie vectorielle de champs électrostatiques avec un nanofil de SiC</i>
10h30-10h35	BRUKER		
10h35-11h00	Pause café		
11h00-11h05	ScienTec		
11h05-11h55	Session 7 : Optique		
	11h05-11h30	Thinhinane Aoudjit	<i>Photochemical imaging of near-field and dissymmetry factor in chiral nanostructures</i>
	11h30-11h55	Camille Fornos	<i>Effets du désordre d'alliage et des inhomogénéités de croissance sur la luminescence des dispositifs en nitrures semi-conducteurs</i>
11h55-12h00	SPECS		
12h00-14h00	Repas		
14h00-14h05	Horiba		
14h05-15h45	Session 8 : Mesures électriques		
	14h05-14h30	Thomas Jalabert	<i>Local piezoelectric response of semiconducting ZnO nanowires probed by Piezoresponse Force Microscopy</i>
	14h30-14h55	Enora Vuillermet	<i>Caractérisation du dopage de dispositifs de puissance en 4H-SiC par FM-KPFM et spectroscopie μ-Raman</i>
	14h55-15h20	Khaled Kaja	<i>Cartographie quantitative de la constante diélectrique des nanostructures enterrées en microscopie de force à sonde Kelvin</i>
	15h20-15h45	Damien Richert	<i>Evaluation de la robustesse de la méthode d'étalonnage Short Open Load appliquée à la mesure de capacité par Scanning Microwave Microscopy</i>
15h45-16h05	Pause café		
16h05-17h40	Session 9 : Biologie		
	16h05-16h50	Tomaso Zambelli	<i>AFM in biology</i>
	16h50-17h15	Isalyne Drewek	<i>Investigation d'un procédé de floculation bactérienne novateur induit par de nouveaux dérivés bisbenzimidazoles à l'aide de la microscopie à force atomique</i>
	17h15-17h40	Hubert Klein	<i>Un AFM fibré pour sonder les interfaces liquide - liquide</i>
17h40-20h00	Traiter les images avec Gwyddion : Nicolas Delorme		
20h	Repas		

SESSION 6



optique

Microscopie optique à sonde locale

Samuel GRESILLON

Institut Langevin, ESPCI Paris-PSL, CNRS UMR 7587, Sorbonne Université, 75005 Paris

Comme toutes les microscopies à sonde locale, le signal obtenu avec la microscopie optique de champ proche est essentiellement lié à l'interaction avec la sonde. En optique c'est donc la manière dont la lumière interagit avec la sonde qui rend compte du signal observé. Classiquement, ce phénomène porte le nom de diffraction et a été explicité par de nombreux scientifiques depuis Galilée. À partir de la diffraction il est possible de concevoir et comprendre des systèmes d'imagerie optique performants utilisant la propagation des ondes lumineuses. Mais la longueur caractéristique de la lumière visible, la longueur d'onde, est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, alors que la résolution des microscopes à sondes locales est plutôt de l'ordre du nanomètre. Dès lors la propagation, qui est à la base de la plus part des systèmes d'imagerie optique, n'est plus un concept aussi pertinent et ne permet plus à elle seule de comprendre ce qui se passe en champ proche.



Contrôle local du rendement radiatif d'un semi-conducteur 2D dans un microscope à effet tunnel

Ricardo Javier PEÑA ROMAN¹, Rémi BRETEL², Delphine POMMIER²,
Elizabeth BOER-DUCHEMIN², Gérald DUJARDIN², Andrei G. BORISOV²,
Luiz F. ZAGONEL¹, Guillaume SCHULL³, Stéphane BERCIAUD³, **Eric LE MOAL**²

¹Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, Brazil

²Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS, Université Paris-Saclay, France

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

Le contrôle électrique local du rendement radiatif d'un semi-conducteur bidimensionnel (2D) est un objectif longtemps recherché en optoélectronique, pour le développement d'une future technologie de nanodispositifs. Les précédentes tentatives d'un tel contrôle se sont heurtées à la difficulté de contrôler l'injection locale de porteurs de charge dans le semi-conducteur et visualiser simultanément comment la diffusion des excitons et leurs interactions avec les porteurs de charge modifient les propriétés d'émission du semi-conducteur [1,2]. Nous avons résolu ce problème en combinant microscopie à effet tunnel (STM) et microscopie de photoluminescence induite par laser en champ large (voir Fig. 1a) [3]. Le courant tunnel sous la pointe du STM sert à injecter localement des porteurs de charge (électrons ou trous) dans le semi-conducteur, ce qui crée des gradients de densité de porteurs de charge autour de la pointe, à l'échelle micrométrique. L'effet de ces gradients sur les propriétés d'émission (rendement quantique et distribution spectrale) est résolu spatialement en enregistrant une image en champ large de la photoluminescence au moyen du microscope optique (voir Figs. 1b et 1c). Avec cette nouvelle approche expérimentale, nous avons démontré la manipulation du rendement de photoluminescence excitonique dans une monocouche de disulfure de tungstène (WS₂), grâce au contrôle du ratio entre les excitons neutres et chargés (trions) formés [3].

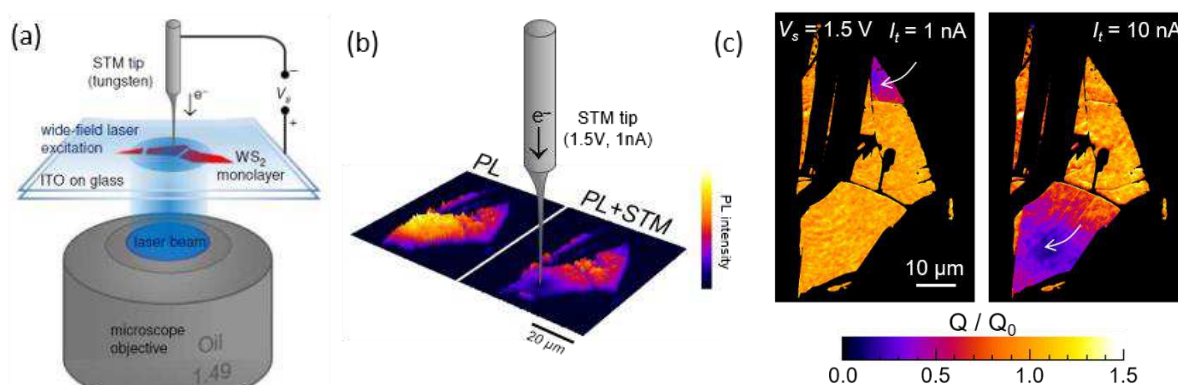


Figure 1 : (a) Schéma de l'expérience et (b) images de microscopie de photoluminescence (PL) d'un monofeuillet de WS₂. La photoluminescence de l'échantillon est excitée par laser et observée par microscope optique en champ large, tandis que la pointe et le courant tunnel du STM sont utilisés pour localement modifier le rendement radiatif du monofeuillet. (c) Variation relative du rendement radiatif. La flèche blanche indique la position latérale de la pointe du STM sur le monofeuillet de WS₂. [3]

Ce travail a bénéficié de financements publics venant de l'Agence Nationale de la Recherche (H2DH ANR-15-CE24-0016, Intelplan ANR-15-CE24-0020, M-Exc-ICO ANR-16-CE24-0003, et ATOEMS ANR-20-CE24-0010), du programme Investissements d'Avenir (Labex NIE ANR-11-LABX-0058-NIE, Labex NanoSaclay ANR-10-LABX-0035), du *European Research Council* (ERC, no. 771850) et de la *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP, contrats 18/08543-7, 20/12480-0, et 14/23399-9).

Références

- [1] He, Z.; Han, Z.; Yuan, J.; Sinyukov, A. M.; Eleuch, H.; Niu, C.; Zhang, Z.; Lou, J.; Hu, J.; Voronine, D. V.; Scully, M. O. *Science Advances* **2019**, 5, eaau8763
- [2] Bonnet, N.; Lee, H. Y.; Shao, F.; Woo, S. Y.; Blazit, J.-D.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Zobelli, A.; Stéphan, O.; Kociak, M.; Gradečak, S.; Tizei, L. H. G. *Nano Letters* **2021**, 21, 10178
- [3] Peña Román, R. J.; Bretel, R.; Pommier, D.; Parra López, L. E.; Lorchat, E.; Boer-Duchemin, E.; Dujardin, G.; Borisov, A. G.; Zagonel, L. F.; Schull, G.; Berciaud, S.; Le Moal, E. *Nano Letters* **2022**, 22, 9244

Electrically driven cascaded photon-emission in a single molecule



Katharina KAISER¹, Anna ROSŁWASKA¹, Michelangelo ROMEO¹, Fabrice SCHEURER¹, Tomáš NEUMAN², Guillaume SCHULL¹

¹ Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Département Surfaces et Interfaces, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg, France

² Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Light and Matter Theory Group, Na Slovance 1999/2, 182 21 Prague 8, Czechia

In STM, electroluminescence from a single molecule adsorbed on a thin insulating film was first demonstrated almost 20 years ago [1]. Although the basic mechanisms leading to excited state formation in STM-induced luminescence (STML) are by now generally understood, the intricate interplay between charging dynamics and excited state (*i.e.* exciton) formation and decay has remained elusive due to the limited time resolution in such experiments. This limitation can be circumvented by studying correlations between consecutively emitted photons in the STML of single molecules, for example using Hanbury Brown-Twiss interferometry (HBT). This not only provides access to the time constants of the processes involved in excited state formation and decay, but also sheds light on the quantum mechanical nature of a single molecule as an emitter. Using this method in combination with STML, it has for example been demonstrated that electrically driven single-photon emission from a single molecule located in a well-controlled picocavity can be achieved in an STM [2].

Until now, such studies have been mainly focusing on one transition only. In STML on molecules adsorbed on thin insulating films, however, there are many states that are accessible, depending on the STM setpoint (*i.e.* bias voltage and tunnel current) due to the fact that the molecule is transiently charged at resonant tunnel conditions. Thus, by applying sufficiently high bias voltages, it is possible to bring for example ZnPc molecules adsorbed on 4 ML NaCl on Ag(111) into charged and even charged excited states (*i.e.* trion) [3].

Taking advantage of this, we investigate the interplay between the exciton and trion formation and decay in individual ZnPc molecules using HBT (Fig. 1). We show that, by bringing the molecule into the D_1^+ state (*i.e.*, the charged excited state), we can initiate an emission cascade in which the radiative decay of the trion is followed by the formation and decay of the exciton, generating correlated emission of two photons from two different excited states within one molecule. In addition, by tuning the rate at which the molecule is driven to its charged state we can control the population dynamics of the states involved. This allows us to disentangle which states play a role in the formation of excited states in a molecule in STML, and how this is affected by the population dynamics of these states.

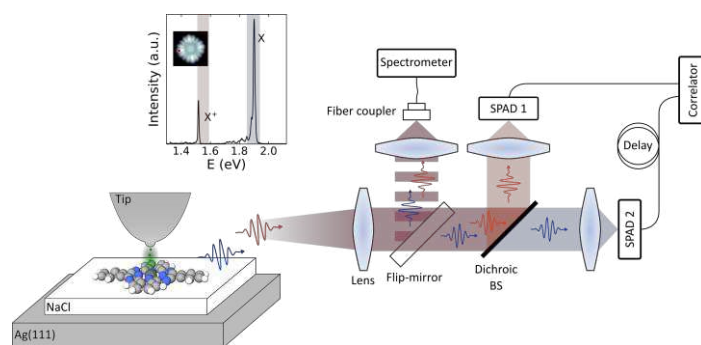


Figure 1: Scheme of the STML-HBT setup. The STM-induced electroluminescence of individual ZnPc molecules adsorbed on 4 ML NaCl/Ag(111) is spectrally sorted by a dichroic beam splitter (BS) and detected in two single-photon avalanche diodes (SPAD). The STML spectrum in the top left shows emission from both exciton (X) and trion (X'). The orange and blue shaded areas indicate the energy window of the bandpass filters in front of the SPADs.

References

- [1] X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Science* **2003**, 299, 542.
- [2] L. Zhang et al., *Nat. Commun.* **2017**, 8, 580.
- [3] J. Doležal, S. Canola, P. Merino, and M. Švec, *ACS Nano* **2021**, 15, 7694.

Microscopie vectorielle de champs électrostatiques avec un nanofil de SiC



Hugo Weltz¹, Philip Heringlake¹, Benjamin Pigeau¹, Olivier Arcizet¹

¹CNRS – Institut Néel UPR2940 et Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

Un nanofil de Carbone de Silicium suspendu forme un résonateur mécanique très intéressant pour effectuer des mesures de force en champ proche. Il est capable de mesurer des forces de l'ordre de l'atto-Newton (10^{-18} N) à température ambiante. Nous avons développé un microscope à force atomique, basé sur ces résonateurs, capable de mesurer les champs de forces bi-dimensionnels proche de surface. Son fonctionnement a été testé en mesurant les champs électrostatiques locaux sur un échantillon nanostructuré [1] ainsi qu'en cartographiant la force de pression de radiation de la lumière confinée dans une cavité optique [2].

A courte distance, les interactions nanofil-surface sont dominées par les forces électrostatiques et les forces de proximité dont les contributions relatives peuvent être accordées en ajustant les tensions de polarisation appliquées à l'échantillon. Nous présentons des mesures du paysage des forces électrostatiques ainsi qu'une méthode expérimentale visant à compenser « totalement » les champs électrostatiques entre la sonde nanofil et une nanostructure métallique de manière à réaliser une mesure locale de la force de Casimir, i.e. des fluctuations du champ électromagnétique. De plus, nous discutons l'apparition d'une force électro-optique récemment observée, qui trouve son origine dans l'interaction entre les charges électriques photo-induites par notre laser de lecture et les forts champs électriques générés par nos électrodes de contrôle.

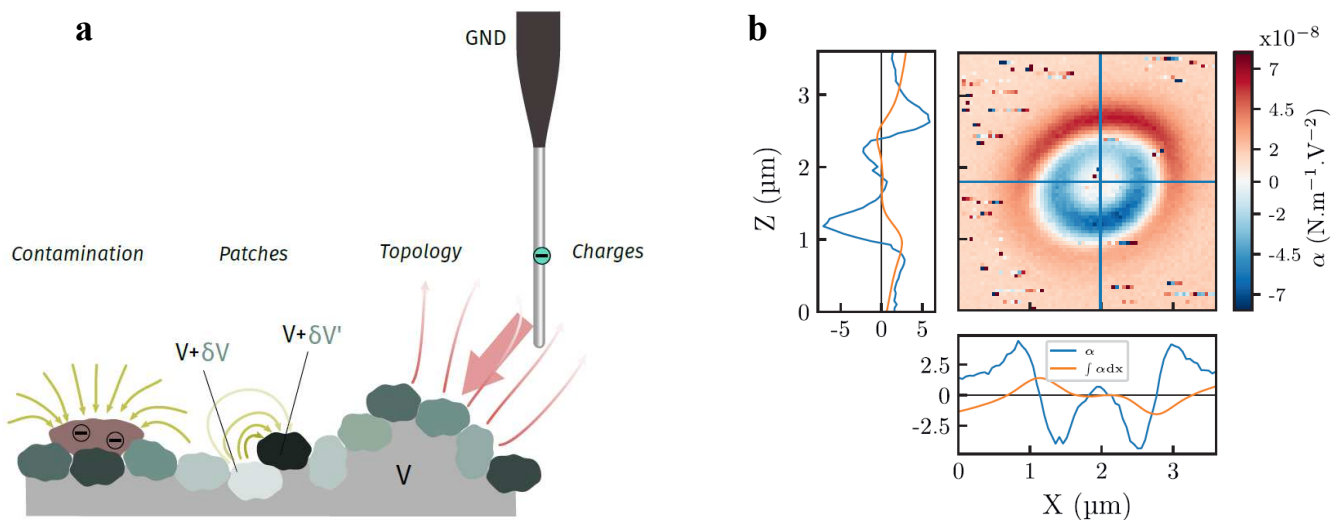


FIGURE 1. a) Schéma d'un nanofil de SiC et des différentes sources de champ électrique locaux auquel il est soumis. b) Divergence de la force électrostatique au-dessus d'un disque métallique de 1 µm de diamètre.

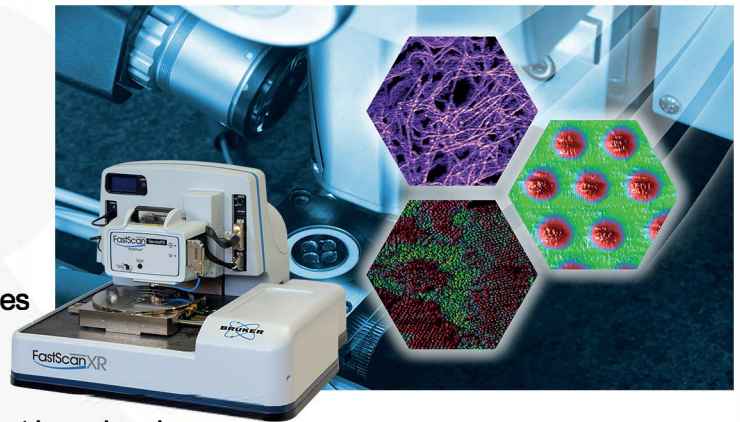
[1] *A universal and ultrasensitive vectorial nanomechanical sensor for imaging 2D force fields*, L. Mercier de Lépinay, B. Pigeau et. Al., **Nature Nanotechnology** **11**, (2016)

[2] *Mapping the cavity optomechanical interaction with subwavelength-sized ultrasensitive nanomechanical force sensors*. F. Fogliano et. al., **Phys. Rev. X** **11**, 021009 (2022)

Dimension XR Séries

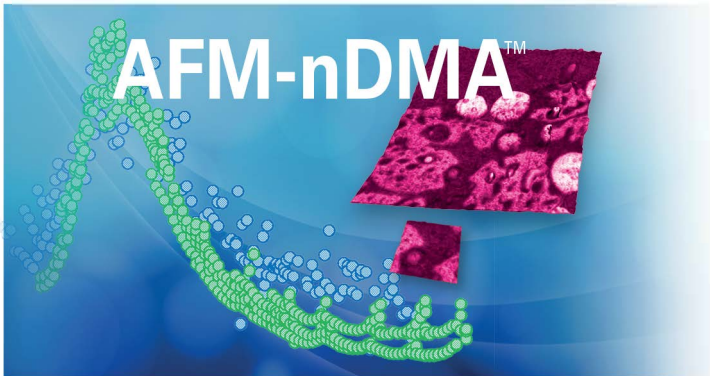
Un AFM aux capacités et performances uniques

- Simple d'utilisation, caractérisation très rapide à l'échelle nanométrique
- Haute résolution et balayage le plus rapide
- Analyse quantitative des propriétés mécaniques et électriques
- Caractérisation dans un environnement contrôlé ambiant et en milieu liquide
- Supporte les échantillons complexes, parfait pour l'industrie et la recherche



Mode AFM révolutionnaire dédié à la mesure quantitative de viscoélasticité en lien direct avec le DMA macroscopique

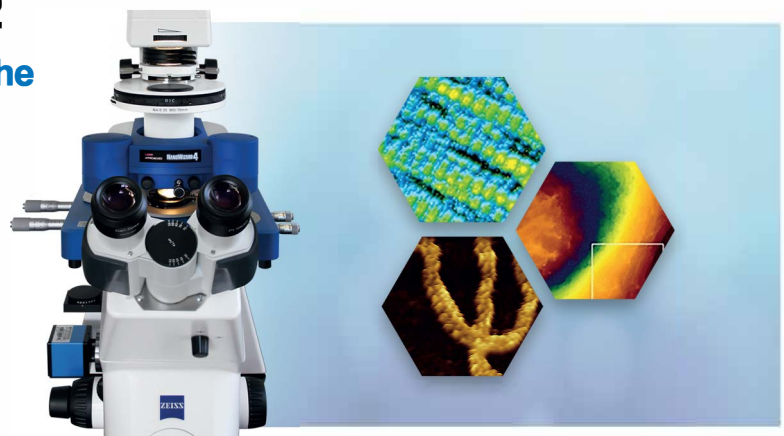
- Quantifie les propriétés viscoélastiques dépendantes de la température à l'échelle nanométrique
- Caractérise les interfaces des polymères et des des matériaux composites
- Corrélation précise avec les méthodes de DMA macroscopique
- Evolution des modules de perte et de conservation avec la fréquence



JPK NanoWizard V & UltraSpeed2

AFM simple d'utilisation pour de la recherche jusqu'à une unique molécule, une cellule vivante et la recherche de tissus

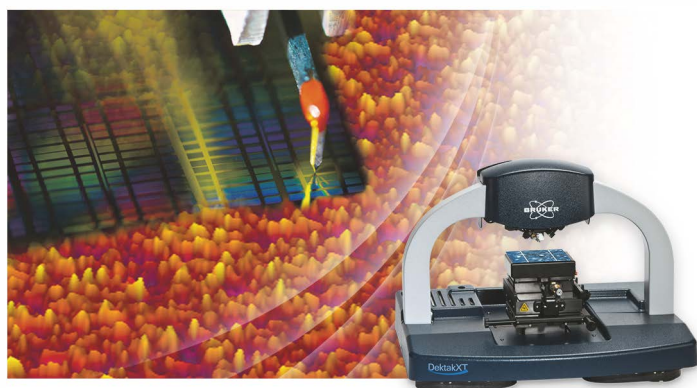
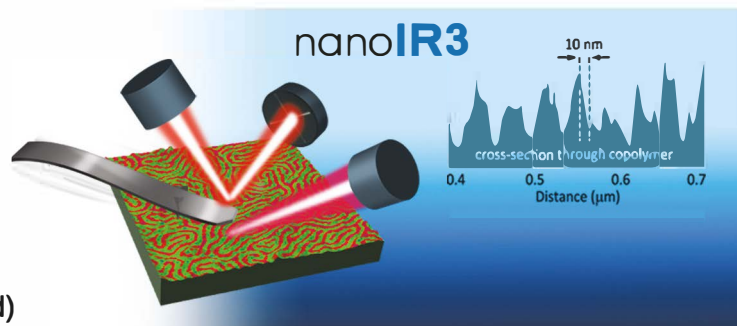
- Imagerie rapide et quantitative de haute résolution pour suivre un processus dynamique
- Intégration parfaite de la microscopie optique et avancée PALM, STORM, TIRF, STED
- Conception entièrement flexible avec la plus large game d'accessoires
- Couplage avec microscope RMAN, expérience personnalisable



Spectroscopie infrarouge à l'échelle nanométrique | nanoIR

Mesure directe du spectre d'absorption infrarouge à l'échelle nanométrique

- Corrélation avec la spectroscopie infrarouge FTIR
- Topographie de surface et informations nano mécanique simultanées
- Caractérisation et identification des polymères, composites, biomatériaux, semi-conducteurs
- Brevet français, inventeur Dr. Dazzi A. (Université Paris-Sud)



DektakXT

Dernière génération de profilomètre tactile

- Performances inégalées et répétabilité meilleure que 5Å
- Mesure de rugosité ainsi que hauteur de marche et mesure de contrainte à partir d'1 nm jusqu'à 1 mm
- Efficacité sans précédent et facilité d'utilisation incluant stylets comme sonde de travail
- Valeur ajoutée venant du leader mondial de profilomètre à stylet
- Evolution des outils du modèle manuel vers le modèle automatique, permettant la cartographie 3 dimensions

Contour, series X

Robuste, précis, parfait pour la métrologie

- Métrologie optique 3D sur tout type de surface
- Paramètre de rugosité (Ra, Rq, Rz,...) avancés facilement accessibles
- Meilleure résolution en z et précision indépendante du grossissement
- Mesure automatisée pour être optimisée en temps réel
- Rapports d'analyses personnalisés



Evènements à venir :

Sondes Locales 3 - 7 Avril, Obernai, France
CS International 18 - 19 Avril, Bruxelles, Belgique
35TH Control 9 - 12 Mai, Stuttgart, Germany
EPHJ 2023 6 - 9 Juin, Genève, Suisses
Multifrequency Conference Madrid 2023
14 - 16 Juin, Madrid, Espagne

Expert Lab 15 - 16 Juin, Fuveau
Aix-en-Provence, France
Graphene 2023 27 - 30 Juin 1
Manchester, UK
MMC 2023 4 - 6 Juillet
Manchester, UK

Contact:

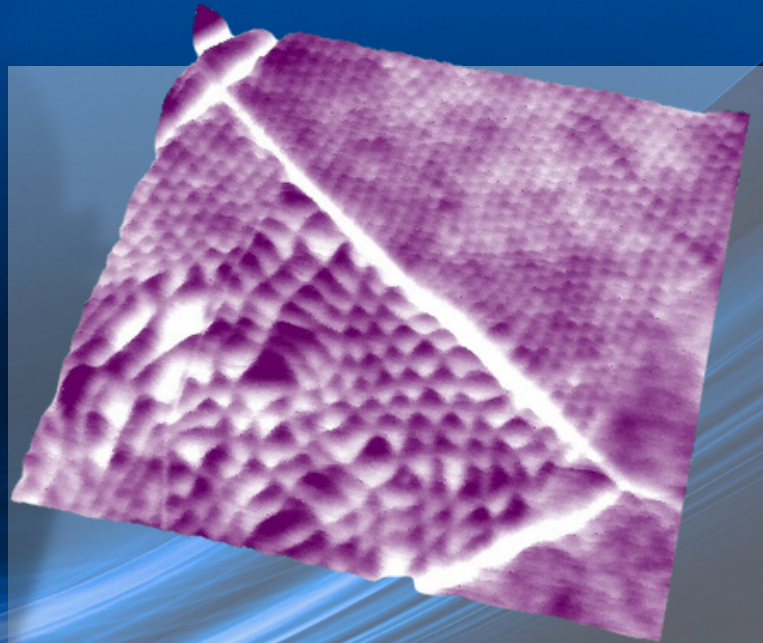
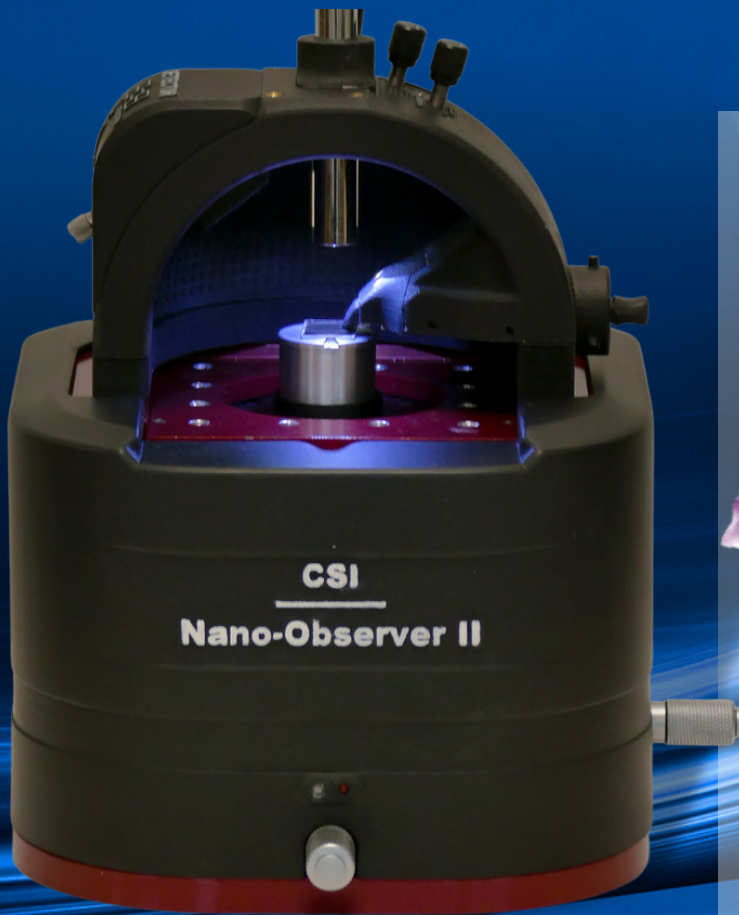
Jérôme Beaumale | + 33 06 81 81 61 87 | Jerome.Beaumale@bruker.com
Thomas Carlier | + 3 31 72 86 61 16 | thomas.carlier@bruker.com

**DON'T
MISS!**

www.bruker.com/nano

NANO-OBSERVER II

The best cost / **effectivity** AFM



HD-KFM* mode, Surface potential signal on folded hBN, 3 microns scan size
Acquisition in full automatic mode

Ready for acquisition in only
3 clicks - 30 seconds

COMPLETE CONFIGURATION

HD-KFM™
ResiScope™
Soft ResiScope
Soft IC (mechanical, electrical, SThM...)
Environmental control EZ
TEMPerature from -40° to 300°C
EZ Liquids (fluids, EC...)

