



HAL
open science

Pointes AFM à nanotube de carbone pour la métrologie in-line de procédés de fonctionnalisations de surface

Ludovic Robin

► **To cite this version:**

Ludovic Robin. Pointes AFM à nanotube de carbone pour la métrologie in-line de procédés de fonctionnalisations de surface. Autre. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0160 . tel-01522652

HAL Id: tel-01522652

<https://theses.hal.science/tel-01522652>

Submitted on 15 May 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE :

« Sciences physiques et de l'ingénieur »

SPÉCIALITÉ : Lasers, matière et nanosciences

Par **Ludovic ROBIN**

Pointes AFM à nanotube de carbone pour la métrologie in-line de procédés de fonctionnalisations de surface

Sous la direction de : Sophie MARSAUDON

Soutenue le : 9 décembre 2016

Membres du Jury :

DUFOUR Isabelle	Professeur	IMS Bdx	Présidente
BERTIN François	Directeur de recherche	CEA LETI	Rapporteur
FINOT Éric	Professeur	ICB	Rapporteur
MARSAUDON Sophie	Maître de conférences	CBMN	Directrice de thèse
BEITIA Carlos	Ingénieur de recherches	CEA LETI	Encadrant
NONGLATON Guillaume	Ingénieur de recherches	CEA LETI	Invité
FEBVRE Mickael	Ingénieur en applications	Bruker	Invité

*« Ne renoncer jamais à un rêve juste à cause du temps qu'il faudra
pour l'accomplir. Le temps passera de toute façon »
Earl Nightingale*

Remerciements:

Cette thèse a été réalisée avec l'aide de beaucoup de personnes.

Je souhaiterais tout d'abord remercier ma moitié Marion MONFLEUR qui m'a énormément soutenu sur la fin de ma thèse, sans elle, le manuscrit ne serait pas ce qu'il est.

Mille mercis à mes parents Jean-Noël et Catherine ROBIN qui m'ont soutenus tous le long de mon cursus universitaire peu importe mes choix. Tous ce qui compte pour eux est que mon travail me rend heureux. Je remercie aussi ma grand-mère Bleuette ROBIN qui croyait toujours en moi.

Merci à Véronique CARRON qui m'a accueilli dans son laboratoire SSURF au CEA LETI, qui a toujours été à l'écoute de son équipe et de ses thésards. Grâce à cette immersion au sein de cette grande équipe, j'ai pu rencontrer et connaître beaucoup de personnes, toutes uniques et géniales à leur manière. Je me souviendrai des pauses café ou thé du matin et des discussions aux sujets très variés, scientifique ou non. Merci à Del, Ben, Lyvia, Raph, Xav Damien et tous ceux que j'ai oubliés qui m'ont accompagné pendant les pauses clopes (du temps où j'étais fumeur), les repas, les goûters et les discussions variées. Merci à Hubert pour tes conseils toujours avisés, ainsi qu'à Anne-Marie, Maryline, Denis et Nicolas pour nos longues discussions concernant l'AFM. Merci à Guillaume et Guillaume du DTBS qui m'ont permis d'accéder à leur salle blanche et d'utiliser leurs équipements de fonctionnalisation de surfaces.

Je tiens aussi à remercier Touati pour sa joie de vivre et son sens de l'humour. Merci aussi à Anne-Marie BONNOT qui nous a transmis son savoir. Un grand merci à ma directrice de thèse Sophie MARSAUDON, qui m'a accueilli