1- Auto approach:

Fast approach and automatic resonance peak recognition

2- Auto gain:

Automatic feedback loop

3- Auto adjusted HD-KFM signal:

Automatic electric peak selection

*HD-KFM: High definition singal pass KFM mode

SESSION 7

optique

Photochemical imaging of near-field and dissymmetry factor in chiral nanostructures



Thinhinane Aoudjit, Andreas Horrer, Sergei Kostcheev, Renaud Bachelot, Davy Gerard, Jerome Plain.

Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies (L2n), Université de Technologie de Troyes & CNRS ERL 7004, Troyes 10004, France.

Chiral nanostructures interact differently with right and left circularly polarized light. Moreover, they exhibit enhanced electric and magnetic near-fields leading to the so-called superchirality. This effect can be used for the detection of chiral biological objects with high enantio-sensitivity. Indeed, the optical chirality C is correlated with the rate of excitation of the chiral molecule [1], so that increasing the optical chirality at the location of the molecule can significantly improve its detection [2]. We present here a subwavelength imaging approach that is based on the interaction between the highly exalted near-field of chiral nanoparticles and an azobenzene molecule (DR1, disperse red 1) grafted to a polymeric chain (i.e., PMMA). Under illumination, the azobenzene molecules (DR1) undergo photo-isomerization cycles, which induce a displacement of matter inducing measurable topographical modifications that can be tracked using atomic force microscopy (figure 1.a-b). Therefore, we obtain in the polymer a map of the near-field of the chiral nanostructures [3]. We recently demonstrated that chiral effects and field dissymmetry in plasmonic nanostructures can be imaged with this technique [4]. Here, we apply photochemical imaging to chiral metallic nanostructures composed of two coupled gold nanorods. Each rod has a length of 140 nm, a width of 70 nm and a height of 50 nm. They are separated by a 30 nm wide gap and are shifted with respect to each other by a distance ' S ' along their long axis. We show that the near-field chiral response can be imprinted in the photopolymer (figure 1.a-b). It is shown that it is possible to experimentally map the near-field dissymmetry factor, which is the contrast in the local near-field response of the object under RCP and LCP excitation (figure 1.c).

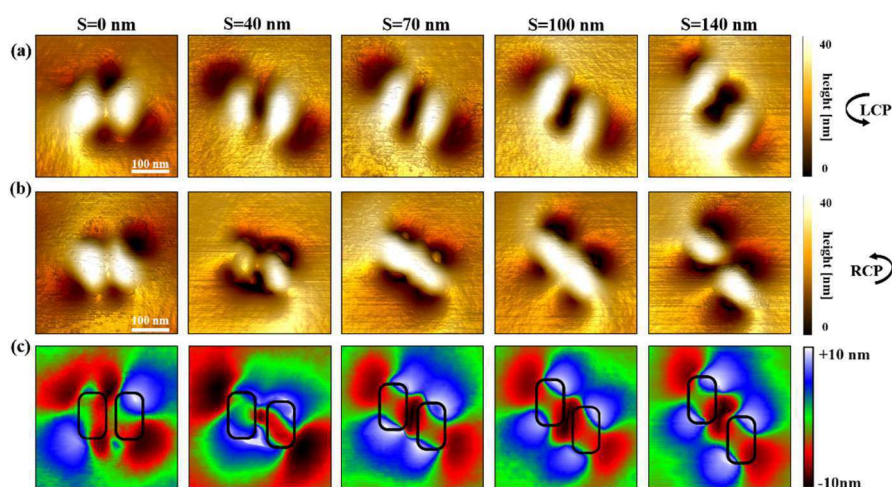


Figure 1 : (a,b) AFM images after irradiation by the left (LCP) and right (RCP) polarization. (c) V-factor maps.

References

- [1] Tang, Y.; Cohen, A. E.; **2010**. *Phys. Rev. Lett.* 104, 163901.
- [2] Hendry, E.; Carpy, T.; Johnston, J.; Popland, M.; Mikhaylovsky, R. V.; Lapthorn, A. J.; Kelly, S. M.; Barron, L. D.; Gadegaard, N.; Kadodwala, M.; **2010**. *Nature Nanotech.* 5, 783.
- [3] Plain, J.; Wiederrecht, G. P.; Gray, S. K.; Royer, P.; Bachelot, R.; **2013**. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 2124-2132.
- [4] Horrer, A.; Zhang, Y.; Gérard, D.; Beal, J.; Kociak, M.; Plain, J.; Bachelot, R.; **2020**. *Nano Lett.* 20, 509–516.

Effets du désordre d'alliage et des inhomogénéités de croissance sur la luminescence des dispositifs en nitrures semi-conducteurs



Camille Fornos¹, Natalia ALYABYEVA¹, Mylène SAUTY¹, Cheyenne LYNKY², Yi Chao CHOW², James S. SPECK², Claude WEISBUCH^{1,2}, Yves LASSAILLY¹, Alistair C. H. ROWE¹, et Jacques PERETTI¹

¹ Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS, Ecole polytechnique, Institut Polytechnique de Paris, 91120 Palaiseau, France

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

Les nitrures semi-conducteurs sont utilisés dans la fabrication des diodes électroluminescentes (LEDs, Light-emitting diodes) pour l'éclairage [1,2]. Ils permettent de couvrir un large spectre d'émission et d'obtenir un haut rendement dans le bleu. Les zones actives de ces dispositifs sont des puits quantiques d'InGaN. Le spectre d'émission de lumière de ces puits est beaucoup plus large qu'attendu. Les causes de cet élargissement sont largement débattues dans la littérature. De façon générale, l'élargissement est attribué à des fluctuations spatiales de l'énergie d'émission qui sont dues, soit au désordre intrinsèque de composition des alliages ternaires, soit à des inhomogénéités extrinsèques de croissance. Ces différentes causes de fluctuations interviennent sur des échelles caractéristiques très différentes : quelques nanomètres pour le désordre d'alliage et quelques centaines de nanomètres (ou plus) pour les inhomogénéités de croissance. Pour distinguer les différentes sources d'élargissement, il est donc nécessaire de sonder les processus de recombinaison radiative jusqu'aux échelles nanométriques. Nous avons développé une approche basée sur la micro-spectroscopie d'électroluminescence à effet tunnel (STLM) [3].

Cette technique consiste à injecter localement des électrons par la pointe du STM dans une hétérostructure structure contenant un puits quantique, situé à quelques nanomètres sous la surface, et à mesurer le spectre de luminescence en fonction de la position de la pointe (Figure 1). Il est ainsi possible de cartographier en parallèle la topographie de la surface de l'échantillon (Figure 1a) et les spectres d'électroluminescence (Figure 1c). A partir des spectres obtenus, des cartes montrant les fluctuations spatiales de différentes quantités peuvent être produites comme par exemple l'énergie d'émission (Figure 1b). Ces cartes nous permettent de tirer plusieurs informations sur la structure et la composition des puits quantiques [4]. Nous avons réalisé les mesures sur différents échantillons composés de puits quantiques d'InGaN/GaN avec différentes concentrations en indium. Des fluctuations de quelques dizaines de meV sur des échelles caractéristiques de quelques centaines de nanomètres sont observées que l'on peut attribuer à des inhomogénéités extrinsèques de croissance. Ces fluctuations du spectre d'émission semblent corrélées avec des fluctuations sous-jacentes de la topographie.

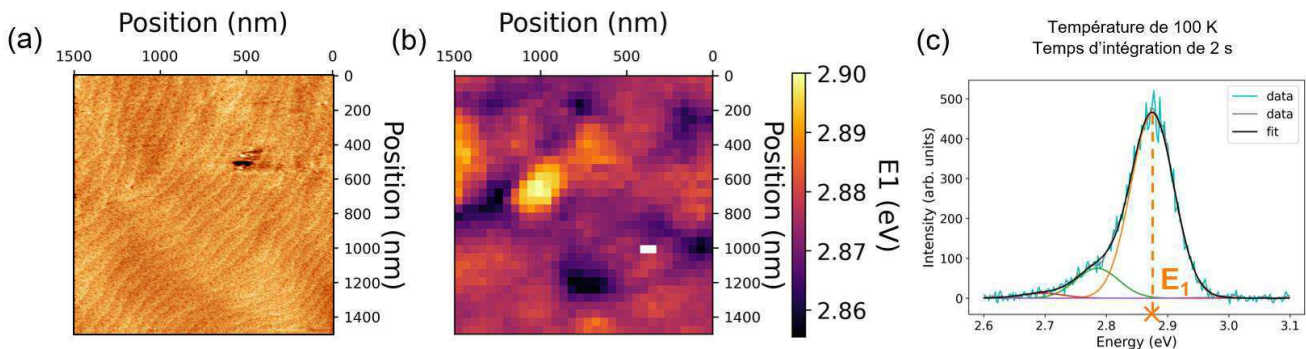


Figure 1 : (a) Topographie de la surface de GaN d'une structure à puits quantique GaN/InGaN/GaN de concentration en indium de 15%. (b) Carte de la position en énergie du pic principal d'électroluminescence tunnel mesurée sur la même zone. (c) Spectre d'électroluminescence locale sous injection tunnel ; l'ajustement est obtenu par un fit gaussien de la contribution principale et deux répliques phonons distantes de 90 meV, l'énergie caractéristique des phonons optiques dans l'InGaN.

Références

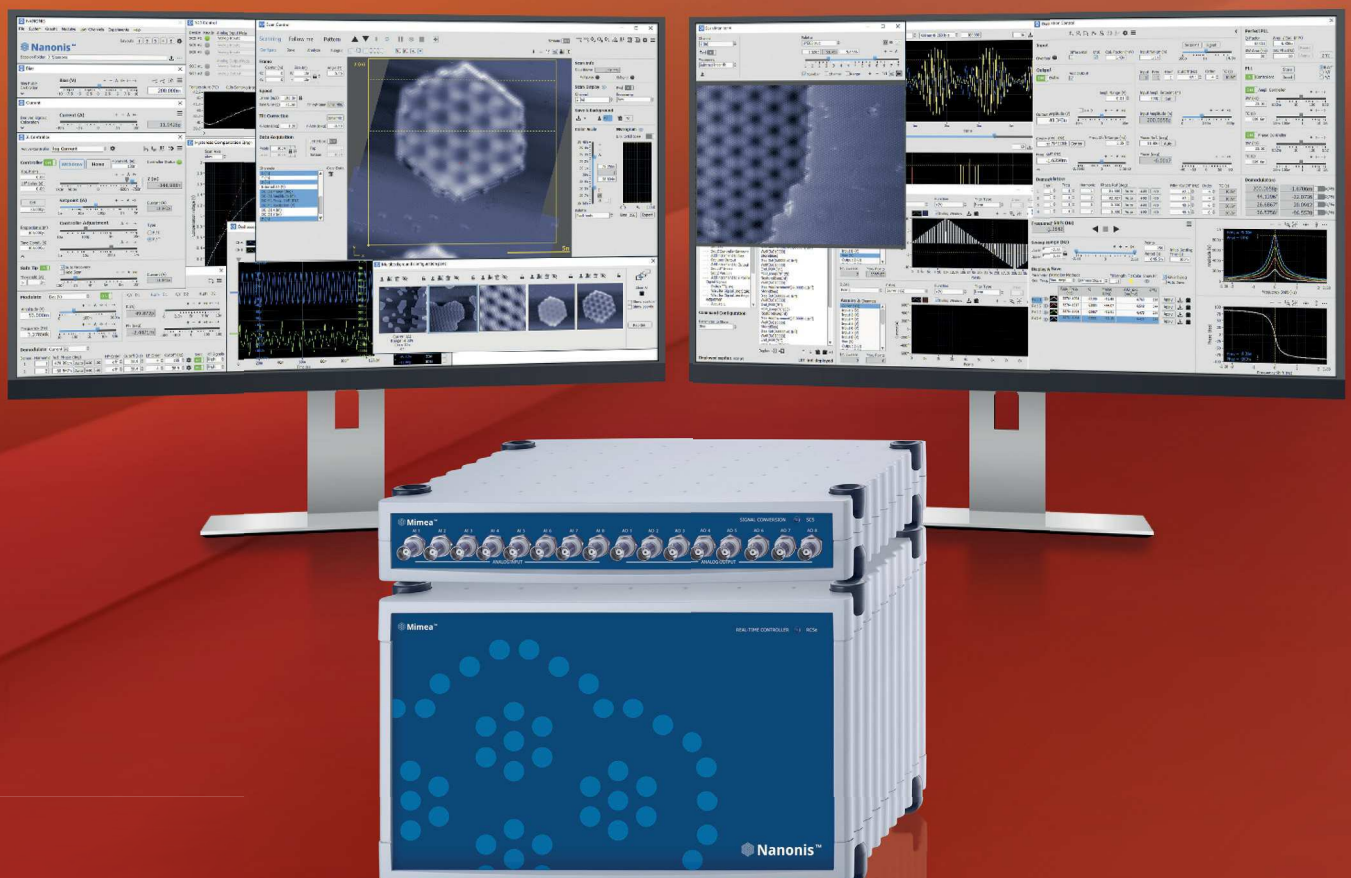
- [1] Zhou, C. et al., *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, 6, Q149
- [2] Weisbush, C., *Comptes Rendus Physique.* **2018**, 3, 89
- [3] Hahn, W. et al., *Phys. Rev. B*, **2018**, 98, 045305
- [4] Sauty, M. et al., *Physica Status Solidi (b)*. **2022**, 2200365

Mimea BP5e

ENHANCED SPM CONTROL SYSTEM
BASE PACKAGE 5E

KEY FEATURES

- Fast scanning and spectroscopy
- Uncompromising signal quality
- Full flexibility for most advanced measurement techniques
- Works with any SPM in any mode
- Future-proof state-of-the-art hardware



SPECS Surface Nano Analysis GmbH

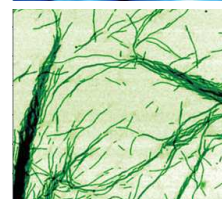
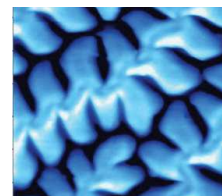
T +49 30 46 78 24 0
E info@specs.com
H www.specs-group.com



NanonisTM
A member of SPECGROUP

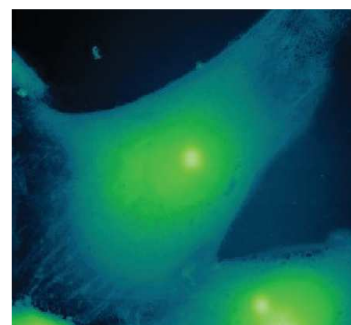
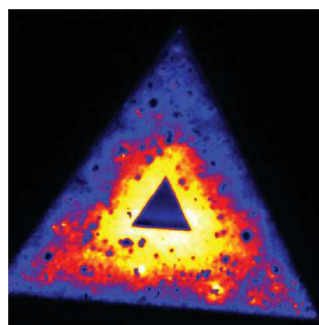
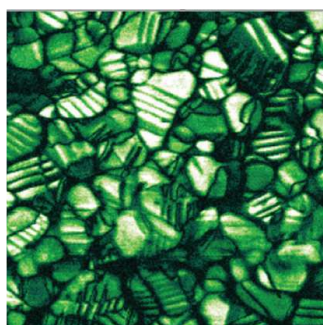
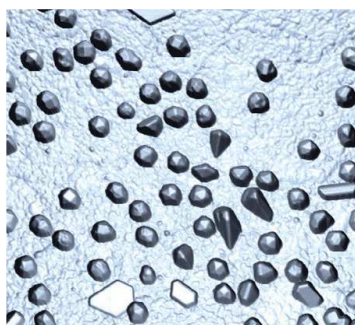
LabRAM Soleil nano™

The Real-time and Direct Correlative Nanoscopy platform



Fully integrated system based on **OmegaScope** scanning probe microscope and **LabRAM Soleil** Raman microscope

- Direct co-localized AFM-Raman/Photoluminescence measurements
- Simultaneous or sequential AFM & Raman/PL acquisitions
- Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Photoluminescence (TERS/ TEPL)
- Compatible with the environmental chamber for OmegaScope



SESSION 8

mesures électriques

LOCAL PIEZOELECTRIC RESPONSE OF SEMICONDUCTING ZNO NANOWIRES PROBED BY PIEZORESPONSE FORCE MICROSCOPY



Thomas JALABERT, Manojit PUSTY, Mireille MOUIS, Gustavo ARDILA

Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, IMEP-LaHC, F-38000 Grenoble, France

Zinc oxide (ZnO) nanowires (NWs) are excellent candidates for the fabrication of energy harvesters, mechanical sensors and piezotronic devices thanks to its low-cost and environment friendly fabrication process. However, most of theoretical works considering semiconducting properties in ZnO could not account for its high piezoelectric response [1] since the electric potential decreases because of free electron screening [2]. A Surface Fermi Level Pining (SFLP) mechanism has recently been proposed as an intrinsic property of ZnO NWs to solve this contradiction [3]. Nevertheless important electric parameters for the energy conversion efficiency such as the piezoelectric coefficient d_{33} have not yet been investigated using models coupling semiconducting and piezoelectric properties.

We used a new strategy improving piezoresponse force microscopy (PFM) measurements to map the piezoresponse amplitude on the top surface of vertically aligned ZnO NWs. Consistently with previous models [3], the piezoresponse amplitude is larger than on ZnO thin films. We also observed that the piezoresponse is larger on NWs with small diameters and when the tip is on the edge of the NWs. We interpret our results by a modification of the depletion region inside the NW due to the influence of geometry on the free carriers' distribution [4].

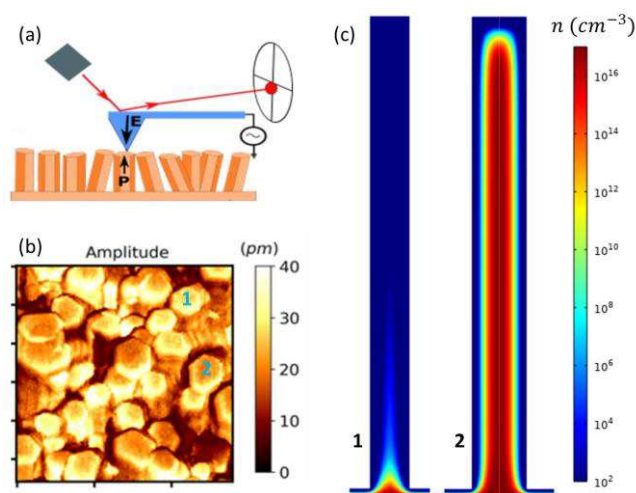


Figure 1: (a) Schematics of a PFM measurement (b) Piezoresponse amplitude map measured on ZnO NWs (c) Sketch of the carrier density in thin and wide semiconducting NWs with SFLP.

Numéroter vos références dans l'ordre où elles apparaissent dans le texte et faites-y appel entre crochets [1]. Listez-les en fin de texte en Arial 9 pt.

Attention, le résumé ne doit pas excéder 1 page.

Références

- [1] Wang Z.L.; Song J. *Science* **2006**, 312, 242
- [2] Romano G. et al. *Nanotechnology* **2011**, 22, 465401
- [3] Tao R. et al. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, 4, 1700299
- [4] Jalabert T. et al. *Nanotechnology* **2023**, 34, 115402

Caractérisation du dopage de dispositifs de puissance en 4H-SiC par FM-KPFM et spectroscopie μ -Raman



Anaël Sédilot⁽¹⁾, Enora VUILLERMET⁽¹⁾, Régis Deturche⁽¹⁾, Nicolas Bercu⁽²⁾, Mihai Lazar⁽¹⁾

⁽¹⁾ Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies (L2n), CNRS EMR 7004, Université de Technologie de Troyes, France

⁽²⁾ Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN), EA4682, Université de Reims Champagne-Ardenne, France

Les dispositifs de puissance à base de 4H-SiC sont souvent employés pour des applications sous haute tension, fréquence ou température. Le dopage local des composants se fait le plus souvent par implantation ionique du carbure de silicium à l'aide de masquage ou de gravure des couches en surface. Les performances des dispositifs de puissance étant directement liées au contrôle des forts champs électriques présents dans les semi-conducteurs à large bande interdite, il est nécessaire de pouvoir analyser la qualité du dopage du matériau qui permet de minimiser les pics d'intensité locaux de ces champs [1].

Dans cette étude, deux méthodes de caractérisation non destructives, la microscopie à sonde de Kelvin modulée en fréquence (FM-KPFM) et la spectroscopie μ -Raman, sont utilisées pour étudier le dopage de différents dispositifs de puissance. Les dopages de quatre types de dispositifs en 4H-SiC, une diode verticale, une diode planaire et deux transistors à effet de champ (JFET) latéraux [2], ont été étudiés avec ces deux méthodes de caractérisation. L'AFM Dimension Icon de Bruker et le spectromètre Raman LabRAM HR Evolution de Horiba ont été utilisés pour réaliser les différentes mesures. Les analyses KPFM permettent d'étudier les variations de potentiel de surface du carbure de silicium [3]. Pour le μ -Raman, les variations d'intensité et de position du pic LO du 4H-SiC, qui correspond au mode de phonon optique longitudinal, permettent de déterminer le type et la concentration du dopant dans la structure cristallographique du 4H-SiC [4].

Les deux méthodes de caractérisation ont permis de différencier les dopages de type p (implantation aluminium) et de type n (implantation azote) du 4H-SiC. Pour le KPFM, la différence de potentiel de surface entre le dopage de type n et celui de type p est seulement de quelques centaines de millivolts et donc il est difficile d'observer une différence de potentiel entre deux dopages du même type à des concentrations d'impuretés dopantes différentes notamment car la rugosité du matériau peut aussi influencer le signal mesuré. Concernant le μ -Raman, le pic LO est plus sensible à l'impureté d'azote qu'à celle d'aluminium [4] et il a donc été plus simple de différencier les dopages de types n^+ et n comparés aux dopages de types p^+ et p.

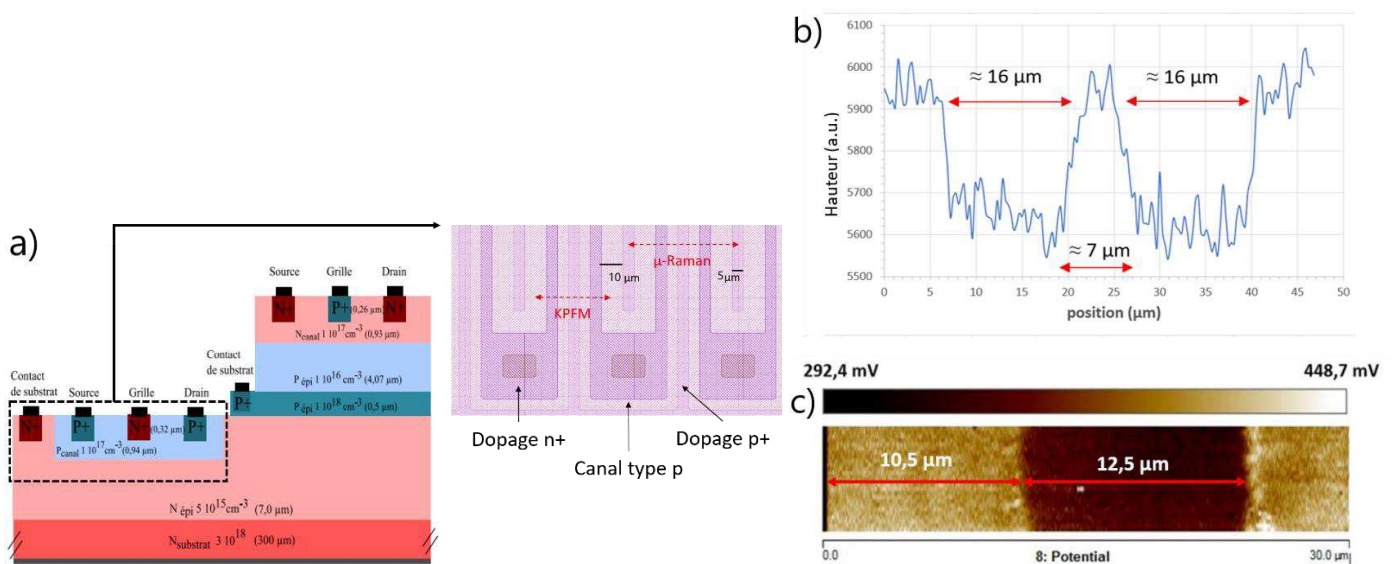


Figure 1 : Schéma des transistors à effet de champ latéraux en 4H-SiC (a). Mesures μ -Raman de l'intensité du pic LO (b) et image KPFM (c) des doigts du transistor dans le canal dopé aluminium (dopage de type p).

Références

- [1] Matsunami, H. *Proc. Jpn. Acad., Ser.B* (2020), 96
- [2] Laariedh F. *Thèse INSA Lyon* (2013)
- [3] Nicolas Bercu et al. *Material Science Forum* (2022), 1062, 330
- [4] Song. Y et al. *Crystals* (2020), 10, 131

Cartographie quantitative de la constante diélectrique des nanostructures enterrées en microscopie de force à sonde Kelvin

Khaled KAJA¹ and François PIQUEMAL¹

¹Laboratoire national de métrologie et d'essais, 55 Rue Roger Hennequin 78190 Trappes, France

De nos jours, les nano-hétérostructures diélectriques complexes sont au cœur des architectures des dispositifs nano-électroniques avancés. La microscopie de force à sonde de Kelvin (KPFM) est une méthode dérivée bien établie de la microscopie à force atomique (AFM) pour les mesures de potentiel de surface à l'échelle nanométrique [1]. Dans cette contribution, nous présentons une nouvelle approche pour une caractérisation multi-niveaux couplée des propriétés électriques locales et des propriétés mécaniques en utilisant la technique KPFM à modulation de fréquence (FM) en conjonction avec le mode Peak Force QNM.

Nous démontrons une nouvelle méthode pour découpler le potentiel de surface et les propriétés diélectriques en exploitant la dépendance sensible du mode FM-KPFM sur l'apex sphérique de la pointe AFM pour mettre en œuvre une acquisition parallèle simultanée des propriétés électriques de surface et de sous-surface. En outre, nous démontrons la capacité de cartographier et de quantifier les constantes diélectriques des structures enterrées en utilisant un échantillon modèle formé de tampons de SiO₂ intégrés dans une matrice de Si₃N₄ [2].

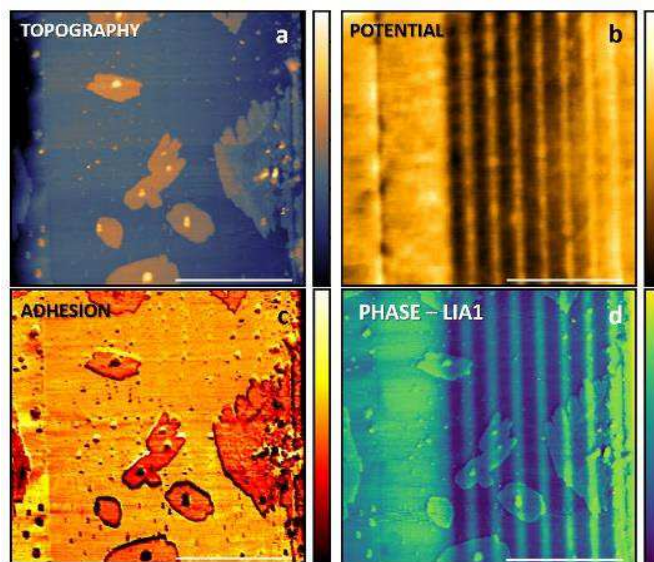


Figure 1 : Caractérisation nano-électrique multi-niveaux de GaN dopé en bandes.

Combinée aux propriétés mécaniques de la surface supérieure et aux mesures du potentiel de surface, l'approche proposée dans cette contribution ouvre de nouvelles voies vers une nano-tomographie diélectrique quantifiable fondée sur l'AFM.

Références

- [1] K. Kaja; D. Mariolle; N. Chevalier; A. Naja; M. Jouiad, *Rev. Sci. Inst.* **2021**, 92, 023703.
- [2] K. Kaja; A. Assoum; P. de Wolf; A. Nehme; R. Oliver; A. Naja; T. Beyrouthy; M. Jouiad; F. Piquemal, **2023** *in preparation for ACS nano*.

Evaluation de la robustesse de la méthode d'étalonnage Short Open Load appliquée à la mesure de capacité par Scanning Microwave Microscopy



Damien RICHERT¹, Khaled KAJA¹, José MORAN-MEZA¹, Brice GAUTIER^{2,3}, Damien DELERUYELLE^{2,3}, François PIQUEMAL¹

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

²Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), FR-69100, Villeurbanne, France

³Institut National des Sciences Appliquées (INSA), FR-69100, Villeurbanne, France

Au fur à mesure de la miniaturisation des composants électroniques, il devient critique de développer une métrologie des mesures des grandeurs électriques telles que l'impédance, la constante diélectrique et la tangente d'angle de perte des matériaux utilisés à l'échelle nanométrique. Une méthode pour effectuer ces mesures est le Scanning Microwave Microscope (SMM) qui est un microscope à Force Atomique (AFM) couplé à un analyseur de réseau vectoriel (VNA) mesurant le paramètre de réflexion (S_{11}). Un étalonnage du VNA permet de relier, de manière traçable au système international d'unités (SI), le S_{11} aux grandeurs électriques d'intérêt avec une incertitude contrôlée [1]. La méthode d'étalonnage est une méthode modifiée de Short Open Load (mSOL) reposant sur trois valeurs de capacité connues, sélectionnées sur un kit d'étalonnage disponible commercialement et composé d'un nombre important de micro-condensateurs Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS).

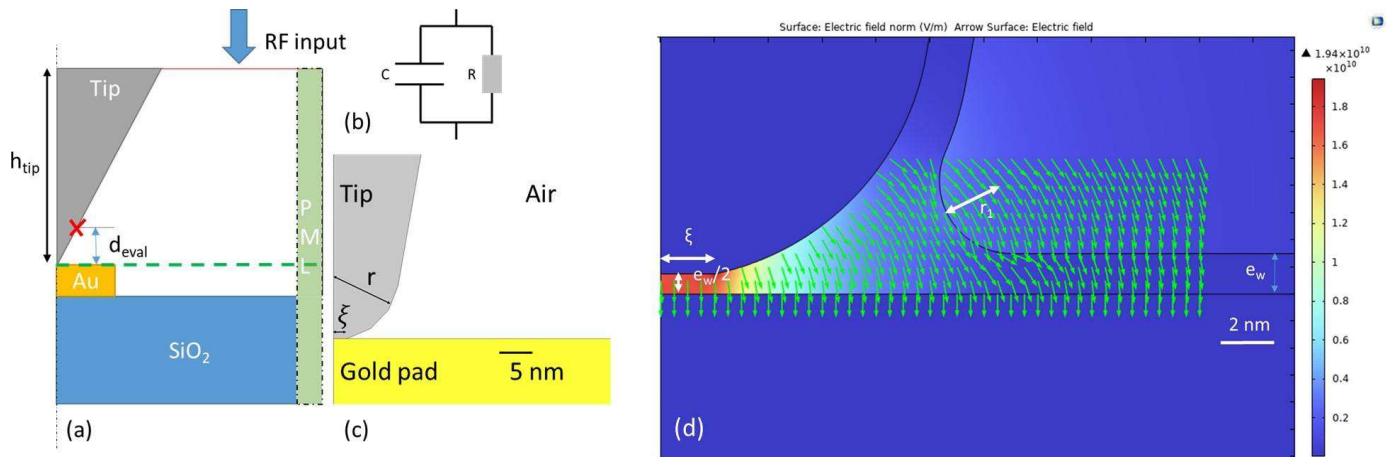


Figure 1 : (a) Configuration de la boîte de simulation. (b) Schéma électrique équivalent. (c) Zoom sur l'apex de la pointe. (d) Distribution du champ électrique dans le ménisque d'eau entre l'échantillon et la pointe AFM

Nous avons conduit une série de simulations par éléments finis (FEM) pour estimer l'influence de l'évolution des paramètres expérimentaux (rayon de contact pointe-échantillon et ménisque d'eau) sur l'étalonnage mSOL. En effet, lors du scan, la pointe est susceptible de s'user et les conditions expérimentales peuvent changer ce qui affecte la forme du ménisque d'eau qui se forme entre la pointe et l'échantillon. La figure 1 décrit le modèle implémenté dans Comsol Multiphysics, et le modèle équivalent de la capacité MOS. Nous avons fait varier le rayon ξ (fig.1(c)) ainsi que l'épaisseur (e_w) et le rayon (r_1) du ménisque d'eau (fig.1(d)) issus du modèle [2]. Nous avons étalonné les données simulées avec une pointe de $r = 10$ nm et $\xi = 2$ nm sans ménisque d'eau. Les valeurs de capacité obtenues correspondent à ± 6 % aux valeurs de capacités « réelles ». Nous avons ensuite appliqué cet étalonnage aux données simulées avec une pointe de $\xi = 8$ nm, simulant ainsi la pointe qui s'émousse en cours d'utilisation. Nous observons alors un écart de 0,012 % sur les capacités étalonnées et un écart maximal sur le paramètre S_{11} de 1,5 %. La simulation ainsi que les enjeux métrologiques de celle-ci seront discutés en détail. Nous expliciterons également la méthode d'étalonnage.

Références

- [1] Richert, D.; Moran-Meza, J.; Kaja, K.; Delvallée, A.; Allal, D.; Gautier, B.; Piquemal, F., *Nanomaterials*, **2021**, 11
- [2] Assy, A.; Lefèvre, S.; Chapuis, P.O.; Gomes, S., *Journal of Physics D : Applied Physics* **2018**, 44

SESSION 9



biologie

AFM in biology

Tomaso Zambelli

*Laboratory of Biosensors and Bioelectronics, Institute for Biomedical Engineering, ETH Zürich, Gloriastrasse 35,
8092 Zürich, Switzerland*

e-mail: ztomaso@ethz.ch

After becoming a standard tool in surface science, AFM [1] entered the field of biology. Its attractiveness for biological studies initially arose from its compatibility with the liquid environment and the multifunctionality of its tip, which can be used not only to image living biological objects and biomolecules but also as a manipulation tool at the nanoscale]: force spectroscopy for interaction quantification from the molecular to the cellular level, single-cell injection and extraction and mechanical sensing (i.e., detection of biomolecules and cell viability via cantilever deflection).

In this lecture, I am mentioning the last progress of AFM

- for topography (high-speed AFM [2], AFM in combination with super-resolution optical microscopy [3]),
- for adhesion and indentation [4],
- for perturbation [5-7],

both from the point of view of biomolecules as well as of living cells.

References

- [1] G Binnig et al, Phys Rev Lett 56:930 (1986)
- [2] T Ando, Biophysical Reviews 10:285 (2018)
- [3] A Miranda et al, Nanoscale, 13:2082 (2021)
- [4] A Viljoen et al, Nature Reviews Methods Primers 1:63 (2021)
- [5] M Krieg et al, Nature Reviews Physics 1:41 (2019)
- [6] A Meister et al, Nano Lett 9:2501 (2009)
- [7] Li et al, Nano Research 15:773 (2022)

Investigation d'un procédé de floculation bactérienne novateur induit par de nouveaux dérivés bisbenzimidazoles à l'aide de la microscopie à force atomique



Isalyne DREWEK^{1,2}, Thi Quynh TRAN³, Sergiu AMARIE⁴, Nathan FRAIKIN⁵, Laurence VAN MELDEREN⁵, Mathieu SURIN⁶, Philippe LECLERE³, Ruddy WATTIEZ², Dimitri STANICKI¹, Sophie LAURENT^{1,7}

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

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

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

⁴ Attocube Systems AG, 85540 Haar (Munich), Allemagne.

⁵ Laboratoire de Microbiologie Cellulaire et Moléculaire, Université de Bruxelles, 6041 Charleroi, Belgique.

⁶ Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux, Université de Mons, 7000 Mons, Belgique.

⁷ Centre de Microscopie et d'Imagerie Moléculaire, 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 ou encore de biocatalyse. 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 benzimidazoles 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*). La structure de ces nouveaux agents ne suggérant pas un mécanisme de floculation conventionnel, nous avons par la suite, décidé de nous intéresser plus amplement au mécanisme de floculation de ces dérivés.

Comme largement référencé au sein de la littérature, la microscopie à force atomique (AFM) 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 à la surface des cellules microbiennes ^[3]. Pour ces raisons, nous avons souhaité exploiter l'AFM afin d'investiguer le mécanisme de floculation de nos dérivés. Ainsi, nous avons pu, dans un premier temps, observer l'aspect du flocculat bactérien formé et ce, dans des conditions physiologiques (analyses effectuées en milieu liquide). Par la suite, l'AFM a mis en évidence la capacité de nos dérivés à mener à des structures fibrillaires issues d'un auto-assemblage moléculaire, lié au mécanisme de floculation comme attesté par des études microbiologiques. Enfin, couplée à l'infrarouge, l'AFM-IR a été considérée dans le but d'investiguer la nature exacte des constituants retrouvés au sein du flocculat bactérien induit par l'action de nos dérivés. Les différents résultats générés prouvent ainsi l'efficacité de cette technique pour l'investigation de procédés microbiologiques se déroulant à l'échelle nanométrique et en milieu physiologique.

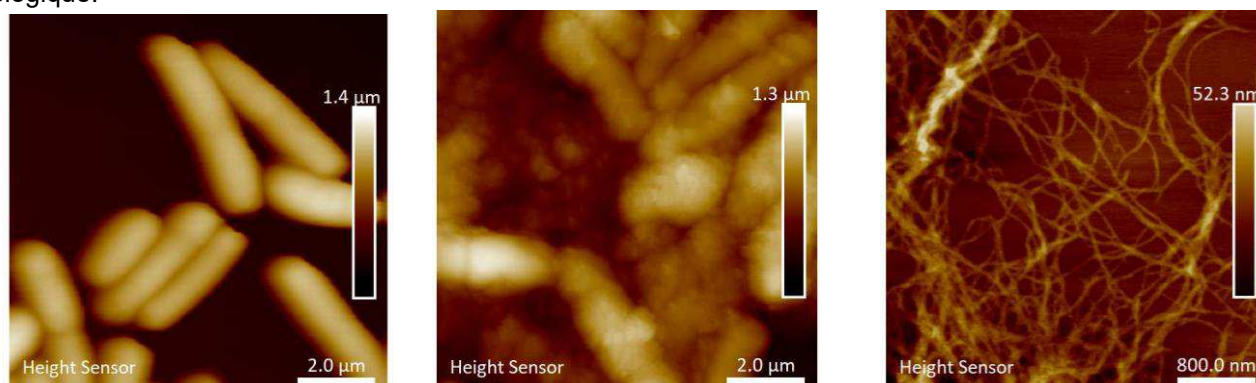


Figure 1 : Images AFM d'*Escherichia coli* (gauche) avant traitement, (milieu) après traitement à l'aide de l'un de nos dérivés hétérocycliques observée en milieu liquide et fibres auto-assemblées d'un dérivé bisbenzimidazole (droite).

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.

Un AFM fibré pour sonder les interfaces liquide - liquide

Hubert KLEIN, Christian CURTIL, Matthieu ROCHERON

CINAM UMR 7325, case 913 campus de Luminy, F-13288 Marseille cedex 9

Nous nous efforcerons de présenter le fonctionnement et les premiers résultats d'un AFM à modulation de fréquence pensé pour sonder les interfaces liquide-liquide. Il utilise comme sonde de force un diapason en quartz fibré dont nous présenterons brièvement la fabrication et la calibration. Cet AFM, même si ce n'est pas sa finalité, permet des mesures reproductibles de la viscosité de fluides simples, en bon accord avec des mesures réalisées par d'autres instruments [1].

Nous présenterons des mesures réalisées à proximité d'une interface entre deux liquides immiscibles : le polydiméthylsiloxane (PDMS) et l'eau. Elles montrent clairement la réponse élastique (et visqueuse) de l'interface à la sollicitation mécanique de la sonde, ainsi que le mouillage / démouillage de la fibre par la phase aqueuse [2].

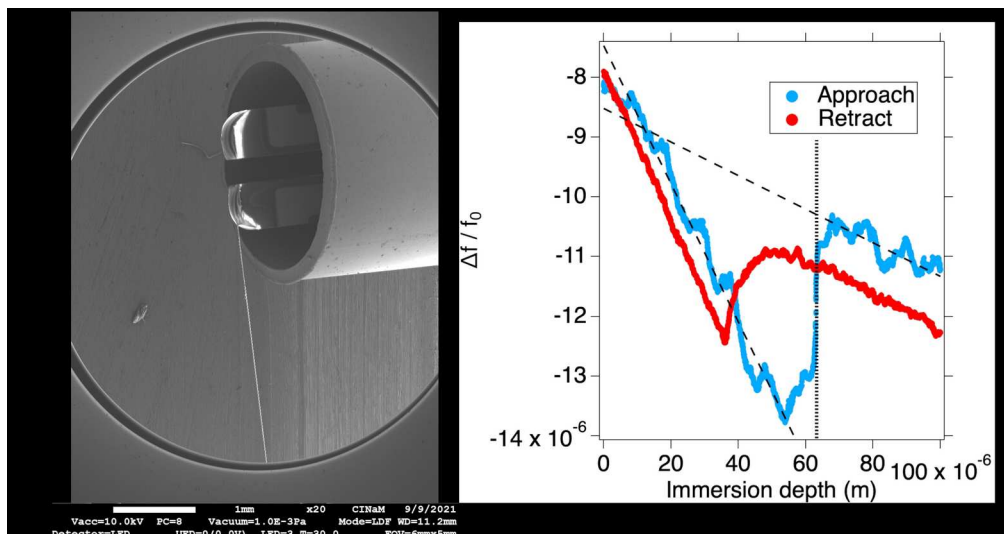


Figure 1 : (Gauche) Micrographie électronique d'une sonde fibrée. Une fibre de verre amincie ($r = 4.5\mu\text{m}$) est collée perpendiculairement à l'un des bras d'un diapason en quartz. (Droite) Mesure du décalage en fréquence de la sonde à l'interface PDMS 10cst / eau en fonction de la profondeur d'immersion de la fibre. Rayon de la fibre $r = 6.5\mu\text{m}$, fréquence de résonance $f_0 = 32132.4\text{ Hz}$ et facteur de qualité $Q = 7970$. Amplitude d'oscillation $A_{\text{RMS}} = 2\text{nm}$, déplacement à vitesse constante $0.5\mu\text{m.s}^{-1}$. Sur la courbe bleue, lorsque la profondeur d'immersion augmente, la décroissance linéaire du shift en fréquence est liée à l'augmentation de la masse de fluide déplacée. Cette contribution est proportionnelle à la viscosité. La contribution positive au décalage en fréquence reflète l'augmentation de raideur provenant de la tension interfaciale, et le saut abrupt le mouillage de la fibre par l'eau.

La répétabilité des mesures nous a permis de suivre une interface mobile poly-diméthylsiloxane-eau, pendant plusieurs heures. Nous avons pu estimer sa tension interfaciale, et observer son évolution temporelle.

Ces premiers résultats à l'interface entre deux liquides immiscibles démontrent les potentialités de l'approche. Ils ouvrent la voie à la manipulation de ces interface ainsi qu'à l'étude d'objets plus complexes aux interfaces fluides.

Références

- [1] Dupré de Baubigny, J. ; Benzaquen, M.; Mortagne, C.; Devailly, C.; Kosgodagan Acharige, S.; Laurent, J.; Steinberger, A.; Salvétat, J.- P.; Aimé, J.-P.; Ondarcuhu, T., *Phys. Rev. Fluids* **2016**, 1, 044104
- [2] Rocheron, M. ; Curtil, C ; Klein, H.R., *Langmuir* **2022**, 38(21), 6592

VENDREDI 7 AVRIL

8h30-10h30

Session 10 : Nanomécanique

8h30-9h15

Denis Mariolle

Introduction à la session "nanomécanique en champ proche"



9h15-9h40

Kevin Alhada Lahbabi

Étude du retournement mécanique des domaines dans $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ par champ de phase et intelligence artificielle

9h40-10h05

Loranne Vernisse

Mechanical behavior and stability of 2D-Materials



10h05-10h30

Thi Quynh Tran

Exploring the mechanical properties of Polyacrylamide hydrogels for mechanobiology research

10h30-10h50 Pause café

10h50-11h40

Session 11 : : Nanomécanique



10h50-11h15

Pierre Nickmilder

Étude des propriétés viscoélastiques de systèmes polymères hétérogènes à l'échelle locale et identification automatisée des populations



11h15-11h40

João Paulo Cosas Fernandes

Adhesion at the interface of nanocellulosic surfaces measured via colloidal probe force microscopy

11h40-13h30 Repas

Une Navette part du VVF à 11h30

Une Navette part du VVF à 13h40

SESSION 10

nanomécanique

Introduction à la session « nanomécanique en champ proche »

Denis Mariolle

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

A l'heure où les nanotechnologies « s'échappent » du Laboratoire pour rejoindre l'industrialisation, la connaissance des propriétés mécaniques des matériaux à l'échelle nano revêt une importance de plus en plus cruciale. Cela concerne en premier lieu les polymères (ou apparentés) pour un grand nombre d'applications : de la biologie (ex. substrat pour la croissance cellulaire) à la microélectronique (ex. résine pour le patterning) en passant par les matériaux pour la production (ex. photovoltaïque) le stockage (ex. batteries) et la récupération d'énergie (ex. générateur triboélectrique).

Les techniques de champ proche, par leur sensibilité et leur capacité en terme de résolution spatiale sont *a priori* de bons outils pour mener à bien cette tâche. Les développements instrumentaux, la fabrication des pointes (calibrage des constantes de raideur des leviers, de la taille et de la forme de l'indenteur) et les protocoles optimisés de mesure permettent maintenant d'estimer (voire quantifier) en routine des propriétés mécaniques comme le module d'indentation (module d'Young) dans divers milieu (air, liquide, ...) et à des températures variables.

Dans cette présentation d'introduction aux techniques de mesure en champ proche, nous passerons en revue la méthodologie basée sur l'obtention et l'analyse de courbes de force pour réaliser une analyse mécanique, en insistant sur les chausse-trapes les plus communes. L'exposé s'appuiera sur des exemples issus des analyses quotidiennes au Laboratoire.

Étude du retournement mécanique des domaines dans $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ par champ de phase et intelligence artificielle



Kevin Alhada Lahbabi¹, Ingrid C. Infante¹, Sara Gonzalez¹, Bertrand Vilquin², Pedro Rojo Romeo², Damien Deleruyelle¹ and Brice Gautier¹

1- INSA Lyon, CNRS, Ecole Centrale de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR5270, 69621 Villeurbanne, France, 2- Ecole Centrale de Lyon, CNRS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, INL, UMR5270, 69130 Ecully, France

La possibilité de contrôler la polarisation ferroélectrique (FE) à la fois par application d'un champ électrique et d'une contrainte mécanique permet d'envisager un grand nombre d'applications liées aux capteurs de pression, aux mémoires, etc. Alors que le renversement de la polarisation par contrainte électrique a été largement étudié, les mécanismes régissant le retournement par contrainte mécanique sont encore sujet à débat. Dans ce contexte, la simulation des paysages énergétiques associés à un champ de contrainte donné, des distributions de défauts chargés ou non, de la compensation totale ou partielle de la charge de polarisation, etc, est essentielle pour comprendre les configurations de domaines possibles.

Ce travail porte sur la contrainte mécanique appliquée aux films minces déposés par voie chimique en solution de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT) à l'aide d'une pointe de microscope à force atomique. Il a été montré [1] que le retournement mécanique de la polarisation peut être obtenu pour des films de différentes épaisseurs (33-200 nm) et procédés de synthèse (pyrolyse, cristallisation). La possibilité d'obtenir des domaines ferroélectriques stables par retournement mécanique sur de telles épaisseurs de films a été attribuée à l'existence, confirmée par des images TEM, de nano-cavités dans le volume de l'échantillon, permettant l'ancrage des domaines induits par les contraintes. Dans cette contribution, des simulations par champ de phase ont été réalisées pour mieux comprendre le rôle des cavités et des défauts chargés dans le retournement mécanique des domaines [1]. Un mécanisme possible pour un retournement stable dans les films épais de PZT avec une polarisation verticale est donné dans la fig.1. Les forces minimales nécessaires pour retourner la polarisation et la dynamique de retournement ont été simulées pour différentes épaisseurs et distributions de cavités. Nous avons ensuite simulé des configurations où la polarisation peut se trouver le long de deux axes (et non un seul comme précédemment) et étudié le retournement des domaines dans et hors du plan. En outre, nous nous sommes concentrés sur la compensation de la charge de polarisation de surface par la pointe ou par une couche de surface existante (par exemple l'eau), et ses conséquences sur les champs électriques et flexoélectriques. Enfin, un modèle par machine-learning a été développé pour accélérer les simulations par champ de phase.

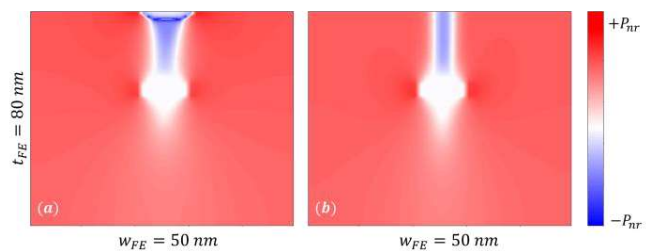


Fig. 1. Simulation par champ de phase du retournement mécanique sous une force de $4 \mu\text{N}$ appliquée avec une pointe AFM de rayon $R=5 \text{ nm}$ (a). Le domaine retourné reste stable après retrait de la contrainte en s'ancrant sur une cavité. (b).

[1] S. Gonzalez Casal et al., *Advanced Electronic Material*, 2022, 2200077, doi :10.1002/aelm.202200077

Mechanical behavior and stability of 2D-Materials

Loranne VERNISSE, Emmanuel A. FODEKE, Michel DROUET, Christophe COUPEAU

Institut P', UPR 3346 CNRS, Université de Poitiers-ENSMA-CNRS, France

Buckling phenomena of thin plates have been studied and well described based on the thin plate model developed at the beginning of the 19th century by A. Föppl and T. von Kármán (referred to as FvK). The theory makes it possible to understand the mechanical properties of the plate under stress based on the buckling phenomenon and has been used to determine the elastic properties of metallic thin films which generally differ from those of the same materials at the bulk state [1]. But as thin films are well described, this theory is yet in the dark to describe 2D materials.

Indeed, understanding the properties of 2D materials gradually unlocks a wide range of opportunities in the technological revolution, particularly in applications like flexible electronics and nanodevices [2]. This requires a controlled mechanical stability of the material under severe conditions. It is therefore essential to study how 2D films respond to stress/strain. However, the study of mechanical properties are often set aside compared to the electronic properties.

The objective of this research is double:

- To experimentally explore by SPM the behaviour under deformation by uniaxial compression of two well known materials: graphene and MoS₂.
- To take advantage of the buckling phenomenon induced on the 2D material by its substrate to extend the FvK theory to 2D scale.

In this talk, we will focus on the mechanical behavior of mono and tri-layer MoS₂ deposited on PEEK under uniaxial compression.

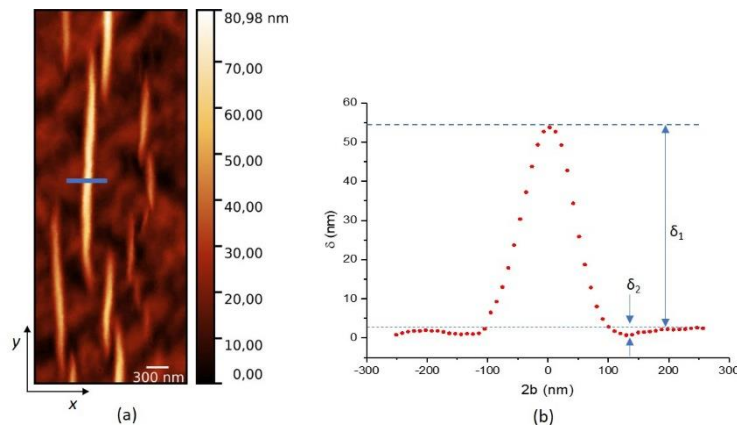


Figure 1 : Straight-sided buckles at the surface of 3L MoS₂ film on PEEK substrate. Applied strain on substrate = 6%. (a) AFM peak force mode image in air (b) Extracted profile exhibiting the nanometer-scale depression at both edges of the buckle.

Références

- [1] C. Coupeau, "From thin film and coating buckling structures to mechanical properties," *Materials Science and Engineering: A*, 483, 617–619 (2008).
- [2] B. Zhao, "2D Metallic Transition-Metal Dichalcogenides: Structures, Synthesis, Properties, and Applications." *Adv. Funct. Mater.* 31, 2105132 (2021).



Exploring the mechanical properties of Polyacrylamide hydrogels for mechanobiology research

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

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

² *The Mechanobiology & Soft Matter group, Interface and Complex Fluids Laboratory, Center for Innovation and Research in Materials and Polymers (CIRMAP), Research Institute for Biosciences, University of Mons (UMONS), B-7000 Mons, Belgium.*

* Corresponding author: philippe.leclere@umons.ac.be

Abstract

In the field of cell mechanics, hydrogels are popularly used to mimic in-vitro the cell microenvironment due to their tunable tissue-like properties. In particular, the mechanical properties of the extracellular matrix (ECM) can couple with numerous cell processes, such as differentiation[1], [2], replication, migration[3], [4], and apoptosis[5]. Thus, numerous studies have been carried out to understand the viscoelasticity of hydrogels and their impact on cell behaviors. While elasticity has been mentioned in most such substrates, viscosity has not been paid attention to, leading to a lack of observation in viscous dissipation effects on cell function. In this work, we use Atomic Force Microscopy (AFM) for the investigation of viscoelastic properties of gels with different crosslinker concentrations. Elastic modulus is calculated from a linear region of gel deformation by force, using PeakForce Quantitative Nanomechanical Mapping (QNM) and Force Volume (FV) modes. In addition, a nanoscale dynamic mechanical analysis (DMA) based on AFM brings a new approach to quantitative both elasticity and viscosity of biomaterials at nanoscale (AFM-nDMA). Furthermore, a functionalization strategy for polyacrylamide synthesis was described, in which ECM proteins anchor directly to polyacrylamide gels by incorporating hydroxyl-functionalized acrylamide monomers[6]. For tuning the viscous property of gels, free polyacrylamide chains were adjusted in the crosslinked network. Notably, our findings show a linear stiffness gradient with increasing crosslinker concentration until an inflection point, after the gel elastic modulus decreases with increasing crosslinking. As a result of highly crosslinker density, inhomogeneous gels arise because of non-sequential arrangement as well as unequal lengths of polyacrylamide chains. Additionally, we have successfully measured the viscosity of gel in liquid condition using nanoDMA. In gel containing free homopolyacrylamide chains, stability of storage modulus (E') values was observed, while loss modulus value and damping factor showed a rise in the range from 0.5 – 300 Hz of frequency.

References

- [1] E. E. Charrier, K. Pogoda, R. G. Wells, and P. A. Janmey, "Control of cell morphology and differentiation by substrates with independently tunable elasticity and viscous dissipation," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, Dec. 2018.
- [2] A. P. Kourouklis, K. B. Kaylan, and G. H. Underhill, "Substrate stiffness and matrix composition coordinately control the differentiation of liver progenitor cells," *Biomaterials*, 2016.
- [3] Q. Luo, D. Kuang, B. Zhang, and G. Song, "Cell stiffness determined by atomic force microscopy and its correlation with cell motility," *Biochim Biophys Acta Gen Subj*, vol. 1860, no. 9, pp. 1953–1960, 2016.
- [4] W. J. Hadden et al., "Stem cell migration and mechanotransduction on linear stiffness gradient hydrogels," *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 114, no. 22, pp. 5647–5652, 2017.
- [5] Y. H. Zhang, C. Q. Zhao, L. S. Jiang, and L. Y. Dai, "Substrate stiffness regulates apoptosis and the mRNA expression of extracellular matrix regulatory genes in the rat annular cells," *Matrix Biology*, vol. 30, no. 2, pp. 135–144, 2011.
- [6] T. Grevesse, M. Versaevel, and S. Gabriele, "Preparation of Hydroxy-PAAm hydrogels for decoupling the effects of mechanotransduction cues," *Journal of Visualized Experiments*, no. 90, pp. 1–8, 2014.

SESSION 11



nanomécanique

Étude des propriétés viscoélastiques de systèmes polymères hétérogènes à l'échelle locale et identification automatisée des populations



Pierre Nickmilder¹, Lanti Yang², Thomas De Muijlder¹ 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 Analytical Science Europe, Corporate T&I, SABIC, Bergen op Zoom, Pays-Bas.

Les mélanges de polymères offrent plus de possibilités d'applications et de conception que les systèmes polymères simples grâce à la présence de microstructures, de phases et d'interfaces qui, influencent les propriétés macroscopiques. Pour comprendre la relation structure-propriétés de ces matériaux et accélérer leur développement, il est important de cartographier et d'identifier avec précision ces phases et interfaces, ainsi que leurs propriétés mécaniques locales. Plus spécifiquement dans le cas des polymères, il est nécessaire de s'intéresser à leurs propriétés mécaniques mais aussi viscoélastiques locales comme leurs modules de stockage E' , leurs modules de perte E'' et leurs rapports E''/E' correspondant à leur facteur d'amortissement ($\tan \delta$).

La nano-DMA (*nano-Dynamic Mechanical Analysis*) [1] a récemment été développée pour mesurer ces propriétés à l'échelle locale en appliquant une sollicitation dynamique de la sonde à une fréquence donnée lors du contact prolongé avec l'échantillon. La nano-DMA peut ainsi produire des cartographies de propriétés à une fréquence donnée ou une évolution de ceux-ci en fonction de la fréquence de sollicitation en appliquant un « *rampscript* » de fréquences.

A titre d'exemple illustratif, notre étude porte sur des échantillons industriels de polypropylène à haute résistance d'impact (*High Impact PolyPropylene - HiPP*). Ce type de matériau est principalement utilisé pour absorber les impacts, tels que les pare-chocs, et se compose généralement d'une matrice rigide de poly(propylène) avec des inclusions molles de caoutchouc (Figure 1). On peut observer des zones cristallisées plus solides au sein d'inclusions molles. Pour les analyses, ces échantillons ont été cryomicrotomés et analysés en nano-DMA en cartographiant l'échantillon avec une résolution de 128 x 128 pixels après une analyse préalable en Peak Force Tapping afin d'identifier les zones d'intérêt.

L'identification précise des différentes zones constituant l'échantillon ainsi que l'attribution de leur interphase peut s'avérer complexe. Nous avons développé un logiciel (code Python) de *data clustering* qui, à partir des cartographies des différentes propriétés, partitionne les données en différentes populations statistiques indépendantes. Il est alors possible d'attribuer à chaque pixel un des différentes zones caractéristiques.

In fine, ce logiciel peut déterminer pour chaque pixel une valeur de coefficient de Tabor [2], permettant par la suite d'utiliser le modèle de contact mécanique le mieux adapté. Cela permet, par exemple, une évaluation plus précise de la cartographie du module de rigidité d'un échantillon hétérogène.

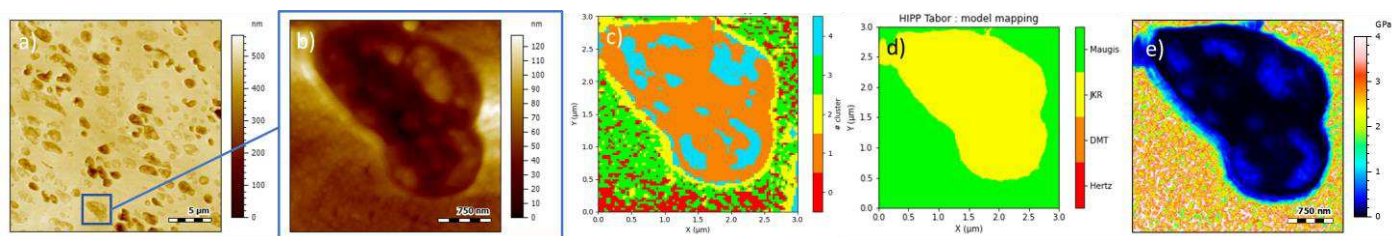


Figure 1 : Cartographie AFM d'un échantillon HiPP: a) et b) Topographie, c) Clustering en 5 populations, d) Modèle de contact mécanique le plus adapté, e) Module de rigidité recalculé.

Références

- [1] Pittenger, B., Osechinskiy, S., Yablon, D., Mueller, T. *Nanoscale DMA with the Atomic Force Microscopy: A New Method for Measuring Viscoelastic Properties of Nanostructured Polymer Materials*. *Journal of Microscopy*, **2019**, 71, 3390–3398.
- [2] Johnson, K., Greenwood, J. *An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres*. *Journal of colloid and interface science*, **1997**, 192, 326 – 333.

Adhesion at the interface of nanocellulosic surfaces measured via colloidal probe force microscopy



João P. COSAS FERNANDES¹, Sandra TAPIN-LINGUA², Fleur ROL³, Hugues BONNET⁴, Christine LANCELON-PIN¹, Laurent HEUX¹, Yoshiharu NISHIYAMA¹, Franck DAHLEM¹

¹Université Grenoble Alpes, CNRS, CERMAV, 601 Rue de la Chimie, 38000 Grenoble, France

²FCBA Institut Technologique, 341 Rue de La Papeterie, 38610 Gières, France

³Centre Technique du Papier (CTP), F-38044 Grenoble, France

⁴Université Grenoble Alpes, CNRS, DCM, 38000 Grenoble, France

Understanding and tuning the interactions between two nanocellulosic layers, such as microfibrillated cellulose (MFC) or cellulose nanocrystals (CNC), during drying is a major challenge for promoting and strengthening many adhesion processes used in industry, such as barrier properties or reinforcement of nanocellulose-based materials. Today, however, it remains difficult to control adhesion involving cellulose fibrils due to the variety of deposition processes of MFC films, their drying conditions as well as the possibly coupled mechanisms of capillary and intermolecular forces (hydrogen, van der Waals, Coulomb, etc). These mechanisms involved in the bonding of nanocellulosic objects are not known quantitatively, nor is their variation as a function of the physicochemistry of the objects or the process. Indeed, it has long been accepted that capillary forces and hydrogen bonds dominate this adhesion, but recent work in the literature tends to prove that these forces are in the minority compared to van der Waals interactions and Coulomb bonding [1-2].

In this study, microscopic imaging techniques (colloidal probe force microscopy, SEM) were applied in order to understand the parameters and mechanisms contributing to the adhesion between two nanocellulosic layers of different natures. SEM imaging was used to determine the morphology and microstructure of samples and colloidal probes coated with nanocellulosic materials. Colloidal probe force microscopy was performed to provide insight into the level and role of interactions, such as van der Waals, Coulomb and capillary forces on the adhesion between the MFC layers. Latest results will be presented on the production of coatings with different morphologies and surface chemistries (by varying the sources and chemical treatments of the fibres) and on the development of a systematic approach to ensure the quantitative characterization of adhesion forces between nanocellulosic surfaces. Analysis of the nanoscale adhesion strength between a reference MFC and different functionalized MFCs showed a significant variation in the adhesion between the nanocellulosic layers as a function of surface chemistry and/or the presence of hemicellulose.

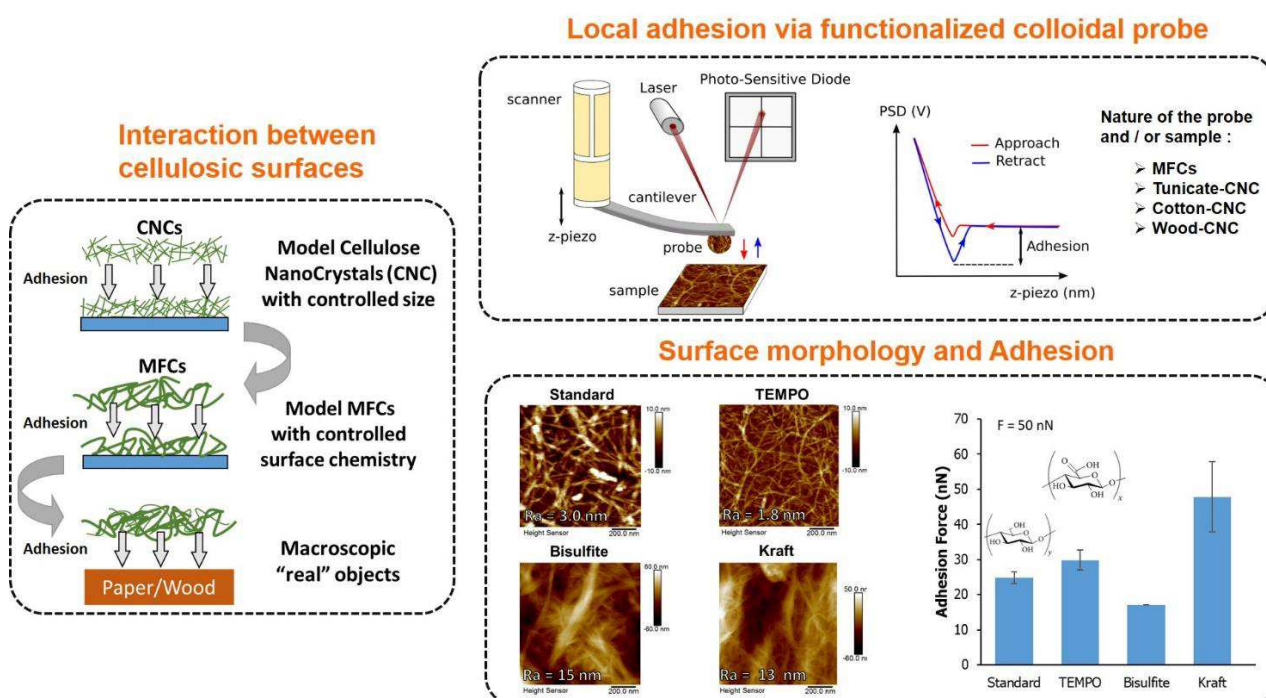


Figure 1. Strategy for the systematic analyses of the adhesion between nanocellulosic materials with increasing complexity. Representation of the colloidal probe (CP) AFM technique to probe the adhesion between a CP coated with a nanocellulosic layer and a different nanocellulosic layer on a substrate. Force-distance curves are obtained, allowing quantitative measurements of the adhesion forces. Topography of the cellulosic surfaces and adhesion force measurements between these surfaces and a CP coated with MFCs.

Références

- [1] Hirn, U.; Schennach, R. *Scientific Reports, Nature*, **2015**, 5, 10503
- [2] Kumar, V., Koppolu, V.R., Bousfield, D., Toivakka, M. *Cellulose*, **2017**, 24, 1247

SESSION Poster

P01

Electrospray deposition of conjugated polymers on epitaxial graphene

Anmol Arya

P02

Etudes expérimentales des interactions entre fibres de verre micrométriques

Sacha Bouvier

P03

Infrared photo-induced force microscopy on nanocomposites with sulfonated cellulose nanocrystals for fuel cell applications

João Paulo Cosas Fernandes

P04

Imagerie de la conductivité électrique de $Ti_3C_2T_x$ par C-AFM

Oriane De Leuze

P05

Amélioration de la qualité des mesures de microscopie à sonde locale par apprentissage automatique supervisé

Thomas De Muijlder

P06

Etudes de réactions de photopolymérisation en surface de cristaux ioniques isolants par nc-AFM sous UHV

Elie Geagea

P07

Thermoelectric properties of Fe and Ru based organometallic molecular junctions: a combined C-AFM & SThM study

Sergio González-Casal

P08

Caractérisation chimique et nanomécanique du vieillissement photochimique d'un TPE de type styrène butadiène styrène (SBS)

Mohammed Houssat

P09

Probing thermalization and dynamics of high-energy quasiparticles in a superconducting nanowire by scanning critical current microscopy

Thomas Jalabert

P10

Nanoscale doping calibration of 2-D layer GaAs by scanning spreading resistance microscopy

Lanpeng Qiang

P11

Nano-caractérisation par les modes électriques de l'AFM : du matériau au composant

Louis Thomas

P12

Nanoscale viscoelastic properties of acrylate copolymers as model systems for next-generation cosmetic bio-sourced materials

Thi Quynh Tran

P13

Corrélation entre les propriétés mécaniques et le degré de réticulation des films minces fonctionnels

Aissam Airoudj

P14

Pourquoi la maîtrise de la valeur de la tension est primordiale lors des mesures électriques en AFM ?

Rosine Coq Germanicus

P15

Etude par STM de la photocommutation réversible d'une couche moléculaire auto-assemblée de diaryléthènes sur HOPG

Marion Cranney

P16

Fabrication of P(VDF₇₀-TrFE₃₀) spray-coated films: effects of film thickness and spin-crossover nanofillers on crystallinity and piezoelectric properties

Anthony Ferri

P17

Optimisation du champ proche électromagnétique sur des surfaces métalliques désordonnées

Samuel Gresillon

P18

Rewritable superlubricity on Nitrogen-doped graphene moiré superlattices

Antoine Hinaut

P19

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

Khaled Kaja

P20

Novel AFM Imaging Modes for High-Speed Multiparametric : Analysis of Single Molecules, Cells and Tissues

Florian Kumpfe

P21

Fonctionnalisation de pointe CO pour des mesures SPM basse température : retour d'expérience

Laurent Nony

P22

Détermination précise de la rigidité et de la résistance du graphène via la déflexion de membrane par AFM

Bernard Nysten

P23

Effets du confinement, des interfaces et du vieillissement sur les propriétés mécaniques de la matrice polymère dans les matériaux composites

Bernard Nysten

P24

Vers le développement de systèmes auto-assemblés à polarisation modulable pour la détection contrôlée de biomarqueurs

Lionel Patrone

P25

Approche multi-échelle du devenir des fils d'argent durant le recyclage du papier électronique

Agnès Piednoir

P26

Etude multi-échelle de la permittivité diélectrique de couches minces diélectriques : application aux nanocomposites silice / nanoparticules d'argent élaborés par plasma

Christina Villeneuve-Faure

P27

Combining FluidFM with confocal reference-free TFM and FLIM

Tomaso Zambelli



Anmol Arya^{1,2}, Silvia Siegenführ¹, François Vonau², Laurent Simon², Günter Reiter¹

1. *Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Germany*
2. *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, IS2M, Mulhouse, France*

We present results on conjugated polymers deposited on epitaxial graphene by the electrospray. The morphology and conformations of these deposited polymers were analyzed via scanning tunneling microscopy (STM). Electrospraying is an efficient method for depositing large molecules (>1000 g/mol) from a solution onto the desired substrate. The technique employs an electric field to decompose a polymer solution into tiny droplets. Upon solvent evaporation, this ultimately leads to the deposition of polymers onto a substrate.

By electrospraying different solutions of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) and poly(3-(2,5-dioctylphenyl)thiophene) (PDOPT) ranging from 0.1 mg/ml to 0.0001 mg/ml, we observed various nano-scale structures on epitaxial graphene. By varying the concentration, we were able to control the number density of the electrosprayed molecules by a factor of 1000, reflected by a wide range of structures and morphologies.

Electrospraying a highly concentrated solution (0.1mg/ml) yielded larger and more ordered structures as compared to a low concentrated solution (0.0001mg/ml). The size range covered objects with a width comparable to the size of a thiophene ring (≈ 0.5 nm) as well as structures that had a width of up to 20 times the size of a thiophene ring. Using a 0.001mg/ml P3HT solution, which was aged for 24 hours at room temperature before electrospraying, yielded the deposition of aggregates of collapsed polymers. By contrast, freshly prepared solutions allowed to observe quasi-two-dimensional individual polymers in stretched conformations, suggesting that the side groups of the polymer adsorbed on graphene. These observations provide the starting point for understanding of the impact of illumination on conformations [1], electronic and physical properties [2] of conjugated polymers at a molecular level in real space.

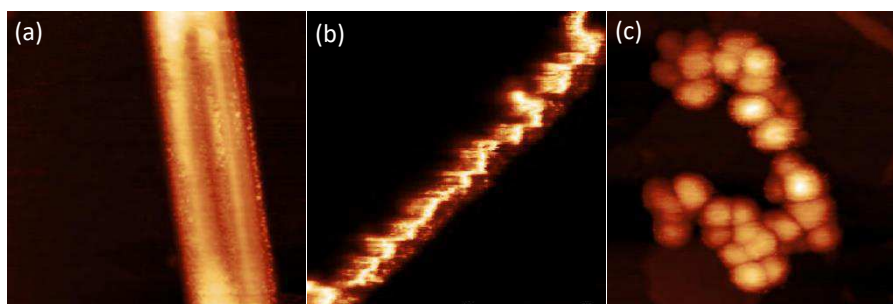


Figure 1: 25×25 nm² STM images of P3HT nano-structures deposited from a solution of (a) 0.1mg/ml; (b) 0.0001mg/ml ; (c) 0.001mg/ml (aged for 24 hours at room temperature before deposition)

Références

- [1] Yaser AlShetwi, Daniel Schiefer, Michael Sommer. Günter Reiter. Continuous illumination of a conjugated polymer causes strong enhancement of photoluminescence; *J. Phys. Chem. B* **2021**, 125, 5636–5644.
- [2] Brian Morgan, Mark D. Dadmun. Illumination of conjugated polymer in solution alters its conformation and thermodynamics; *Macromolecules* **2016**, 49, 3490–96.



Sacha Bouvier, Lucie Laborderie, Agnès Piednoir, Anne-Laure Biance, Cécile Cottin-Bizonne

Institut Lumière Matière, CNRS - UCBL1, 10, rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne

Les fibres micrométriques entrent dans la composition de nombreux matériaux (isolants thermiques ou acoustiques, textiles, tissés et non-tissés pour le renfort de matériaux composites, etc.). Lors de leur procédé de fabrication, d'assemblage ou d'installation, les amas de fibres sont sollicités mécaniquement (compression/expansion, tissage par exemple) et les interactions à l'échelle de la fibre (frottement, flexion, glissement, adhésion, casse...) vont donc avoir un impact sur le procédé ainsi que sur les propriétés finales du produit. De plus, ces fibres sont parfois recouvertes d'additifs de façon à leur donner des propriétés particulières (amélioration du procédé, renfort des fibres...). La quantité et la nature de ces additifs sont également des paramètres ayant un impact sur le frottement entre fibres et l'éventuelle présence de ponts capillaires. De même, de l'eau peut être présente dans le produit (provenant du procédé ou de l'atmosphère pendant le stockage) et pourrait réduire la mobilité des contacts entre fibres. Des expériences macroscopiques de frottement et d'adhésion ont effectivement mis en évidence des différences de lubrification et d'adhésion, mais sont loin d'être représentatives des comportements observables à l'échelle microscopique.

Pour identifier les paramètres microscopiques interfibres qui pilotent les propriétés mécaniques d'un amas de fibres, nous avons choisi d'étudier la friction et l'adhésion entre deux fibres modèles en verre. La friction entre deux fibres de verre peut être mesurée grâce à un montage de flexion 3 points (figure 1) tandis que l'adhésion entre deux fibres de verre peut être évaluée grâce à la spectroscopie de force (figure 2). La géométrie de cylindres croisés permet la modélisation des courbes de force en fonction de la force d'appui.

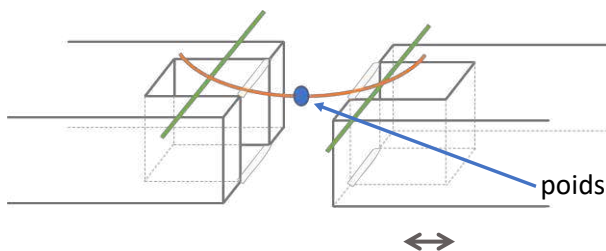


Figure 1 : Schéma du montage de flexion 3 points

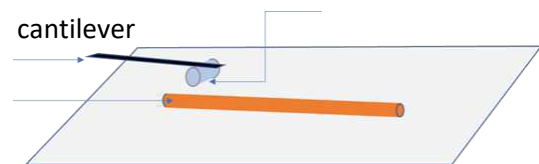


Figure 2 : Principe de la mesure des forces d'adhésion

Nous présenterons les résultats des premiers tests avec des fibres modèles (diamètre constant, surface lisse et rectiligne) obtenus avec le montage de flexion 3 points ainsi que les études préliminaires sur les forces d'adhésion entre fibres. Ces premières expériences en spectroscopie de force ont mis en évidence l'importance de la fabrication des fibres sondes. En effet, cette fonctionnalisation des leviers de raideur connue est délicate. Lors du collage d'un morceau de fibre de verre de longueur max 100µm sur un cantilever, aucun résidu de colle ne doit venir polluer la surface de verre. Une étude systématique du collage et du choix de la colle est nécessaire. Les premiers essais ont été réalisés sur des fibres de verre propres permettant de quantifier la pollution des surfaces.



João P. COSAS FERNANDES¹, Oussama HAMZAH¹, Maxime GONDREXON², Hakima MENDIL-JANAKI², Vincent H. MAREAU², Laurent GONON², Padraic O'REILLY³, Sung PARK³, Bruno JEAN¹, Yoshiharu NISHIYAMA¹, Laurent HEUX¹, Franck DAHLEM¹

¹Université Grenoble Alpes, CNRS, CERMAV, 601 Rue de la Chimie, Grenoble 38000 Cedex 9, France

²Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, 38000, Grenoble, France

³Molecular Vista, San Jose, CA, USA

To face the challenges of green mobility, electric vehicles based on fuel cells offer a non-polluting solution that generates electricity from the oxidation of dihydrogen, and mainly water as exhaust. In the core of these cells, the proton exchange membrane (PEM) acts as a gas separator and proton conducting medium. So far, perfluorinated sulfonic acid ionomers like Nafion or Aquivion remain the most advanced ionic-conductive polymers for PEM. They provide efficient ion transport in a chemically inert, mechanically robust and insulating gas barrier matrix. However, major drawbacks such as their very high cost, the difficulty of recycling fluorinated polymers, the poor performance above 100°C and at low relative humidity are driving the search for alternatives. In contrast, cellulose nanocrystals (CNC) are cheap, degradable and recyclable biopolymers. They are now produced on an industrial scale and derived from abundant and renewable resources. Their tunable surface chemistry, allowing the creation of anionic sites, and their thermomechanical properties are major assets to improve the proton conductivity, gas barrier, mechanical properties, chemical stability and durability of nanocomposite proton exchange membranes.

In this poster, we will show the study of the incorporation of sulfonated-CNC into a sulfonated poly(ether ether) ketone (sPEEK) matrix. Topographical, mechanical and chemical characterizations of the membranes were performed in order to show how the nature of the cellulose crystals, their morphology, amount and sulfonation degrees affect the intrinsic properties of the matrix and the final performance of the nanocomposite. For chemical analysis, a specific nano-IR technique, named Infrared photo-induced force microscopy (PiFM) was applied in the cross-section of the sPEEK/CNC membranes. This provides local chemical distribution at the interfaces between the polymer matrix and the nanocrystals, allowing the investigation of the effect of chemical modifications of the CNCs on these interfaces to understand the structure-properties relationships of these nanocomposites.

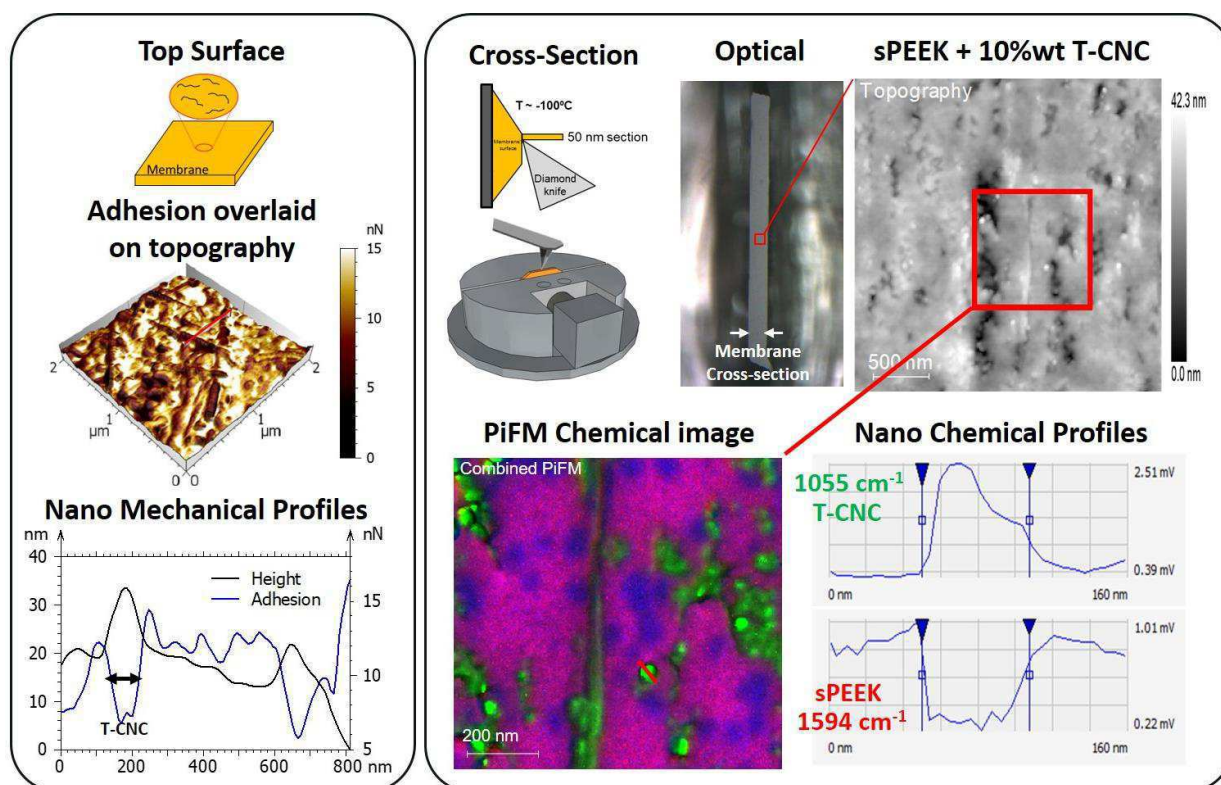


Figure 1. Local mechanical analysis on the top surface of the membrane revealing the CNCs distribution by the adhesion contrast; and local chemical analysis by PiFM on the cross-section of the membrane showing the distribution of the characteristic bands of each material and the generated interfaces between the CNCs and the ionomer matrix.



Oriane DE LEUZE¹, Fernando MASSA FERNANDES¹, Hanna PAZNIAK², Thierry OUISSE², Bernard NYSTEN¹, Sophie HERMANS¹, Benoît HACKENS¹

¹IMCN, pôles NAPS, BSMA et MOST, Université catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgique

²LMGP, Université Grenoble-Alpes, Grenoble, France

Les MXènes sont une famille de cristaux bidimensionnels étudiée depuis une dizaine d'années pour leurs propriétés électriques avantageuses [1], en particulier leur caractère métallique. Ces propriétés particulières peuvent être exploitées dans des applications telles que des électrodes pour batteries, des senseurs chimirésistifs ou encore des composites pour blindage électromagnétique. Dans toutes ces applications, il serait intéressant de connaître la résistance électrique de feuillets individuels de MXènes [2]. Or il existe très peu d'études sur le sujet, et celles-ci sont quasiment toutes réalisées sur des assemblages de MXènes, sous différentes formes [3][4], ce qui ne permet pas de déterminer les contributions respectives des résistances inter- et intra-feuillets.

Pour répondre à cette lacune, nous avons déposé des feuillets monocristallins de MXènes de type $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sur des électrodes en or, sur un substrat Si/SiO₂. Ces feuillets ont été déposés par drop casting à partir d'une solution de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ préparée par gravure LiF/HCl d'un précurseur MAX Ti_3AlC_2 . Nous avons sélectionné différents feuillets en contact avec les électrodes, dans la configuration illustrée en Fig. 1a, pour des mesures en mode 'Conductive AFM' (C-AFM), en mode contact et réalisées en imposant une différence de tension entre l'électrode et la pointe. Cette configuration permet de mesurer une cartographie de la topographie (Fig. 1b) et du courant (Fig. 1c), et en déduire une conductivité électrique sur toute la surface du feuillet.

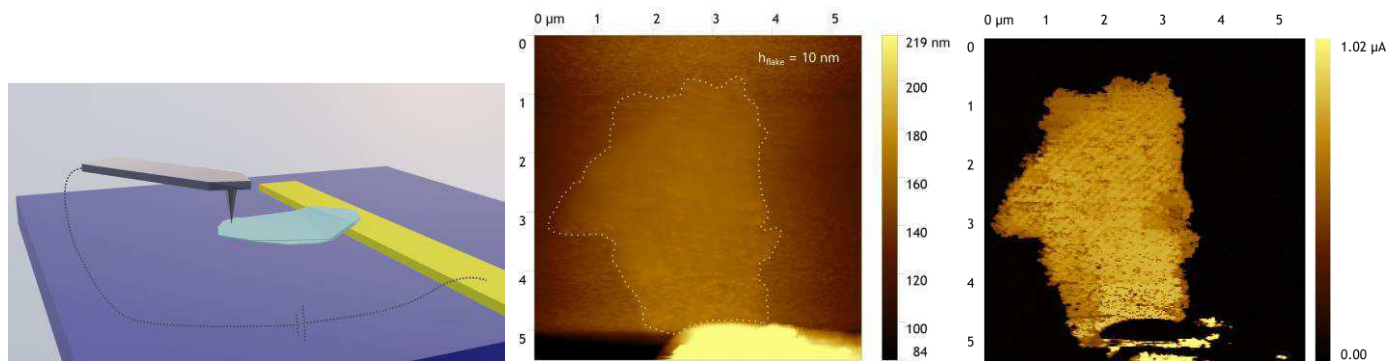


Figure 1 : (a) schéma de la mesure C-AFM d'un feuillet en contact avec une électrode. (b) Vue topographique d'un feuillet de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ en contact avec une électrode en or. (c) Image du courant obtenue par C-AFM sur le même feuillet avec une différence de potentiel de 5 mV entre la pointe et l'électrode.

Le feuillet d'intérêt en Fig. 1 est multicouche, d'une épaisseur moyenne d'environ 10 nm. Les mesures topographiques et celle du courant sont corrélées. On remarque également une zone où aucun courant n'est mesuré à la jonction entre l'électrode et le feuillet, qui expliquée par l'erreur de déflexion qui augmente dans cette zone (le contact électrique est perdu). Au niveau de la mesure en courant elle-même, un gradient dans le courant mesuré est observé à travers le feuillet, en fonction de la distance avec l'électrode conductrice. En appliquant la méthode utilisée par Lim *et al.* [5], il est possible d'extraire des valeurs de résistivité à partir des données ainsi acquises. Cette méthode, couplée à des simulations de type éléments finis (COMSOL) permet d'extraire une gamme de résistance par carré pour ce feuillet. Des profils similaires ont été observés pour plusieurs feuillets et différents paramètres sont étudiés, comme les variations aux bords des feuillets, l'effet des variations d'épaisseur des feuillets, ainsi que la corrélation avec des mesures réalisées via d'autres modes AFM (KPFM par exemple).

Références

- [1] Xu, B.; Gogotsi, Y. MXenes: From Discovery to Applications. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 2007011
- [2] Barsoum M.; Gogotsi Y. Removing Roadblocks and Opening New Opportunities for MXenes, *Ceramics International* **2022**
- [3] Li, Y.; Zhang, X. Electrically Conductive, Optically Responsive, and Highly Orientated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Aerogel Fibers. *Advanced Functional Materials* **2022**, *32*, 2107767
- [4] Eom et al. Large-scale wet-spinning of highly electroconductive MXene fibers, *Nature Communications* **2020**, *11*, 2825
- [5] Lim, S.; Park, H.; Yamamoto, G.; Lee, C.; Suk, J.W. Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2575



Thomas De Muijder, 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

A l'heure actuelle, il est possible de caractériser les propriétés mécaniques, électriques, chimiques et thermiques d'un échantillon à l'échelle nanométrique, avec des durées d'acquisition de plus en plus courts. En effet, le développement des techniques de microscopies à sonde locale et des nombreux modes nous donne accès à de large quantités de données. Une fois acquises, ces données doivent être analysées et décrites et, étant donné leur nombre, le recours à l'utilisation d'outils statistiques est primordial.

Au cours de nos travaux précédents, nous avons proposé un programme (codé en Python) pour adapter des outils statistiques connus aux données de microscopies à sonde locale. Nous nous sommes concentrés sur le regroupement de données non supervisé en utilisant des algorithmes KMeans ou des modèles gaussiens mixtes (GMM) pour identifier les différentes populations présentes dans les cartographies. Nous avons également développé un outil (appelé PyTA) pour reconstruire la cartographie des propriétés mécaniques d'un échantillon en utilisant le modèle de mécanique de contact le mieux adapté [1] et cela pour chacun des pixels de l'ensemble de données.

Dans un deuxième temps, nous avons développé un algorithme d'apprentissage automatique supervisé qui permet de trier les données en fonction de leur qualité (Figure 1). Pour ce faire, nous comparons différents algorithmes classificateurs (*Decision Tree*, *Neural network*, *KNN*, ...) [2] et déterminons les paramètres décrivant au mieux nos observables (en l'occurrence les courbes de force) pour entraîner l'algorithme. A chaque courbe est associée une « target » indiquant la qualité de la courbe de 0 : inutilisable à 3 : bonne. Cette valeur est attribuée individuellement par un panel d'utilisateurs.

A terme, l'objectif de ce travail sera d'identifier également les sources d'erreurs les plus récurrentes et de proposer une amélioration des paramètres de mesure. Combiné aux outils précédents, la mesure optimisée sera traitée à l'aide de modèles théoriques les plus pertinents avant d'être analysé par les différents outils statistiques.

Ce code est en cours de validation pour l'analyse de nos données sur différents types de matériaux (mélanges de polymères, nanocomposites, nanodiélectriques, hydrogels, matériaux piézoélectriques, ...).

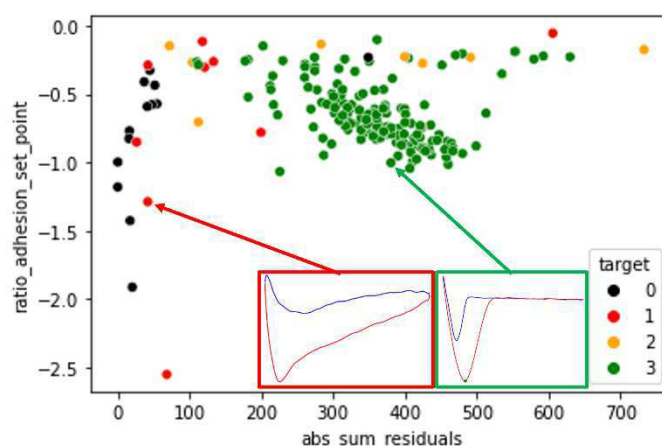


Figure 1 : Exemple de diagramme de points représentant un ensemble de courbes de force ($n = 199$) classées en fonction de leur qualité, les axes correspondent à deux des caractéristiques retenues pour qualifier les courbes lors de la phase d'apprentissage de l'algorithme (*Decision tree*) : "abs_sum_residuals" la somme des résidus entre les données et le fit du modèle (ici DMT [1]) ; "ratio_adhesion_setpoint" ratio entre la valeur du set-point et de la force d'adhésion de la courbe.

Références

- [1] Johnson, K. L.; Greenwood, J. A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 192 (2), 326–333.
- [2] Müller, P.; Abuhattum, S.; Möllmert, S.; Ulbricht, E.; Taubenberger, A. V.; Guck, J. *BMC Bioinformatics* **2019**, 20 (1), 465.



Elie GEAGEA¹, Sylvain CLAIR¹, Laurent NONY¹, Frédéric CHERIOUX², Christian LOPPACHER¹

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

²- Université de Franche-Comté, CNRS, FEMTO-ST, F-25000 Besançon, France

La chimie en surface, c'est-à-dire la construction ascendante de liaisons covalentes entre des blocs de construction moléculaires adsorbés sur une surface, s'est fortement développée au cours des deux dernières décennies. Jusqu'à aujourd'hui, la majorité des nanostructures produites sont principalement obtenues sous ultra-vide (UHV) sur des surfaces monocristallines de métaux nobles en utilisant un recuit thermique comme stimulus pour induire la polymérisation avec un rôle catalytique des adatoms de surface. Ces matériaux, issus de la nano-ingénierie, sont conçus pour avoir une résistance structurale, une sensibilité chimique, une conductivité et des propriétés globales améliorées. Ils possèdent donc un grand potentiel d'innovation. Malheureusement, la forte interaction des molécules avec la surface métallique, due par exemple à l'hybridation des états moléculaires avec les bandes électroniques du substrat métallique, altère souvent les propriétés électroniques des molécules.

Pour contourner cet inconvénient, l'utilisation des surfaces isolantes présente une alternative intéressante qui se développe de plus en plus [1]. Néanmoins ces surfaces requièrent de relever des défis scientifiques importants tels que : i- la compensation de leur faible réactivité pour cliver et/ou créer des liaisons covalentes, et ii- le contrôle de la désorption ou la diffusion des espèces chimiques impliquées en raison des faibles interactions molécule-surface. En conséquence, l'utilisation de recuit thermique ne constitue plus une source efficace d'initiation de réaction chimique, car sur ces substrats, les molécules peuvent désorber de la surface à des températures nettement inférieures à celles nécessaires pour déclencher une réaction. Face à ce constat, les photons constituent une source alternative d'énergie pour induire la formation d'architectures covalentes, même si la photochimie reste moins commune sur les surfaces qu'en solution [2]. En réalité, la réalisation des réactions induites par la lumière sur des surfaces inertes semble très prometteuse car ce type de réaction ne nécessite pas nécessairement d'électrons de substrat.

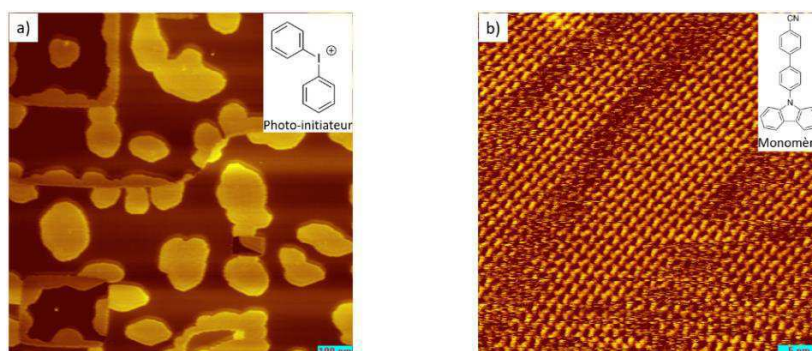


Figure 1 : Images nc-AFM à Δf constant représentant l'autoassemblage de : a) Photo-initiateur (1 μm x 1 μm) et b) Monomères (50 nm x 50 nm) sur la surface monocristalline du Chlorure de Rubidium RbCl.

L'une des stratégies bien maîtrisée et répandue en solution est fondée sur l'emploi d'un photo-initiateur qui absorbe fortement la lumière et se transforme en agent déclencheur d'une réaction radicalaire de polymérisation des monomères dispersés en solution [3]. Notre travail s'inspire de ce comportement en solution pour tenter de le reproduire sur surface. La première étape consiste à trouver une combinaison d'un monomère et d'une surface permettant le développement d'une phase supramoléculaire métastable garantissant la diffusion des monomères pour réagir. La deuxième étape consiste à déposer sur la phase supramoléculaire précédemment créée un photo-initiateur capable de s'y adsorber et de déclencher la réaction de polymérisation photo-induite.

Nous caractérisons la surface en utilisant un microscope à force atomique en mode non-contact (nc-AFM) sous ultravide (UHV) et à température ambiante. Cette étude est toujours en cours et les images de la Figure 1 montrent l'assemblage de chacun de nos photo-initiateur et monomère sur la surface monocristalline du Chlorure de Rubidium (RbCl).

Références

- [1] Geagea, E.; Palmino, F.; Chérioux, F. *Chemistry* (2022), 4 (3), 796
- [2] Para, F.; Bocquet, F.; Nony, L.; Loppacher, C.; Féron, M.; Chérioux, F.; Z. Gao, D.; Federici Canova, F.; B. Watkins, M. *Nature Chem* (2018), 10 (11), 1112
- [3] Yagci, Y.; Jockusch, S.; J. Turro, N. *Macromolecules* (2019), 43 (15), 6245

Thermoelectric properties of Fe and Ru based organometallic molecular junctions: a combined C-AFM & SThM study.



Sergio GONZALEZ-CASAL,¹ Kirill KONDRATENKO,¹ David GUERIN,¹ Hassan AL SABEA,² Olivier GALANGAU,² Lucie NOREL,² Stéphane RIGAUT,² Jérôme CORNIL,³ Dominique VUILLAUME,¹ Karine COSTUAS.²

1. Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS, Villeneuve d'Ascq, France.

2. Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), CNRS, Rennes, France.

3. Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux, U. Mons, Belgique.

Molecular electronics allow the tailored design of molecular systems for nanoelectronic devices. In this context, molecules with thermoelectric¹ properties could be used for applications such as electricity nanogenerators or thermal regulators that could address current electronics problems with heat dissipation. More specifically, organometallic molecules should present highly efficient thermoelectric effect, which is desirable for this type of application.

In this work, we designed Fe-cyclam and Ru-dppe (Fig. 1a) in order to achieve molecular junctions (MJs) using self-assembled monolayers (SAM) on template-stripped Au electrode and to further measure their electronic and thermal conductivity by conductive atomic force microscopy (C-AFM) and null point scanning thermal microscopy (NP-SThM)², respectively. The Fe-cyclam MJs have a lower electrical conductivity (Fig. 1a-b), that is understood by a HOMO level at 0.76 ± 0.18 eV below the Fermi energy of the Au electrodes (vs. 0.32 ± 0.06 eV for the Ru-dppe MJs), in good agreement with *ab-initio* calculations³ (0.23 eV for Ru-dppe, 0.73 eV for Fe-cyclam, if Fe^{III}). The thermal conductivity is almost the same (0.2 - 0.3 Wm⁻¹K⁻¹) in both cases (Fig. 1c), which corresponds to a thermal conductance of the SAM ≈ 20 nW/K on a par with the values reported for several other MJs based on alkylchains and short π -conjugated oligomers.⁴ The Seebeck coefficient for these organometallic MJs is theoretically predicted (Fig. 1d) to be larger (≈ 100 μ V/K) than for the π -conjugated MJs (few tens μ V/K). Their measurements with a modified SThM set-up is in progress. A large figure of merit $ZT \approx 0.3$ - 0.4 is theoretically expected for these organometallic MJs (Fig. 1d).³

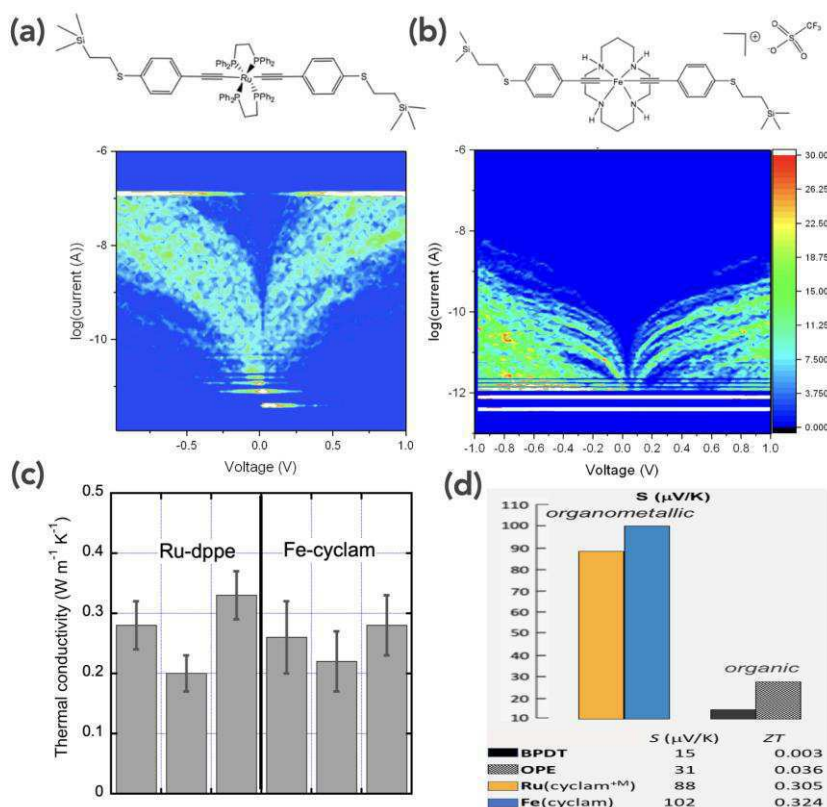


Figure 1 : (a) 2D histogram of hundreds of current-voltage (I-V) curves measured by C-AFM on the Ru-dppe SAMs. (b) 2D histogram of hundreds of I-V measured by C-AFM on the Fe-cyclam SAMs. (c) Thermal conductivity measured by NP-SThM on the two MJs (3 SAMs in each case). (d) Theoretically predicted Seebeck coefficient and ZT for the organometallic-based MJs and comparison with BPDT and OPE based MJs.

References

- [1] P. Reddy, S.-Y. Jang, R.A. Segalman, A. Majumdar, *Science*, **2007**, 315, 1568.
- [2] K. Kim, J. Chung, G. Hwang, O. Kwon, and J. S. Lee, *ACS Nano*, **2011**, 5, 8700–8709.
- [3] V. Delmas, PhD thesis, University of Rennes (2021).
- [4] T. Meier et al., *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 113, 060801.



Mohammed HOUSSAT^{1,2}, Aurélien TOURNEBIZE², Hervé MOUSTY²,
Sandrine THERIAS¹, Pierre-Olivier BUSSIERE¹

¹Université Clermont Auvergne-CNRS- Clermont Auvergne INP, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

²CNEP, Ensemble Universitaire des Cézeaux, 63170 Aubière, France

La dégradation photo oxydative provoquée par l'exposition aux rayons UV en SEPAP 12/24 dans l'air à 60°C d'un élastomère thermoplastique TPE de type polystyrène-bloc-polybutadiène-bloc-polystyrène (SBS) a été étudiée de l'échelle moléculaire aux propriétés nanomécaniques. L'objectif de cette étude est d'examiner les effets du vieillissement photochimique sur les modifications chimiques ainsi que sur la morphologie et les propriétés nano mécaniques. Les changements chimiques et nanomécaniques survenant à la surface d'un film de SBS après l'irradiation ont été étudiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par microscopie à force atomique (AFM) respectivement.

Le suivi par spectroscopie IR montre l'apparition des groupes hydroxyle et carbonyle ainsi qu'une diminution de la bande à 966 cm⁻¹ caractéristiques des liaisons C=C du polybutadiène (PB) (Figure 1-A). L'évolution cinétique de la réaction d'oxydation (Figure 1B) montre qu'après 20h d'exposition, l'irradiation UV provoque la formation d'espèces oxydées et de réactions de réticulation principalement en phase polybutadiène [1]. Les conséquences des réactions de réticulation sur les modifications de surface ont été analysées par AFM en mode Tapping et nanoindentation. Les résultats montrent une modification de la morphologie appelé worm-like du SBS vierge [2] avec une diminution de la rugosité après 20h d'irradiation (Figure 1-C à F). En parallèle, l'augmentation du module et de la dureté, déterminée par nanoindentation (model Oliver and pharr), reflète les réactions de réticulation qui se produisent simultanément avec la formation de produits d'oxydation.

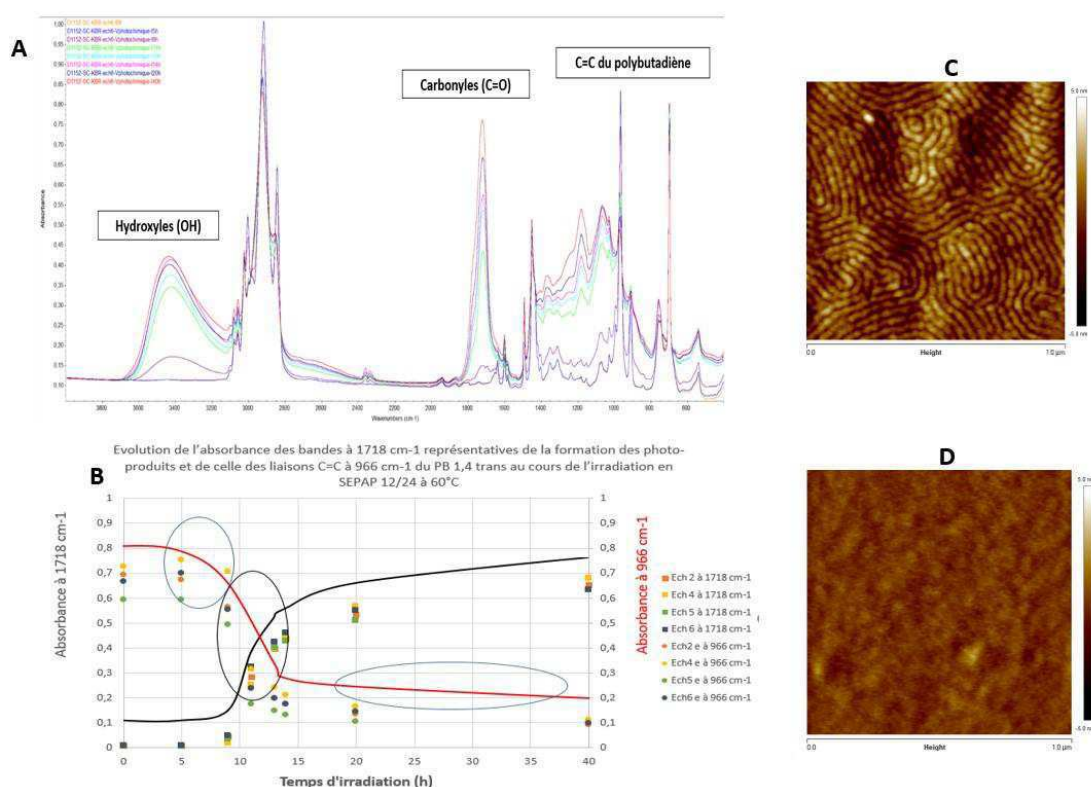


Figure 1 : (A) Spectres FTIR du SBS à différents temps d'exposition, (B) carbonyles et doubles liaisons du SBS en fonction du temps d'exposition, (C) image AFM de topographie du SBS non vieillie, (D) image AFM de topographie du SBS vieillie 20h.

Références

- [1] Nadka Tzankova Dintcheva*, Rossella Arrigo, Francesco Catalanotto, Elisabetta Morici. *Polymer degradation and Stability* **2015**, 118, Improvement of the photo-stability of polystyrene-block copolybutadiene-block-polystyrene through carbon nanotubes.
- [2] A. van Dijk* and R. van den Berg. *Macromolecules* **1995**, 28, Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy

Probing thermalization and dynamics of high-energy quasiparticles in a superconducting nanowire by scanning critical current microscopy



Thomas JALABERT¹, Eduard DRIESSEN², Frederic GUSTAVO¹, Jean-Luc THOMASSIN¹,
Florence LEVY BERTRAND³ et Claude CHAPELIER¹

¹ : Univ. Grenoble Alpes, CEA, Grenoble INP, IRIG, PHELIQS, 38000 Grenoble, France

² : Institut de RadioAstronomie Millimétrique (IRAM), 38400 Saint Martin d'Hères, France

³ : Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

The relaxation of energetic quasiparticles in superconducting nanostructures involves many cascaded interactions between electrons, phonons, and Cooper pairs. These dynamics are central to performance of devices such as qubits [1] or photon detectors [2]. However, they are still not well understood, as they require experiments in which quasiparticles are injected in a controlled fashion. Until now, such experiments have typically employed solid-state tunnel junctions with a fixed tunnel barrier [3,4]. Here we use instead a cryogenic scanning tunneling microscope to tune independently the energy and the rate of quasiparticle injection through, respectively, the bias voltage and the tunneling current [5]. For high energy quasiparticles, we observe a reduction in the critical current of a nanowire and show it is mainly controlled by the injected power and, marginally, by the injection rate. Our results prove a thermal mechanism for the reduction of the critical current and give insight into the rapid dynamics of the generated hot spot.

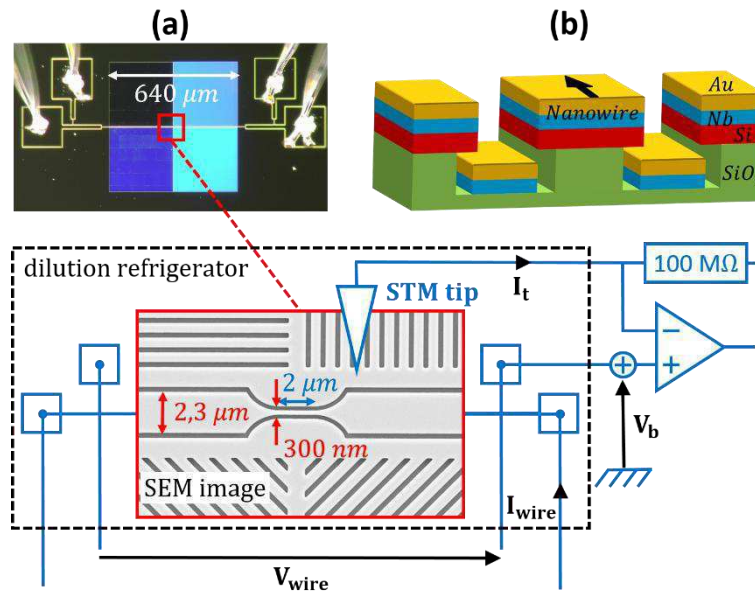


Figure 1 : Scanning Critical Current Microscopy setup. (a) Picture of the nanowire in the center of a target of lines (blue squares) with four microbondings (at the edges). (b) Schematics of the sectional view of the nanowire. (c) The nanowire is scanned by a STM tip at a bias potential V_b and tunneling current I_t while the $I_{wire} - V_{wire}$ characteristic is monitored.

The experimental setup also allows to perform tunneling spectroscopy in current carrying nanowires and to induce magnetic vortices which strongly affects the quasiparticle dynamics.

Références

- [1] Wang, C.; Gao, Y. Y.; Pop, I. M.; Vool, U.; Axline, C.; Brecht, T.; Heeres, R. W.; Frunzio, L.; Devoret, M. H.; Catelani, G.; Glazman, L. I.; Schoelkopf, R. J. *Nature Communications* **2014**, 5
- [2] Natarajan, C. M.; Tanner, M. G.; Haddad, R. H. *Superconductor Science and Technology* **2012**, 25
- [3] van den Hamer, P.; Montie, E. A.; Meijer, P. B. L.; Mooij, J. E.; Klapwijk, T. M. *J Low Temp Phys* **1987**, 69
- [4] De Simoni, G.; Paolucci, F.; Solinas, P.; Strambini, E.; Giazotto, F. *Nature Nanotechnology* **2018**, 13
- [5] Jalabert, T.; Driessen, E.F.C.; Gustavo, F.; Thomassin, J.L.; Levy-Bertrand, F.; Chapelier, C. *Nature Physics* **2023**



Lanpeng QIANG¹, Philippe REGRENY¹, Emmanuel CHEREAU², Yamina ANDRE², Jean-Marie BLUET¹, David ALBERTINI¹, Georges BREMOND¹

¹ Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), Université de Lyon, CNRS UMR 5270, INSA Lyon, UCB - INL Bâtiment Irène JOLIOT CURIE, 1 rue Enrico Fermi, 69622 VILLEURBANNE CEDEX, FRANCE

² Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, FRANCE

In order to control the electrical properties of GaAs, especially the doping profile, scanning spreading resistance microscopy (SSRM) was performed on a series of single-layer, non-doped and p-type doped GaAs samples grown by Hydride Vapour Phase Epitaxy (HVPE). For purpose of having a quantitative calibration of the doping level, two GaAs multi-layer structure were homoepitaxially grown by molecular beam epitaxy (MBE) method, each layers combining different dopant densities of Be for p-type and Si for n-type respectively. The dopant densities measured by SIMS varies in the 10^{17} cm^{-3} to 10^{19} cm^{-3} range.

The SSRM signal and SIMS results of the calibration samples shown (Fig. 1) that the best electrical polarization conditions are positive bias for the Be-doped sample (Fig. 1(a)) and negative bias for the Si-doped sample (Fig. 1(b)), in good agreement with the electrostatic attraction by the AFM tip of the corresponding carriers.

On the non-doped GaAs samples, by comparing the SSRM results with the calibration samples we measure a high residual donor doping of around $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Fig. 2(a)). On the p-type samples doped with diethylzinc (DEZ), the resistance signal of the SSRM increase and exceed to the resistance threshold ($10^{12.28781} \Omega$) of our SSRM module, indicating a strong compensation mechanism of the residual donor as shown in figure 2(b) and 2(c) for two different DEZ concentrations (DEZ = 30cc and DEZ = 50cc).

This study demonstrates the good control of doping profile measurement by SSRM on III-V compound semiconductors like GaAs despite their delicate surface properties.

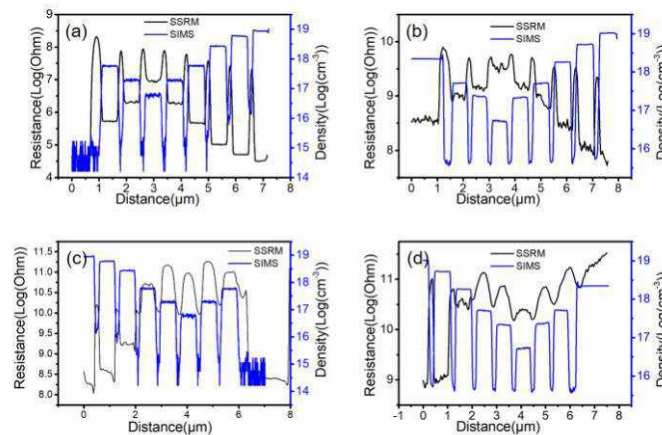


Figure 1 : SSRM signal with SIMS data of calibration samples : (a) Be-doped samples with positive bias ; (b) Si-doped samples with negative bias ; (c) Be-doped samples with negative bias ; (d) Si-doped samples with positive bias.

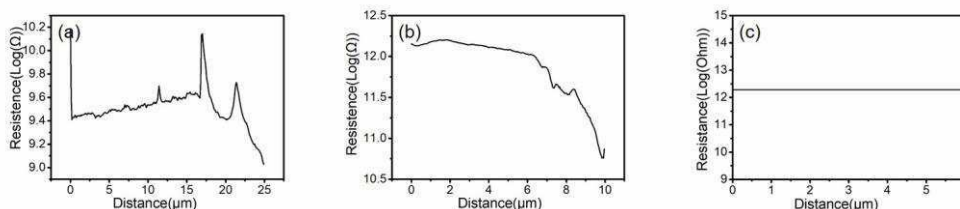


Figure 2 : Meaning SSRM signal of single-layer sample : (a) non-intentionally doped sample ; (b) DEZ = 30cc sample ; (c) DEZ = 50cc sample.

Références

- [1] De Wolf, P.; Geva, M.; Hantschel, T. *Applied physics letters* **1998**, 73, 2155.
- [2] Lu, R. P.; Kavanagh, K. L.; Dixon-Warren, S. J. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **2001**, 19, 1662.
- [3] Wang, L.; Chauveau, J. M.; Sallet, R. *Applied physics letters* **2016**, 108, 132103.



Louis THOMAS, Sylvie GODEY, Maxime BERTHE

Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), CNRS, Univ. Lille, 59652 Villeneuve d'Ascq, France.

Les modes électriques de l'AFM (*Conductive AFM* C-AFM, *Kelvin Probe Force Microscopy* KPFM, *Electrostatic Force Microscopy* EFM, ...) (Figure 1, a) rendent possible de cartographier les propriétés électriques à la surface d'un échantillon avec une résolution nanométrique (Figure 1, c), simultanément à sa topographie. Employés pour réaliser des mesures spectroscopiques (Figure 1, b), ils permettent d'adresser et de caractériser électriquement un – ou quelques – nano-objets.

Ces outils d'analyse sont déployés au Pôle Champ Proche de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, UMR 8520). La caractérisation avancée de matériaux innovants pour l'électronique est mise à la disposition des chercheurs de l'IEMN, et est ouverte aux collaborations académiques et industrielles dans le cadre du réseau Renatech.

Les moyens expérimentaux et les résultats obtenus par les équipes de l'IEMN [1 – 6] seront exposés. L'accent sera mis sur les mesures en conditions ambiantes, sur des nano-cristaux, des matériaux bruts, fonctionnalisés ou intégrés dans des dispositifs. Nos projets de développement seront également présentés : caractérisations électrochimiques, mesures sous atmosphère contrôlée en boîte à gants et couplages entre microscopes champ proche et systèmes optiques.

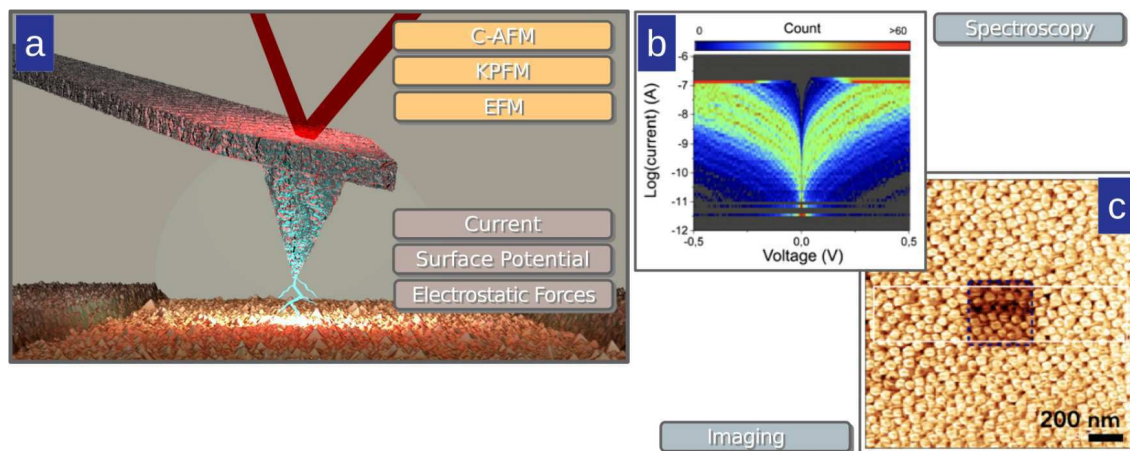


Figure 1 : a : Représentation schématique d'une caractérisation électrique par microscopie à sonde locale. b : Caractérisation par C-AFM d'un film mince de manganite de lanthane dopé au strontium par spectroscopie I-V. c : Par cartographie de courant. Adapté de [5].

Références

- [1] Kondratenko, K.; Guérin, D.; Wallart, X.; Lenfant, S.; Vuillaume D. *Nanoscale* **2022**, *14*, 6075
- [2] Huez, C.; Guérin, D.; Lenfant, S.; Volatron, F.; Calame, M.; Proust, A.; Vuillaume D. *Nanoscale* **2022**, *14*, 13790
- [3] Mélin, T.; Deresmes, D. *Journal of Applied Physics*, **2021**, *130*, 065103
- [4] Ferchichi, K.; Bourguiga, R.; Lmimouni, K.; Pecqueur, S. *Synthetic Metals*, **2020**, *262*, 116352.
- [5] Thomas, L.; Guérin, D.; Quinard, B.; Jacquet, E.; Mattana, R.; Seneor, P.; Vuillaume D.; Mélin, T.; Lenfant, S. *Nanoscale*, **2020**, *12*, 8268
- [6] Bonnet, R.; Lenfant, S.; Mazérat, S.; Mallah, T.; Vuillaume D. *Nanoscale*, **2020**, *12*, 20374

Nanoscale viscoelastic properties of acrylate copolymers as model systems for next-generation cosmetic bio-sourced materials

Thi Quynh Tran¹, Francesca Zuttion², Julien Portal², Véronique Valero², Philippe Leclère^{1*} and Gustavo S. Luengo^{2*}



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

²L'Oréal Research and Innovation, Aulnay-sous-Bois, France.

Looking for new eco-designed formulations, while preserving the correct performance is a vital objective in the cosmetic industry. For example, Silicon derivatives are currently used in cosmetics products because they are known to be good film-formers in skin care and make-up formulations. However, they can be harmful for the environment[1]. Acrylic polymers and their derivatives are also an important example because of the various physicochemical properties they provide they can be used as binder, emulsion stabilizer, absorbency, dispersant, and film-forming agents[2]–[4].

In particular acrylic polymers, when dried, form a transparent and pliable coating on skin (contributing to a smooth feel), that ensures adequate water-resistance and adhesion properties. In addition, films have good resistance to wear, deliver good color stability, excellent weathering and extended usage time in perspiration and sebum conditions.

Unfortunately, acrylic polymers lack sufficient biodegradability. To better search new alternatives, it is important to understand how the coating structure and properties of acrylic films contribute to its cosmetic performance. Structure that should be searched and replicated to obtain in future biodegradable substitutes with equal or improved effects.

The understanding of polymer structures and response to external agents allows us to enhance product performance and quality. This work aimed to investigate the arrangement of nanostructure in the different substrates from the laboratory to human conditions. In particular, the influence of thermal and moist factors was taken into account by studying the viscoelastic properties (E' , E'' and $\tan \delta$) of acrylate polymers at the nanoscale, using nanoDynamic Mechanical Analysis Atomic Force Microscopy (nDMA-AFM). Samples were deposited on ex-vivo stratum corneum, the outermost layer of the skin, and AFM mechanical analysis were performed at different temperatures and humidity, mimicking skin physiological conditions. Our results show that miscible capacity was enhanced in heated and moisten conditions, while a dramatic drop in stiffness was found.

Future polymer development will include eco-design at its core, with commitment in terms of naturalness, bio-sourcing and environmental impact. In this context, the proposed mechanical and structural AFM evaluation protocol will help the development of future acrylate alternatives.

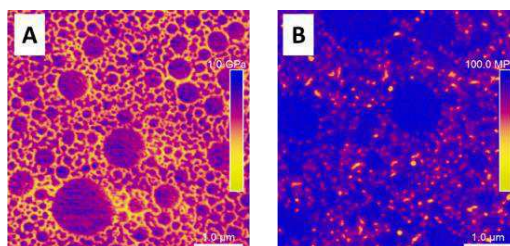


Figure 1. Modulus images of acrylate copolymers deposit on the stratum corneum then dried at room temperature for 3 days. A. Modulus image of acrylate copolymers at 20°C and 30% humidity. B. Modulus image of acrylate copolymers at 35°C and 80% humidity. Note that the scale ranges are 1 GPa and 100 MPa, respectively.

* Corresponding authors: gustavo.luengo@loreal.com and philippe.leclere@umons.ac.be

References:

- [1] A. Kostic and M. Pharm, 'Silicones in cosmetics and their impact on the environment', 2021.
- [2] T. Pirman, M. Ocepek, and B. Likozar, 'Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Styrene: Biobased Approaches, Mechanism, Kinetics, Secondary Reactions, and Modeling', *Ind Eng Chem Res*, vol. 60, no. 26, pp. 9347–9367, Jul. 2021.
- [3] J. D. Tong, P. Leclère, C. Doneux, J. L. Brédas, R. Lazzaroni, and R. Jérôme, 'Synthesis and bulk properties of poly(methyl methacrylate)-b-poly(isooctyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate)', *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 12, pp. 4617–4624, 2000.
- [4] Y. Peykova, O. v. Lebedeva, A. Diethert, P. Müller-Buschbaum, and N. Willenbacher, 'Adhesive properties of acrylate copolymers: Effect of the nature of the substrate and copolymer functionality', *Int J Adhes Adhes*, vol. 34, pp. 107–116, Apr. 2012.

Corrélation entre les propriétés mécaniques et le degré de réticulation des films minces fonctionnels

Aissam AIROUDJ¹, Florence BALLY - LE GALL¹, Vincent ROUCOULES¹

¹Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UHA, CNRS, Université de Strasbourg, UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France

Les revêtements polymères déposés par polymérisation plasma (PECVD) sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications tels que l'électronique, l'automobile, les dispositifs médicaux, etc. [1,2]. Ces polymères sont très différents des polymères conventionnels et constituent une nouvelle gamme de matériaux. Ils sont caractérisés par un degré de réticulation important et une organisation chimique aléatoire qui leur confèrent des propriétés fonctionnelles et nano/microstructurelles originales, une stabilité thermique et une bonne adhérence au substrat. Cependant, les propriétés mécaniques (module d'élasticité, résistance mécanique,...) de ces revêtements peuvent être des paramètres critiques limitant leur utilisation à plus grande échelle.

Dans la littérature, la plupart des travaux portant sur la compréhension du rôle des paramètres de dépôt (puissance de la décharge, pression au sein du réacteur, temps de traitement, débit gazeux, géométrie du réacteur, etc.) sur les propriétés des revêtements traitent essentiellement de la corrélation entre ces paramètres opératoires et les propriétés chimiques du polymère plasma, notamment le degré de rétention des groupements fonctionnels

L'objectif de ce travail est donc de synthétiser des polymères plasma dans des conditions opératoires différentes afin de corréler les propriétés mécaniques, et plus particulièrement le module d'élasticité, avec les propriétés physico-chimiques, notamment le degré de réticulation, des films obtenus. Dans le cadre de cette étude, des films minces de polymère plasma d'anhydride maléique (AM) ont été étudiés car ils présentent un intérêt particulier pour la fonctionnalisation de surface en raison de leurs groupes anhydrides réactifs, qui peuvent être utilisés pour des étapes de post-modification de la chimie de surface [3,4]. Cependant, des craquelures ont été observées dans les revêtements de poly(AM) déposés sur des élastomères en raison de la différence importante de module élastique entre le film mince et le substrat. Il est donc indispensable de maîtriser cette propriété mécanique pour assurer une bonne durabilité du traitement.

La composition chimique et le degré de rétention des fonctions anhydrides des films polymères ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge et XPS en fonction des paramètres de dépôt. Le degré de réticulation et le module d'élasticité ont quant à eux été déterminés par microscopie à force atomique (AFM) en utilisant le mode Tapping et le mode Peak-Force QNM, respectivement.

Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence des corrélations entre le degré de rétention des fonctions chimiques, le degré de réticulation du polymère et le module d'élasticité du revêtement et de maîtriser ainsi l'ensemble des propriétés du film mince fonctionnel en contrôlant les paramètres de dépôt de ce dernier.

Références

- [1] Biederman, H.; Osada, Y. Plasma Polymerization Processes, Vol. 3, *Academic Press*, Inc., Amsterdam **1992**.
- [2] d'Agostino, R. Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, *Academic Press*, San Diego, USA **1990**.
- [3] Siffer, F.; Ponche, A.; Fioux, P.; Schultz, J.; Roucoules, V. *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 539, 289.
- [4] Roucoules, V.; Siffer, F.; Ponche, A.; Egurrola, U.; Vallat, M. F. *J. Adhesion*, **2007**, 83, 875.

Pourquoi la maîtrise de la valeur de la tension est primordiale lors des mesures électriques en AFM ?

Rosine COQ GERMANICUS¹, Ulrike LÜDERS²

NORMANDIE UNIV, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, 14000 Caen, France

Doté de plusieurs modes électriques, le Microscope à Force Atomique (AFM) offre la possibilité d'accéder à de nombreuses propriétés électriques de la matière tout en bénéficiant de la résolution spatiale de l'AFM. En boucle fermée ou ouverte, pendant les mesures électriques une ou plusieurs tensions sont souvent appliquées au nano-contact constitué de la pointe en interaction avec la surface étudiée. La question abordée ici est : pourquoi la ou les valeurs des tensions sont primordiales lors des mesures électriques ? Pour y répondre, deux modes électriques sont considérés : le Scanning Capacitance Microscopy (SCM) [1] et le Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM) [2]. Mis en œuvre pour étudier des dispositifs microélectroniques en silicium fortement intégrés, un cas d'étude comprenant les couches du front-end et du back-end est considéré. La figure 1a, montre la topographie acquise sur la tranche du composant après la préparation de l'échantillon. L'impact de la variation des tensions est obtenu en mode Data-Cube [3], où à chaque pixel de mesure, la pointe reste en contact avec l'échantillon pour que le système acquière la variation de la mesure en fonction de la tension V_{DC} . Pour chaque mode, le nano-contact électrique est considéré et simulé pour révéler l'impact de la valeur de la tension. Pour le SCM, le contact de type nano-MIS [4] met en évidence la variation du V_{DC} en fonction du niveau de dopage du semi-conducteur et du type de dopage. Concernant le SSRM, le contact de type nano-Schottky est exploité avec un aspect nano-mécanique, par rapport à la compression du matériau sous la pointe lors de la mesure [5]. Une méthodologie de mesure et d'analyse des cartographies est ainsi présentée. Elle s'appuie sur la physique du semiconducteur à l'échelle nanoscopique aboutissant en une optimisation des paramètres de mesures par la méthode de type 5M de la métrologie. La figure 1 illustre le résultat pour un dispositif *Deep Trench Isolation* (DTI).

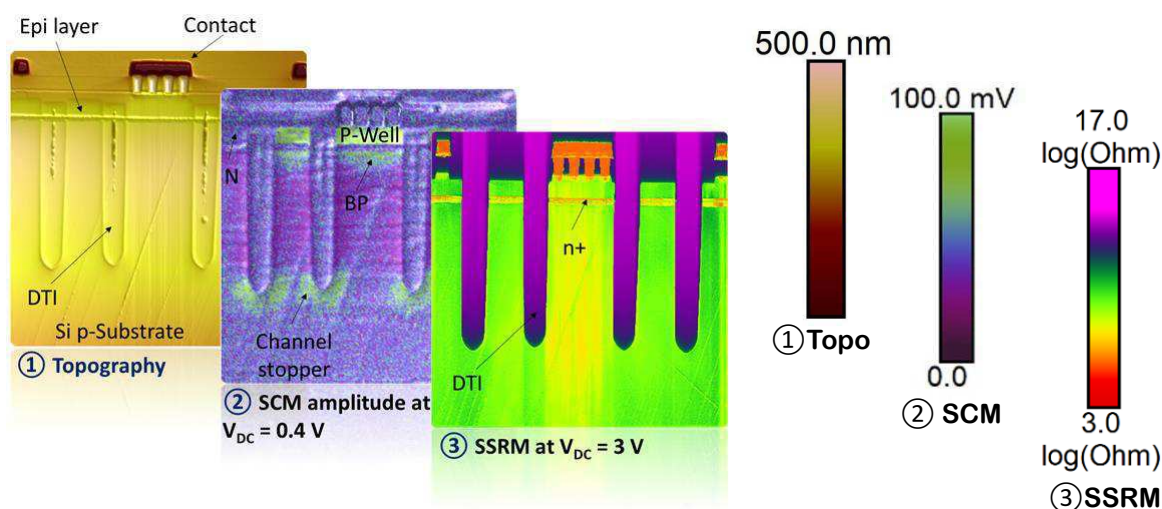


Figure 1 : Résultat de l'étude de la variation de la tension en SCM et SSRM. a) topographie $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$, l'échelle de hauteur de 500 nm, b) la cartographie SCM mettant en évidence les zones de dopage de type P et N et c) la mesure SSRM pour une tension de 3V montrant l'isolation complète des DTI et la conduction (donc faible résistance) du contact métallique (cette zone est sous forme de peigne ou encore comme la porte de Brandebourg à Berlin en rouge)

Références

- [1] W. Vandervorst et al., "Dopant, composition and carrier profiling for 3D structures," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 62, pp. 31–48, May 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2016.10.029.
- [2] R. C. Germanicus et al., "Dopant activity for highly in-situ doped polycrystalline silicon: hall, XRD, scanning capacitance microscopy (SCM) and scanning spreading resistance microscopy (SSRM)," *Nano Ex.*, vol. 2, no. 1, p. 010037, Mar. 2021, doi: 10.1088/2632-959X/abed3e.
- [3] De Wolf P., Huang Z., Pittenger B., Dujardin, A. Febvre, M. Mariolle, D. Chevalier, N Mueller, T. (2018). "Functional Imaging with Higher-Dimensional Electrical Data Sets". *Microscopy Today*, 26(6), 18-27. doi:10.1017/S1551929518001025
- [4] R. Coq Germanicus, U. Lüders, "De l'interaction pointe-matière à la nanocaractérisation électrique et mécanique par AFM." *Livre ISTE*, Février 2023, ISBN ebook : 9781915874023
- [3] R. Coq Germanicus et al., "On the effects of a pressure induced amorphous silicon layer on consecutive spreading resistance microscopy scans of doped silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 24, p. 244306, Jun. 2015, doi: 10.1063/1.4923052.

Etude par STM de la photocommutation réversible d'une couche moléculaire auto-assemblée de diarylethènes sur HOPG

Marion CRANNEY¹, François CALARD², Jean-Pierre MALVAL¹, Thibaut JARROSSON², Jean-Luc BUBENDORFF¹, François VONAU¹, Jean-Pierre LERE-PORTE², Françoise SEREIN-SPIRAU², Laurent SIMON¹

¹ Université de Haute-Alsace, CNRS, IS2M UMR 7361, Mulhouse, France

² ENSCM Montpellier, ICGM UMR 5253, Montpellier, France

Les dispositifs électroniques futurs seront principalement basés sur des assemblages supramoléculaires du fait de leurs nombreux atouts : faibles coûts, facilité d'obtention par rapport à certaines matières premières de plus en plus rares, flexibilité, miniaturisation possible jusqu'à l'échelle micrométrique voire moléculaire et poly-fonctionnalité intrinsèque. La lumière étant une voie d'adressage prometteuse [1], les molécules photochromes sont de plus en plus étudiées, et parmi celles-ci les diarylethènes sont particulièrement intéressantes du fait de leurs propriétés (stabilité thermique, résistance aux UV, réaction rapide à la lumière sous deux longueurs d'onde bien séparées) et de leurs nombreuses possibilités de fonctionnalisation par greffage de groupements latéraux. Ce sont des molécules qui permettent de manière réversible par irradiation lumineuse entre un état ouvert et un état fermé ayant des propriétés physico-chimiques très différentes (cf. Figure) [2]. L'obtention de couches 2D moléculaires photoactivables à partir de diarylethènes nécessite de résoudre trois problèmes épineux : tout d'abord, il faut trouver le meilleur groupement latéral permettant l'auto-organisation des deux isomères fermés et ouverts. Puis il faut trouver le meilleur design moléculaire permettant de réduire drastiquement la dégradation irréversible de la molécule sous irradiation UV. Enfin, il faut que la molécule soit capable d'isomériser réversiblement **dans** la couche auto-assemblée.

Nous collaborons avec l'équipe de F. Serein-Spirau (ICG, Montpellier) afin de trouver la meilleure candidate. La caractérisation des propriétés photophysiques en solution d'une nouvelle diarylethène (cf. Figure 1) a validé certaines des propriétés recherchées. Nous avons alors entrepris l'étude des propriétés d'une couche moléculaire auto-assemblée sur HOPG de cette molécule à l'aide d'un STM à l'interface liquide-solide. Nous avons montré que chaque isomère (forme fermée et forme antiparallèle-ouverte) est capable de former une couche moléculaire 2D photoactive auto-assemblée à la surface du HOPG, comme vu dans la figure, avec des organisations très différentes et sans dégradation aux UV. Lorsque l'on irradie in situ, il est possible de passer d'une couche auto-assemblée composée uniquement de molécules fermées à uniquement des molécules ouvertes, et vice-versa. Grâce à l'utilisation de lumière polarisée linéairement, nous sommes en mesure de prouver que cette isomérisation réversible a bien lieu dans la couche auto-assemblée et non dans la goutte liée à un processus d'adsorption-désorption. En effet, nous observons une isomérisation sélective des domaines de molécules fermées en fonction de la direction de polarisation de la lumière. Ceci avait déjà été montré dans le cas de cristaux 3D de diarylethènes, où il y avait isomérisation lorsque la direction de polarisation s'alignait avec le moment de transition électronique moléculaire [3]. Enfin, il est possible d'augmenter assez fortement la taille des domaines fermés auto-assemblés en faisant un cycle d'irradiation visible-UV, et ce sans avoir à faire de traitement thermique qui pourrait endommager la couche moléculaire.

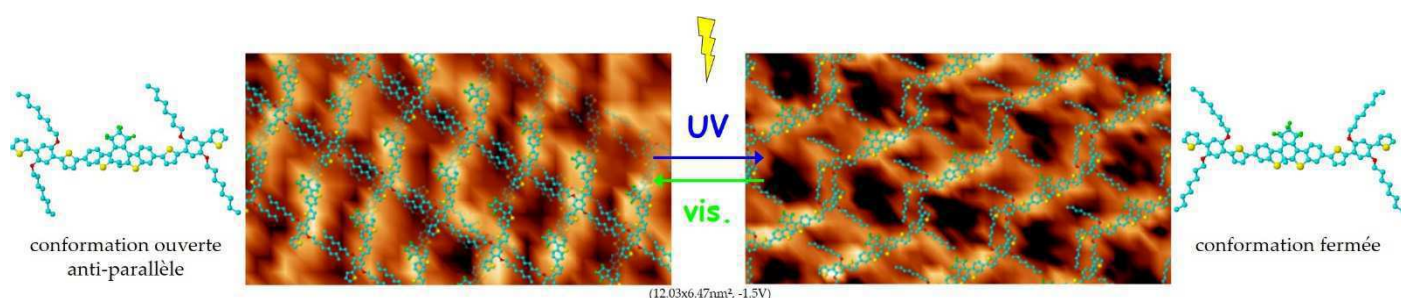


Figure 1 : Résultats sur l'auto-assemblage des diarylethènes BT-(TBT)₁ sur HOPG dissoutes dans du 1-phenyloctane. Les molécules sont capables d'isomériser réversiblement dans la couche auto-assemblée par irradiation lumineuse in situ.

Références

- [1] Zhang, X.; Hou, L.; Samori, P. *Nature Commun.* **2016**, 7, 11118 ; Zhang, J.; Tian, H. *Adv. Optical Mater.* **2018**, 6, 1701278.
- [2] Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174 ; Cheng, H.-B.; Zhang, S.; Bai, E.; Cao, X.; Wang, J.; Qi, J.; Liu, J.; Zhao, J.; Zhang, L.; Yoon, J. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2108289.
- [3] Higashiguchi, T.; Kitagawa, D.; Kobatake, S. *CrystEngComm* **2021**, 23, 5795 ; Kobatake, S.; Kuma, S.; Irie, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 945.

Fabrication of P(VDF₇₀-TrFE₃₀) spray-coated films: effects of film thickness and spin-crossover nanofillers on crystallinity and piezoelectric properties

K. Dalla Francesca,¹ A. Da Costa,¹ J.E. Angulo-Cervera,^{2,3} M. Piedrahita-Bello,^{2,3} B. Martin,^{2,4} E. Dantras,⁴ L. Nicu,³ T. Leichle,^{3,5} R. Desfeux,¹ L. Salmon,² G. Molnar,² A. Bousseksou,² **A. Ferri**¹

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

² LCC, CNRS & University of Toulouse, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

³ LAAS, CNRS & University of Toulouse, 7 Avenue du Colonel Roche, 31400 Toulouse, France

⁴ CIRIMAT, CNRS & University of Toulouse (UPS, INPT), 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

⁵ Georgia Tech-CNRS International Research Laboratory, School of Electrical and Computer Engineering, Atlantic Drive, Atlanta, GA, 30332, USA

Spray coating of the ferroelectric polymer P(VDF-TrFE) appears as an attractive approach for the fabrication of electromechanical transducers (Figure 1(a)). However, it is important to elucidate how the crystallinity and the associated piezoelectric properties depend on the coating thickness and additives.

To this aim, we have spray-coated various substrates both with pure and nanocomposite films of 70–30% copolymers in a broad thickness range (200 nm–30 μm). Using X-ray diffraction, Differential Scanning Calorimetry, Raman spectroscopy and Atomic Force Microscopy, we show that the obtained films are dense and homogeneous with ca. 50% crystallinity, which consists of a major polar phase, with slight alterations in the *sub*-micrometer thickness regime. Robust piezoelectricity and ferroelectricity are revealed at room temperature through both local hysteresis loops and lithography experiments using the Piezoresponse Force Microscopy technique (Figure 1(c)). After poling, the piezoelectric d_{33} coefficient displays values up to -19 and -11 pC.N⁻¹ for the pure copolymer and the composite, respectively. For a 33 vol% load of inorganic spin-crossover nanofillers (Figure 1(b)), the switching properties are substantially improved and a coercive voltage of <10 V is demonstrated for micrometric films [1].

Overall, this approach appears as a promising way for the *in-situ* integration of high quality piezopolymer films into complex transducer geometries for sensing, actuating and energy harvesting purposes.

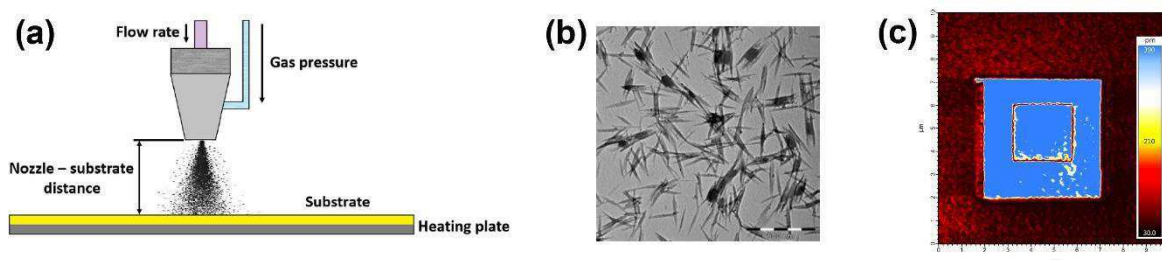


Figure 1: (a) Schematic of spray coating method, (b) representative TEM image of the SCO particle fillers, and (c) amplitude OP-PFM image recorded on P(VDF-TrFE)/SCO composite film.

Références

- [1] Angulo-Cervera J.E. *et al.*; *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, *10*, 8466

Optimisation du champ proche électromagnétique sur des surfaces métalliques désordonnées

Gauthier Roubaud¹, Sébastien Bidault¹, Sylvain Gigan², Samuel Gresillon¹

¹ Institut Langevin, ESPCI Paris, Université PSL et Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

² Laboratoire Kastler Brossel, ENS, CNRS, Sorbonne Université, PSL University, 24 rue Lhomond, 75005 Paris

Les objets métalliques comme les nano-antennes plasmoniques peuvent présenter des champs électromagnétiques locaux fortement exaltés qui ont été largement utilisés en spectroscopie de surface (Raman et fluorescence) et en biodétection. Cependant, les nanostructures déterministes n'offrent qu'un faible nombre de degrés de liberté pour contrôler optiquement le champ local. Par comparaison, les techniques de modification du front d'onde dans des milieux désordonnés offrent de nombreuses possibilités pour contrôler la focalisation de la lumière dans l'espace et le temps [1]. Nous avons souhaité associer ce contrôle de la lumière en champ lointain avec la localisation du champ sur des surfaces métalliques désordonnées proches du seuil de percolation. Ces dernières présentent à la fois des points chauds [2] et des modes plasmoniques délocalisés qui peuvent être contrôlés à l'aide d'un modulateur spatial de lumière [3].

Nous démontrons comment le contrôle de la phase d'un laser impulsif sur une surface d'or désordonnée permet d'optimiser la luminescence à deux photons à une position choisie [4] (voir Fig. 1-a).

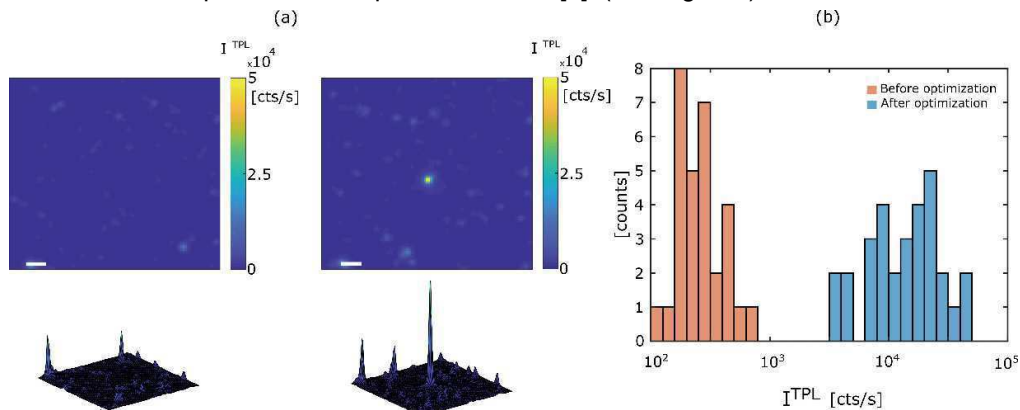


Figure 1 (a) Images de luminescence à deux photons de la surface d'or avant (à gauche) et après (à droite) le processus d'optimisation qui montre une augmentation du signal au centre de l'image après optimisation. (b) Distributions des signaux de luminescence à deux photons avant (points de données orange) et après optimisation (bleu) pour 30 expériences d'optimisation différentes.

La figure 1-b présente la distribution des signaux de luminescence à deux photons avant et après optimisation pour 30 réalisations différentes avec une amélioration typique de deux ordres de grandeur du signal mesuré. Ces résultats démontrent une forte amélioration de la luminescence non linéaire à n'importe quelle position choisie de l'échantillon, indiquant une optimisation du champ proche dans les surfaces plasmoniques désordonnées par la mise en forme du front d'onde en champ lointain [5,6].

Références

- [1] M. Mounaix, D. Andreoli, H. Defienne, G. Volpe, O. Katz, S. Grésillon, and S. Gigan, *Phys. Rev. Lett.* **2016** 116, 253901.
- [2] S. Grésillon L. Aigouy, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev, and V. M. Shalae, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 4520.
- [3] P. Bondareff, G. Volpe, S. Gigan and S. Gresillon, *ACS Photonics* **2015** 2, 1658.
- [4] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, and R. Quidant, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 116805.
- [5] G. Roubaud, P. Bondareff, G. Volpe, S. Gigan, S. Bidault and S. Gresillon, *Nanoletters* **2020**, 20, 2291.
- [6] G. Roubaud, S. Bidault, S. Gigan and S. Gresillon,, *ACS Photonics* **2021** 8, 1973.

Rewritable superlubricity on Nitrogen-doped graphene moiré superlattices

Shuyu Huang, **Antoine Hinaut**, Yiming Song, Sebastian Scherb, Paul Hiret, Gema Navarro, Laurent Marot, Thilo Glatzel, and Ernst Meyer

Département de Physique, Université de Bâle, Suisse,

Achieving superlubric state of graphene under extreme conditions remains rewarding yet particular challenging, as its outstanding lubricating properties are easily deteriorated by environmental chemical modification, e.g. fluorination, hydrogenation and nitrogen doping have been proved increase the surface friction of graphene remarkably.

Here, we compare in a single measurement, superlubric sliding properties of graphene and nitrogen-doped graphene. Nano-patterned nitrogen-doped graphene is obtained by evaporating self-assembled physisorbed C60 nano-island which are used as protecting mask during the post-synthesis nitrogen doping process [1]. The frictional contrast is shown, after the removal of the C60 islands, by means of atomic force microscopy under ultra-high vacuum with the same tip sliding over the nano-patterned graphene in a single measurement (figure 1a), where the region previously covered by C60 shows lower friction as the interfacial coupling is preserved (figure 1b).

Furthermore, the friction of nitrogen-doped graphene can be re-entered into an ultra-low friction state after running-in process, due to the recovery of moiré superlattices. Moiré induced by strong interfacial anchoring facilitates the removal of the out-of-plane deformation of graphene during sliding, which leads to reduction of friction. The interfacial coupling between graphene and substrate plays a crucial role in controlling the frictional properties of nitrogen-doped graphene. Our findings are expected to be extended to control nanoscale friction by tuning the interfacial atomic interaction between other two-dimensional materials and substrates.

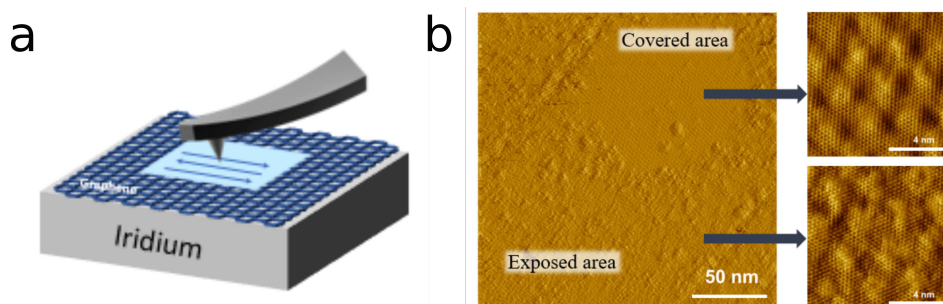


Figure 1 : a) Contact Friction AFM scheme for graphene on Iridium. b) horizontal deflection images in contact AFM on C60 covered and non-covered areas.

Références

- [1] Bouatou, M.; Chacon, C.; Lorentzen, et al. *Advanced Functional Materials* **2022**, 32, 2208048.

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

F. Piquemal¹, J. Hoffmann², K. Kaja¹, B. Gautier³, A. Hertwig⁴, N. Fabricius⁵

¹LNE, 29 Avenue Roger Hennequin, FR-78197, Trappes, France

²METAS, Lindenweg 50, CH-3084 Bern-Wabern, Switzerland

³INL - INSA, FR-69100 Villeurbanne, France

⁴BAM, Unter den Eichen 87, DE-12205 Berlin, Germany

⁵ISC GmbH, Verdistr. 15A, DE-30989 Gehrden, Germany

La mesure des propriétés électriques à l'échelle nanométrique permet d'évaluer les performances des nanomatériaux développés pour l'électronique grand public, les technologies quantiques innovantes et les applications IoT. Les résistances locales en courant continu et les impédances à haute fréquence (HF) font partie des propriétés les plus importantes à mesurer pour les dispositifs avancés. Actuellement, la microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) et la microscopie à balayage micro-ondes (SMM) sont les deux principales techniques utilisées pour la caractérisation de ces propriétés. Bien que puissantes, ces deux techniques souffrent d'inconvénients majeurs tels que leur coût, leur mise en œuvre compliquée et leur manque de traçabilité. Les mesures ne sont donc pas fiables.

ELENA est un projet européen d'une durée de trois ans qui a pour but d'améliorer la traçabilité de ces mesures, avec des incertitudes bien définies [1] et de rendre ces méthodes plus abordables en développant et en validant des instruments, des échantillons de référence, des sondes et des dispositifs rentables pour les mesures de courant (allant du DC au GHz), de résistance et d'impédance. Le projet vise des incertitudes de l'ordre de 10 % ou moins. Des méthodes d'étalonnage robustes (incluant la quantification des incertitudes liées à la conception de l'échantillon, aux interactions pointe-échantillon et à la mesure elle-même dans l'environnement du laboratoire), des modèles multi-physiques 3D fiables (fondés sur des approches analytiques et numériques), et des guides de bonnes pratiques utilisant des bilans d'incertitude simplifiés sous-tendent cet effort. Un aperçu des premiers résultats obtenus dans le cadre de ce projet sera présenté.

Références

- [1] Elena Project website: <http://projects.lne.eu/jrp-elena/>.

Novel AFM Imaging Modes for High-Speed Multiparametric Analysis of Single Molecules, Cells and Tissues

Florian KUMPF, Tanja NEUMANN, André KÖRNIG, Dimitar R. STAMOV, Heiko HASCHKE

JPK BioAFM, Bruker Nano Surfaces, Am Studio 2D, 12489 Berlin, Germany

Active forces in biological systems define the interactions between single molecules, growing cells and developing tissues. Atomic force microscopy (AFM) can be successfully applied for comprehensive nano-mechanical characterization of such samples under near physiological conditions [1]. Currently, the trend is to extend this by studying the mechanobiology of living cells while evaluating their structure and the interaction with their cell culture substrates [2,3]. It is interesting to understand how cell behavior is driven by the cytoskeletal dynamics and cell mechanics in typical cell culture scaffold scenarios.

We have recently developed a new AFM imaging mode called PeakForce-QI. It is based on a linear quantitative imaging (QI) movement for accurate force curve analysis with a fast PeakForce Tapping (PFT) feedback. This enables a high throughput mechanical (mapping) data acquisition at conventional imaging speeds which can be conveniently processed by means of our PeakForce QNM analysis pipeline. We will give application examples on how this can be used for analysis of samples ranging from single molecules to confluent living cells.

We will further demonstrate how high-speed AFM, with a temporal resolution on the second to millisecond scale, can be applied to resolve dynamic processes in biological systems. We will provide insight into the structural formation of collagen type I, emphasizing the intermediate steps in the process [4]. We will demonstrate how cell spreading and migration in living KPG-7 fibroblasts and CHO cells, can be associated with spatially resolved cytoskeletal reorganization events.

We will introduce the concept of automated large area multiparametric characterization of densely packed cell layers and highly corrugated tissue samples, where full automation, smart mechanical sample analysis, multiple scanner technology, and optical integration is critical for data throughput and reliable correlative microscopy. In the past, investigating large and rough samples such as tissues and hydrogels using AFM was challenging due to the limited z-axis of the AFM. Using osteoarthritic cartilage as an example, we will demonstrate how a newly developed stage enables multi-region AFM probing over a large, rough sample area while providing additional correlative optical data sets [5].

We will discuss how these developments, in combination with advanced optical microscopy techniques, can overcome the inherent drawbacks of traditional AFM systems for characterizing challenging biological samples.

Références

- [1] Amrein M.W.; Stamov, D., Atomic Force Microscopy in the Life Sciences in *Springer Handbook of Microscopy* **2019** (eds P.W. Hawkes and J.C.H. Spence), Springer International Publishing, 1469.
- [2] Elter, P.; Weihe, T.; Lange, R. et al., *Eur Biophys J* **2011**, *40*, 317.
- [3] Engler, A.J.; Sen, S.; Sweeney, H.L.; Discher, D.E., *Cell* **2006**, *126*, 677.
- [4] Stamov, D.R.; Stock, E.; Franz, C.M. et al., *Ultramicroscopy* **2015**, *149*, 86.
- [5] Tschaikowsky, M.; Neumann, T.; Brander, S. et al., *Acta Biomater* **2021**, *126*, 315.

Fonctionnalisation de pointe CO pour des mesures SPM basse température : retour d'expérience

Sylvain CLAIR, Laurent NONY, Christian LOPPACHER

Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP, UMR 7334, Marseille, France

Le processus de fonctionnalisation de pointe par une seule molécule de CO dans le but d'augmenter la résolution spatiale a été décrit dès 1997 par L. Bartels *et al.* dans le cas de mesures STM à basse température sur Cu(111) [1]. La méthode a ensuite été adaptée avec succès en AFM non-contact en 2009 avec des capteurs qPlus [2] par L. Gross *et al.*, qui ont alors prouvé qu'un contraste intra-moléculaire pouvait être obtenu sur un système pentacène / Cu(111) [3]. Depuis, une douzaine de groupes de recherche dans le monde seulement ont prouvé qu'ils maîtrisaient la technique. De plus, la « recette » expérimentale permettant une correcte fonctionnalisation est rarement discutée dans les publications.

Nous présentons ici un ensemble d'études systématiques de fonctionnalisation de pointe CO réalisées avec un qPlus présentant une pointe en tungstène sur Cu(111) à la température de 9K. Les expériences ont été réalisées avec un microscope SPM basse température en circuit fermé pendant plusieurs mois afin de disposer *in fine* d'un ensemble statistique de données significatif.

Plusieurs approches de "pick up/release" d'une molécule de CO ont été testées et sont discutées. Afin de valider chacune d'elle et de tester la robustesse de la pointe ainsi fonctionnalisée sous stress mécanique et/ou électrique, plusieurs cartes de spectroscopie de force 4D (i.e. x, y, z et bias V_b) ont été réalisées soit sur une molécule de CO individuelle, soit sur des défauts atomiques adsorbés en surface, que seul ce type de pointe permet de discriminer (fig.1).

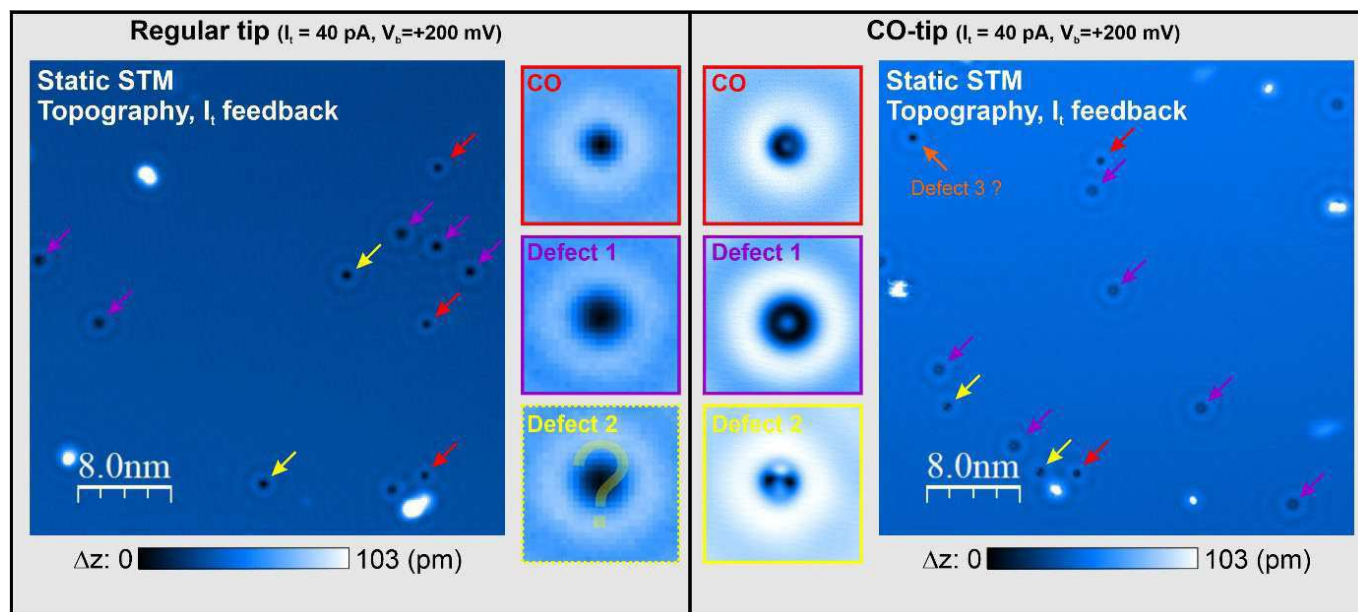


Figure 1 : Plusieurs types de défauts atomiques sur Cu(111) observés en STM à 9K avec une pointe standard (gauche) et une pointe fonctionnalisée CO (droite).

Références

- [1] L. Bartels, G. Meyer and K.-H. Rieder, « Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast », *Applied Phys. Lett.*, **71**(2), 213 (1997)
- [2] F. Giessibl, "Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1470 (2000)
- [3] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth and G. Meyer "The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy", *Science* **325**(5944), 1110 (2009)

Détermination précise de la rigidité et de la résistance du graphène via la déflexion de membrane par AFM

Farzaneh BAHRAMI¹, Mohammad W. MALIK², Frederik VAN LOOCK¹,
Jean-Pierre RASKIN², Thomas PARDOEN¹ et **Bernard NYSTEN**³

¹ Institut IMMC, Université catholique de Louvain (UCLouvain), place Sainte Barbe 2/L5.02.02

² Institut ICTEAM, Université catholique de Louvain (UCLouvain), place du Levant 3/L5.03.02,

³ Institut IMCN, Université catholique de Louvain (UCLouvain), Croix du Sud 1/L7.04.02,

1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

Le module d'Young et la résistance à la rupture du graphène mono- et bi-couche synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ont été déterminées à l'aide d'expériences de déflexion de la membrane basées sur la microscopie à force atomique.

Les erreurs et incertitudes résultant de l'étalonnage de l'instrument et des conditions expérimentales telles que l'usure de la pointe, la position de chargement et la préparation de l'échantillon ont été étudiées afin d'estimer la précision de la méthode. L'estimation théorique de l'erreur sur le module d'Young liée à l'étalonnage de l'instrument est d'environ 16 % et est plus importante que l'erreur expérimentale sur le module extrait qui est au mieux de 5,4 %. Des simulations par éléments finis ont été réalisées pour déterminer les effets de la forme de la membrane et de la position de chargement sur l'extraction du module de Young. Un chargement décentré entraîne une surestimation du module d'Young tandis que la déviation de la forme circulaire entraîne une sous-estimation de la rigidité. Les résultats simulés ont été comparés aux expériences.

En tenant compte de toutes ces incertitudes, le module de Young et la résistance à la rupture du graphène monocouche obtenu par CVD sont égales à $0,88 \pm 0,05$ TPa et 134 ± 12 GPa, respectivement. Pour le graphène bi-couche obtenu par CVD, les valeurs moyennes du module de Young et de la résistance à la rupture sont égales à $0,70 \pm 0,08$ TPa et 95 ± 11 GPa, respectivement.

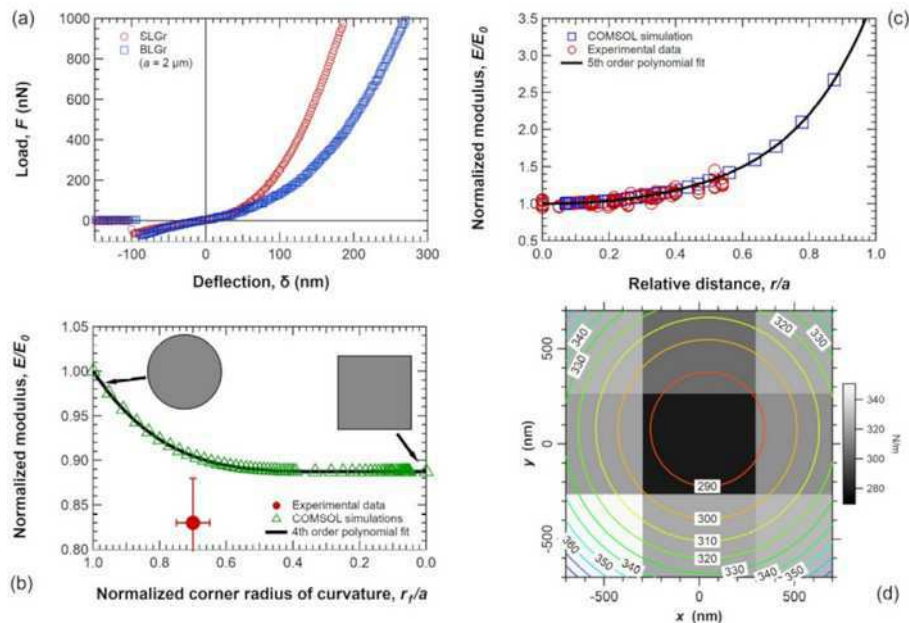


Figure 1 : (a) Courbes de décharge mesurées sur des membranes de graphène mono- et bi-couche de $2 \mu\text{m}$ de rayon avec une charge maximale de 1000 nN. (b) Simulations COMSOL de l'effet de la non-circularité des membranes sur la rigidité obtenue par AFM. (c) Simulations COMSOL et mesures expérimentales de l'évolution de la rigidité déterminée par AFM en fonction de la position du point de chargement relative au centre de la membrane. (d) Mesures AFM de la rigidité en 3×3 points proches du centre d'une membrane de graphène et ajustement avec le polynôme d'ordre 5 (voir (c)) afin d'obtenir la rigidité réelle.

Effets du confinement, des interfaces et du vieillissement sur les propriétés mécaniques de la matrice polymère dans les matériaux composites

Sarah GAYOT¹, Nathan KLAUZER¹, Christian BAILLY², Thomas PARDOEN¹,
Pierre GÉRARD³, **Bernard NYSTEN**²

¹ Institut IMMC (IMAP)

² Institut IMCN (BSMA)

Université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

³ Groupement de Recherche de Lacq, Arkema, 64170 Lacq, France

Les approches de modélisation mécanique multi-échelle visent à prédire les propriétés des composites depuis le niveau fibre/matrice jusqu'à l'échelle du composant. Les modèles existants ont une capacité prédictive limitée par le manque de données expérimentales fiables et la compréhension incomplète des propriétés mécaniques locales de la matrice polymère, aux interfaces fibres/matrices et dans les volumes confinés entre fibres ou entre faisceaux de fibres [1].

En vue de combler ce manque de données, l'analyse micromécanique d'une résine thermoplastique méthacrylique est réalisée par nanoindentation et AFM, comme illustré par la Figure 1. Les propriétés mécaniques- module d'indentation et dureté - de la résine pure sont comparées à celles des poches matricielles inter et intra-faisceau d'un composite renforcé de fibres de verre fabriqué avec la même résine, ainsi qu'aux interfaces fibres/matrices. L'influence de la contrainte des fibres sur le module et la dureté obtenus est vérifiée à l'aide de simulations par éléments finis des expériences de nanoindentation et d'AFM. L'influence du vieillissement physique sur les propriétés du polymère est également évaluée : des mesures sont effectuées immédiatement après le rajeunissement thermique de la résine pure et du composite, et répétées après 3, 5 et 17 mois de vieillissement physique "naturel" (c'est-à-dire vieillissement dans des conditions ambiantes). Les résultats obtenus avec les deux techniques sont comparés et reliés à la différence de volume de matériau déformé dans les deux techniques, c'est-à-dire des dizaines de nm³ en AFM et quelques μm³ en nanoindentation.

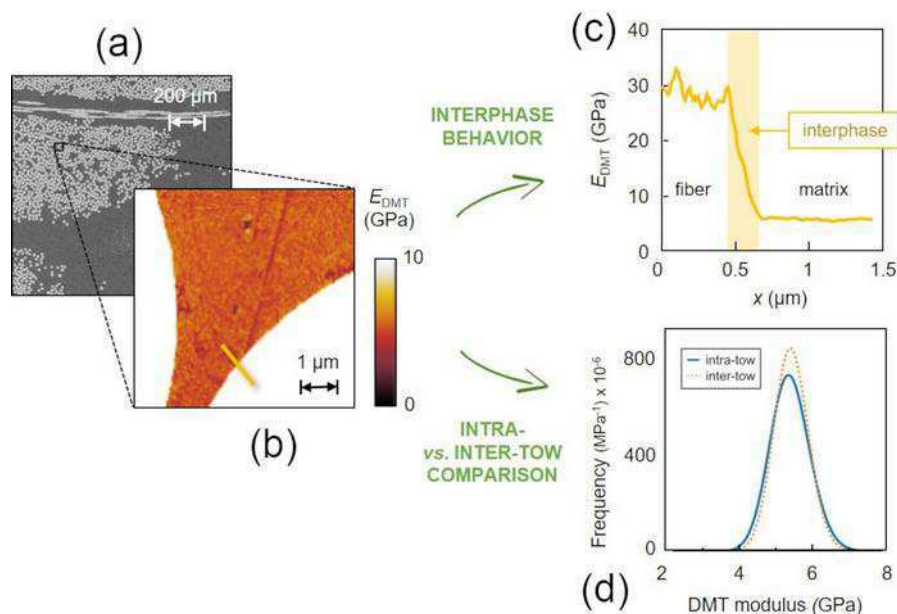


Figure 1 : Principe de l'étude micromécanique par AFM : (a) image en microscopie optique d'une coupe transverse dans le composite PMMA/FV montrant les faisceaux de fibres, (b) image AFM du module DMT acquise dans un espace inter-fibre, (c) profil du module DMT mesuré à une interface fibre/matrice, (d) histogrammes de fréquence obtenus à partir d'ensemble d'image AFM acquises dans les espaces inter-fibre et inter-faisceau.

Références

[1] Pardoën T.; Klavzer N.; Gayot S.; Van Loock F.; Chevalier J.; Morelle X. et al. *Comptes Rendus de Physique* **2021**, 22, 331

Vers le développement de systèmes auto-assemblés à polarisation modulable pour la détection contrôlée de biomarqueurs

Junlong WANG¹, Virginie GADENNE¹, Jean-Manuel RAIMUNDO², Lionel PATRONE¹

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

²CINaM UMR CNRS 7325, Aix-Marseille Université, 13288 Marseille cedex 09, France

La détection spécifique d'anticorps au sein de biocapteurs basés sur les interactions liantes anticorps/antigènes fait l'objet de nombreux travaux [1-3]. Parmi les différentes approches, il a été notamment proposé un système fonctionnel ON/OFF prometteur basé sur la modification réversible de la conformation d'un oligopeptide chargé par l'application d'un potentiel électrique en surface permettant ainsi de contrôler l'activité de l'antigène [4]. En revanche, le déclenchement de la détection à un temps donné, et le contrôle à la demande de la nature du biomarqueur à identifier restent problématiques. En effet, ce système ne peut répondre qu'à un seul stimulus électrique limitant ainsi son utilisation à un seul couple anticorps/antigène. Afin de surmonter ce verrou scientifique, on propose dans cette étude de développer un système permettant la détection de l'interaction liante de plusieurs couples anticorps/antigène. Pour ce faire, on envisage une approche originale qui repose sur l'utilisation de molécules « push-pull » afin de contrôler le potentiel permettant de commuter la conformation de l'oligopeptide entre l'état OFF (interaction anticorps-antigène non permise) et l'état ON (interaction permise). Les molécules push-pull sont composées d'un groupement attracteur et d'un groupement donneur d'électrons séparés par un pont π -conjugué. Cette structure particulière leur confère un dipôle électrique modulable en fonction de la nature des groupements donneurs et attracteurs, et du pont π -conjugué. L'idée est d'insérer des chromophores push-pull présentant des polarisabilités - et donc des valeurs de potentiels électriques - différentes entre la surface et l'oligopeptide supportant un antigène donné, et d'insérer ce système actif au sein d'une matrice moléculaire inerte composée de polyéthylène glycol (PEG). Pour cela, des chromophores push-pull originaux non chargés comportant une fonction d'accroche thiol ont été spécifiquement synthétisés. En parallèle, on a commencé à étudier la formation des monocouches auto-assemblées sur surface d'or des différents composés s'agissant d'un PEG terminé thiol (mPEG12-SH), de l'acide 12-mercaptododécanoïque, et de leur mélange pour obtenir des domaines isolés dans une matrice de PEG sur lesquels pourront être greffés les polymères chargés actifs. Dans une deuxième étape, l'acide 12-mercaptododécanoïque sera remplacé par les chromophores push-pull. On présentera ici les premiers résultats de greffage des différents composés et les analyses morphologiques par les techniques de microscopie à sonde locale AFM et STM.

Références

- [1] Casalini, S.; Dumitritu, A.C.; Leonardi, F.; *et al.*, *ACS Nano* **2015**, 9, 5051.
- [2] Marquette, C. A.; Blum, L.J. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, 21, 1424.
- [3] Wen, W.; Yan, X.; Zhu, C. *et al.*, *Anal.Chem.* **2017**, 89, 138.
- [4] Santos Gomes, B.; Cantini, E.; Tommasone, S.; *et al.*, *ACS Appl.Bio.Mater.*, **2018**, 1, 738.

Approche multi-échelle du devenir des fils d'argent durant le recyclage du papier électronique

Bahareh Zareeipolgardani¹, Agnès Piednoir², Blandine Joyard-Pitiot³, Gaël Després³, Laurent Charlet¹, Jean Colombani²

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

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

³ArjoWiggins, 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]. Ce support offre des avantages importants : il est peu coûteux, se décompose aisément 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 du papier électronique sont constitués de nanofibres de cellulose dérivées du bois et les circuits électroniques sont réalisés avec des encres faites de nanofils d'argent dispersés dans des nanofibrilles de cellulose. 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. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur l'évaluation du devenir de l'argent lors d'un recyclage à l'échelle pilote de ce papier imprimé électronique. Nous montrons que les effluents rejetés sont majoritairement exempts d'argent, qui est retenu dans la pâte conservée pour le recyclage.

Nous avons caractérisé, à l'air, les interactions entre ces nanomatériaux d'argent et les nanofibres de cellulose grâce à la microscopie à force atomique [2]. 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.

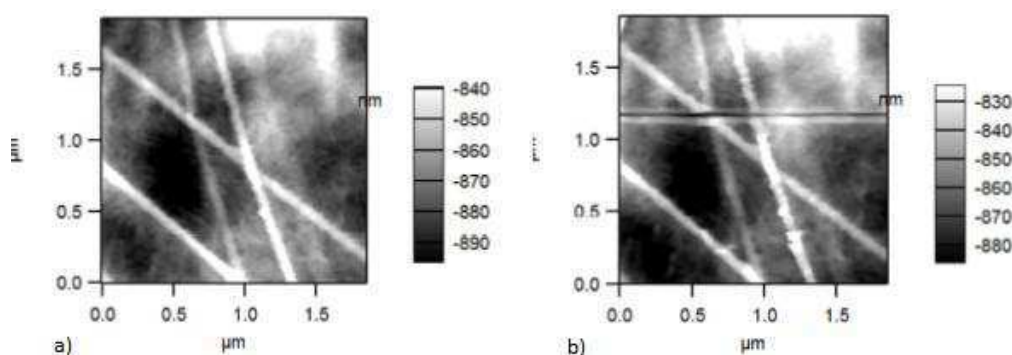


Figure 1 : fibres d'argent avant (a) et après (b) balayage sur la même ligne pour casser, avec la pointe, les fils d'argent si la force normale appliquée est supérieure à un seuil dépendant du substrat et de la nature de l'encapsulation.

Nos mesures des effluents ont montré que l'argent contenu dans le papier imprimé électronique après une procédure de recyclage standard (pulpage puis tamisage ou désencrage) reste principalement piégé dans la pâte de papier recyclé et est presque absent de l'effluent éventuellement rejeté dans l'environnement, preuve d'un lien fort entre la cellulose et l'argent. Nos mesures par microscopie à force atomique conduisent à une interprétation à la fois qualitative et quantitative de la robustesse de la liaison argent-cellulose. D'une part, les nanofils d'argent sont pour la plupart encastrés dans des pelotes de nanofibrilles de cellulose qui les gardent emprisonnés. D'autre part, la contrainte nécessaire pour détacher un nanofil d'argent du substrat est de l'ordre du GPa, supérieure à sa résistance à la traction, garantissant son lien avec les nanofibrilles de cellulose.

Références

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

[2] Zareeipolgardani B. et al., *Composite Interfaces* **2022**

Etude multi-échelle de la permittivité diélectrique de couches minces diélectriques : application aux nanocomposites silice / nanoparticules d'argent élaborés par plasma

Christina VILLENEUVE-FAURE, Kremena MAKASHEVA, Charles RIGOU DY, Laurent BOUDOU and Gilbert TEYSSÉDRE

LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie) ; Université de Toulouse; CNRS, UPS, INPT, Toulouse

Les couches minces diélectriques nanocomposites apparaissent prometteuses pour améliorer les performances et la fiabilité des micro- et nano- systèmes. En effet, la nature des nanoparticules (métalliques, semiconductrices ou diélectriques), leur concentration ainsi que les paramètres d'élaboration permettent d'obtenir des propriétés diélectriques accordables. En particulier les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont d'un grand intérêt pour leur multifonctionnalité allant des applications biocides aux mémoires et au stockage de l'énergie [1-2]. Pour optimiser les performances, il est nécessaire de caractériser les propriétés électriques, et leur évolution sous contrainte électrique, aussi bien à l'échelle macrométrique que nanométrique. Concernant l'échelle nanométrique les techniques dérivées de la microscopie à force atomique (AFM) sont particulièrement adaptées. Elles permettent par exemple de caractériser les courants de fuite dans les oxydes de grilles (Conductive AFM, C-AFM), l'état de charge aux interfaces oxyde/semiconducteur dans les composants MOS (Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM) ou bien la permittivité diélectrique dans les micro/nanocomposites (Electrostatic Force Microscopy, EFM) [2-4].

Dans cette étude, nous caractériserons la permittivité diélectrique d'une couche mince nanocomposite, élaborée par procédé plasma et composée d'une matrice en silice et d'un plan de AgNPs situé à différentes distances de la surface (Figure 1.a) [2, 5]. L'objectif est d'étudier et de comprendre l'influence de la position du plan d'AgNPs sur la permittivité diélectrique de l'ensemble. Pour cela, la permittivité diélectrique sera mesurée à l'échelle macroscopique par spectroscopie diélectrique et à l'échelle nanométrique par EFM [4-5]. La cartographie de permittivité obtenue par EFM montre une augmentation de la permittivité, par rapport à celle de la silice, entre les AgNPs alors qu'une diminution est observée au-dessus de ces dernières (Figures 1.b et 1.c). Ce phénomène est d'autant plus marqué que le plan d'AgNPs est proche de la surface (Figure 1.d). Cette évolution est dû à un phénomène d'écrantage induit par les AgNPs qui a été démontré par une modélisation électrostatique du champ électrique par éléments finis. Ce phénomène induit une augmentation de la permittivité, par rapport à la silice, pour un plan de AgNPs situé à moins de 20nm de la surface.

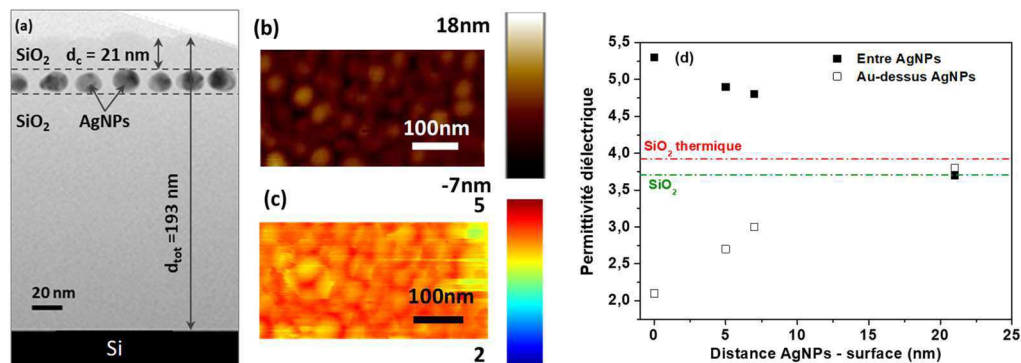


Figure 1 : (a) Image TEM en vue sur la tranche de la structure présentant un plan de AgNPs enfouis dans une matrice de SiO₂. Image EFM (b) de topographie et (c) de permittivité diélectrique pour un plan de AgNPs situé à 7 nm de la surface. (d) Evolution de la permittivité en fonction de la position du plan de AgNPs. Les lignes en pointillés montrent les résultats obtenus par spectroscopie diélectrique pour une couche de silice thermique et une couche de silice élaborée par plasma.

Références

- [1] Rai M., Yadav A. and Gade A., *Biotechnol. Adv.* **2009**, 27, 76
- [2] Makasheva K., Villeneuve-Faure C., Bonafos C., Laurent C., Pugliara A., Despax B., Boudou L. and Teyssedre G., *IEEE Transaction on Nanotechnology* **2016**, 15, 6.
- [3] Celano U. *Electrical Atomic Force Microscopy for Naeoelectronics*, **2019**, Springer Nature Switzerland.
- [4] Riedel C., Arinero R., Tordjeman P., Ramonda M., Lévêque G., Schwartz G.A., de Oteyza D.G., Alegria A. and Colmenero J., *J. Appl. Phys.*, **2009**, 106, 024315.
- [5] Villeneuve-Faure C., Makasheva K., Djaou C., Boudou L., Teyssedre G., *Proceeding of the IEEE 13th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC)*, **2018**, 409.

Remerciements

Ce travail a été soutenu par la Région Midi-Pyrénées, contrat n° 10051265 et par le programme IDEX Actions Thématiques Stratégiques – ATS 2015 de l'Université de Toulouse, projet SEPHIR (2016-066-CIF-D-DRVD).

Combining FluidFM with confocal reference-free TFM and FLIM

Tomaso Zambelli, Xinyu Zhang, Elaheh Eelanjegh Zare

Laboratory of Biosensors and Bioelectronics, Institute for Biomedical Engineering, ETH Zürich, Gloriastrasse 35, 8092 Zürich, Switzerland

e-mail: ztomaso@ethz.ch

FluidFM combines a hollow microchannel cantilever with conventional AFM and has proven to be a promising tool in biological applications, especially in cell mechanics. [1] FluidFM and Atomic Force Microscopy (AFM) provide abundant force sensitivity in the perpendicular direction but lack information in the x-y lateral direction. Confocal reference-free traction force microscopy (cTFM) is a powerful tool for the quantification of cellular forces and allows the continuous high-resolution recording of force field without the need of a reference image. [2] By combining these two methods for the first time, a full time-resolved volumetric force detection (4D) is feasible, more specifically contractile force detection by cTFM and z interaction force detection by FluidFM. This opens opportunities in answering biological questions relative to cell mechanics with unprecedented spatial and temporal resolution. How cells interact with their surrounding is an essential topic because the mechanical machinery and cell signaling are fundamental to complex biological processes such as tissue development and crucial to biomaterials design and study of pathology. The generation of cellular forces is mainly based on the actomyosin apparatus and their transmission to the substrates is through integrin-based adhesions. [3] Although FluidFM is proficient in measuring the local elasticity and adhesion strength quantitatively, the broader microscopic traction force information at the basal side, where interaction with the substrate is established, is not available. In this frame, cTFM measuring the traction forces generated by cells provides an additional, all-round perspective. By combining the main features of these two techniques, it is possible to decouple the cell adhesion and contractility during active manipulation of individual cells. To obtain quantitatively the adhesion force of single cells, an individual cell will be pulled from the substrate until detachment. This measurement is commonly referred as Single Cell Force Spectroscopy (SCFS). [4] However, the basal contractile forces during SCFS measurements have not yet been investigated. The simultaneous recording of forces transmitted to the substrate (in and out of plane) could potentially provide more information in how adhesion forces and actomyosin contractility are working together. Furthermore, we are able to indent the cells with the FluidFM probe to investigate the mechanical impedance of single cells. By comparing the impedance difference between control cells and drug treated cells we could infer the role of actin-myosin while applying controlled force.

On the other side, fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM, [5, 6]) is advantageous for probing molecular environments using fluorophores reporting membrane tension changes through their fluorescence lifetime changes. FluidFM enables to manipulate intact cells with simultaneous screening of molecular responses. FluidFM micro-manipulation of single cells includes but not limited to quantitative injection of impermeable molecules and extraction of biomarkers, transcriptomes, and other biomolecules into and from cytosol (or nucleus) of living cells. This provides noticeable evidence on the single cell dynamics and therefore numerous biological processes in a spatially defined fashion.

References

- [1] A Meister et al, Nano Lett 9:2501 (2009)
- [2] M Bergert et al, Nat Commun 7:12814 (2016)
- [3] MF Fournier et al, J Cell Biol 188:287 (2010)
- [4] AV Taubenberger et al, Tissue Eng Part B Rev 20:40 (2014)
- [5] JR Lakowicz et al, Rev Sci Instr 62:1727 (1991)
- [6] A Colom et al, Nat Chem 10:1118 (2018)

Liste des participants

AIROUDJ	Aissam	aissam.airoudj@uha.fr	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse
ALHADA LAHBABI	Kevin	kevin.alhada-lahbabi@insa-lyon.fr	Institut des Nanotechnologies de Lyon, Lyon
AOUDJIT	Thinhinane	thinhinane.aoudjit@utt.fr	Laboratoire Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies, Troyes
ARYA	Anmol	anmol.arya@physik.uni-freiburg.de	Physikalisches Institut, Freiburg (D)
AXT	Amélie	axt@nanosurf.com	Nanosurf
BEAUMALE	Jerome	jerome.beaumale@gmail.com	BRUKER
BETTAC	Andreas	andreas.bettac@scientaomicron.com	Scienta Omicron
BOURRELLIER	Romain	rbourrellier@parksystems.com	Park Systems France
BOUVIER	Sacha	sacha.bouvier@univ-lyon1.fr	Institut Lumière Matière, Villeurbanne
BOUZEHOUE	Karim	karim.bouzehouane@cnsr-thales.fr	UMPhy/THALES, Palaiseau
CALUPITAN	Jan Patrick	japhet.dc@gmail.com	Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Paris
CARLIER	Thomas	thomas.carlier@bruker.com	BRUKER
CERON	Gilles	g.ceron@fr.photonis.com	Photonis
CHAIGNEAU	Marc	marc.chaigneau@horiba.com	Horiba
CHRETIEN	Pascal	pascal.chretien@centralesupelec.fr	Laboratoire de Génie Electrique de Paris, Gif-sur-Yvette
COGNARD	Mathieu	mcognard@digitalsurf.com	DIGITAL SURF
COQ GERMANICUS	Rosine	rosine.germanicus@unicaen.fr	Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, Caen
COSAS FERNANDE	João Paulo	joao.cosas@cervam.cnr.fr	Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Grenoble
CRANNEY	Marion	marion.cranney@uhs.ac.be	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse
DE LEUZE	Oriane	oriane.deleuze@uclouvain.be	Institut Matière Condensée et Nanosciences, Louvain-La-Neuve (B)
DE MUJLDER	Thomas	thomas.demuijlder@umons.ac.be	Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie, Mons (B)
DEBONTRIDDER	François	debontridder@insp.jussieu.fr	Institut des Nanosciences de Paris, Paris
DECOMBE	Renaud	renaud.decombe@horiba.com	Horiba
DELORME	Nicolas	nicolas.delorme@univ-lemans.fr	Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Le Mans
DREWEK	Isalyne	isalyne.drewek@umons.ac.be	Laboratoire de RMN et d'Imagerie Moléculaire, Mons (B)
DROUET	Michel	michel.drouet@univ-poitiers.fr	Institut Pprime, Poitiers
EL RAMI	Marie	marie.el-rami@ensicaen.fr	Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, Caen
FEBVRE	Mickael	mickael.febvre@bruker.com	BRUKER
FERRI	Anthony	anthony.ferri@univ-artois.fr	Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Villeneuve d'Ascq
FÉTIDA	Alex	alex.fetida@ipcms.unistra.fr	Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg
FORNOS	Camille	camille.fornos@polytechnique.edu	Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Palaiseau
FROISSART	Sandrine	sandrine.froissart@ensicaen.fr	Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, Caen
GAVEAU	Arthur	agaveau@a5-science.com	A5 Science
GEAGEA	Elie	elie.geagea@im2np.fr	Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, Marseille
GILLMANN	Gilbert	sales@nanoandmore.fr	NanoAndMore
GONGI	Wejdene	gongi.wejden@gmail.com	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse
GONZALEZ	Nicolas	ngonzalez@digitalsurf.fr	DIGITAL SURF
GONZÁLEZ CASAL	Sergio	sergiogc956@gmail.com	Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Villeneuve d'Ascq
GRESILLON	Samuel	samuel.gresillon@espci.fr	Institut Langevin, Paris
HACKENS	Benoît	benoit.hackens@uclouvain.be	Institut Matière Condensée et Nanosciences, Louvain-La-Neuve (B)
HAMADEH	Ali	ali.hamadeh@femto-st.fr	Institut FEMTO-ST, Besançon
HANKACHE	Melissa	melissa.hankache@im2np.fr	Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, Marseille
HENNING	Xavier	xavier.henning@ipcms.unistra.fr	Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg
HINAUT	Antoine	antoine.hinaut@unibas.ch	Nanolino Lab, Basel (S)
HOFF	Brice	Brice.hoff@specs.com	SPECS Surface Nano Analysis
HOUSSAT	Mohammed	mohammed.houssat@gmail.com	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Aubière
HOUZÉ	Frédéric	frederic.houze@gpeps.centralesupelec.fr	Laboratoire de Génie Electrique de Paris, Gif-sur-Yvette
JALABERT	Thomas	thomas.jalabert@gmail.com	IMEP-LAHC, Grenoble
JEANNOUTOT	Judicaël	judicael.jeannoutot@femto-st.fr	Institut FEMTO-ST, Besançon
KAISER	Katharina	katharina.kaiser@ipcms.unistra.fr	Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg
KAJA	Khaled	khaled.kaja@lne.fr	Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, Paris
KARAKACHIAN	Hrag	hrag.karakachian@scientaomicron.com	Scienta Omicron
KLEIN	Hubert	hubert.klein@univ-amu.fr	Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, Marseille
KOLLIN	Adam	kollin@rhk-tech.com	SCHAEFER TECHNIQUES
KUMPF	Florian	florian.kumpfe@bruker.com	BRUKER
LACHAZE	Véronique	vachaze@a5-science.com	A5 Science
LE MOAL	Eric	eric.le-moal@universite-paris-saclay.fr	Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Orsay
LEBOUVIER	Edouard	edouard@vmicro.fr	Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Villeneuve d'Ascq
LECLERE	Philippe	philippe.leclere@umons.ac.be	Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie, Mons (B)
LEFEVRE	Matthew	mlefevre@parksystems.com	Park Systems France
LENFANT	Stéphane	stephane.lenfant@univ-lille.fr	Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Villeneuve d'Ascq
LEONI	Thomas	thomas.leoni@univ-amu.fr	Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, Marseille
LEPLEUX	Emmanuel	e.lepleux@scientec.fr	ScienTec
LIMOT	Laurent	limot@ipcms.unistra.fr	Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg
MARIOLE	Denis	denis.mariolle@cea.fr	CEA-Leti, Grenoble
MEYER	Renzo	renzo.meyer@etu.unistra.fr	Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie, Strasbourg
MLIDA	Oumayma	oumayma_mlida@ens.univ-artois.fr	Unité de Catalyse et Chimie du Solide/Park systems, Villeneuve d'Ascq

NASSAR	Gaëlle	gaellenassar1@gmail.com	Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, Marseille
NAVETTE	Nicolas	nicolas.navette@upi-systems.com	UPI Systems
NESTEROV	Sergey	s.nesterov@ntmdt.nl	NT-MDT France
NICKMILDER	Pierre	Pierre.nickmilder@umons.ac.be	Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie, Mons (B)
NIGUÈS	Antoine	antoine.nigues@phys.ens.fr	Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, Paris
NONY	Laurent	laurent.nony@im2np.fr	Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, Marseille
NYSTEN	Bernard	bernard.nysten@uclouvain.be	Institut Matière Condensée et Nanosciences, Louvain-La-Neuve (B)
ODORICO	Michael	michael.odorico@cea.fr	Institut de Chimie Séparative de Marcoule, Bagnols-sur-Cèze
PALMINO	Frank	frank.palmino@univ-fcomte.fr	Institut FEMTO-ST, Besançon
PARIS	Emmanuel	emmanuel.paris@bruker.com	BRUKER
PATRONE	Lionel	lionel.patrone@isen.fr	Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, Marseille
PAWLAK	Rémy	remy.pawlak@unibas.ch	Nanolino Lab, Basel (S)
PELLEQUER	Jean-Luc	jean-luc.pellequer@ibs.fr	Institut de Biologie Structurale, Grenoble
PÉREZ	Camilo	camilo.perezdlv@gmail.com	Laboratoire Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies, Troyes
PIEDNOIR	Agnès	agnes.piednoir@univ-lyon1.fr	Institut Lumière Matière, Villeurbanne
PORTALUPI	Marco	portalupi@nanosurf.com	Nanosurf
QIANG	Lanpeng	lanpeng.qiang@insa-lyon.fr	Institut des Nanotechnologies de Lyon, Lyon
RADOSAVKIC	Denis	d.radosavkic@schaefer-tech.com	SCHAEFER TECHNIQUES
RANGEL	Joao-Lucas	joao-lucas.rangel@horiba.com	Horiba
RASTEI	Mircea	rastei@ipcms.unistra.fr	Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg
RICHERT	Damien	damien.richert@lne.fr	Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, Paris
ROWE	Alistair	alistair.rowe@polytechnique.edu	Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Palaiseau
SALHI	Chérif	cherif.salhi@ntmdt.fr	NT-MDT France
SCHIFFLER	Jesse	schiffler@unistra.fr	Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie, Strasbourg
SCHULL	Guillaume	schull@unistra.fr	Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg
SKANDER	Roua	rouaa.skander@uha.fr	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse
STOMP	Romain	romains@zhinst.com	ZURICH INSTRUMENTS AG
THOMAS	Louis	l.thomas-phy@outlook.fr	Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Villeneuve d'Ascq
TRAN	Thi Quynh	Thiquynh.tran@umons.ac.be	Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie, Mons (B)
VALLOIRE	Hugo	hugo.valloire@cea.fr	CEA-Leti, Grenoble
VERNISSE	Loranne	loranne.vernisse@univ-poitiers.fr	Institut Pprime, Poitiers
VILLENEUVE-FAURE	Christina	christina.villeneuve@laplace.univ-tlse.fr	Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie, Toulouse
VIOT	Arnaud	aviot@digitalsurf.fr	DIGITAL SURF
VUILLERMET	Enora	enora.vuillermet@utt.fr	Laboratoire Lumière, nanomatériaux, nanotechnologies, Troyes
WALTER	Benjamin	benjamin.walter@vmicro.fr	Vmicro
WELTZ	Hugo	hugo.weltz@neel.cnrs.fr	Institut Néel, Grenoble
ZAAROUR	Ahmad	ahmad.zaarour@uha.fr	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse
ZAMBELLI	Tomaso	ztomaso@ethz.ch	Laboratory of Biosensors and Bioelectronics, Zürich (S)

Gina Gunaratnam

Gina Gunaratnam vit et travaille à Mulhouse. Elle est chargée de la communication au sein de la Société Européenne de Physique, société savante dont le but est de promouvoir la physique. Son travail lui permet d'être au contact quotidien avec une communauté de scientifiques européens.

Également graveuse d'art, elle aime partager sa passion pour l'art de l'estampe sous diverses formes : expositions, ateliers pour adultes et enfants, démonstrations d'impressions au Moulin à Papier de Bâle. C'est un autre monde où elle évolue avec enthousiasme.

Ses sujets de prédilection : la forme des arbres, les détails de la nature et l'abstraction.

Ses techniques préférées : gravure avec matrices en photopolymère, aquatinte, eaux-fortes avec des mélanges à base de sel ou de sucre, pointe-sèche sur Rhodoïd.

Pour le forum, elle s'est inspirée d'une petite estampe pour l'adapter au format de l'affiche de l'événement. Ayant un passé d'étudiante en mathématiques, elle est toujours fascinée par la beauté des objets tels que la triangulation de Delaunay utilisée ici.

<https://www.gina-images.fr>

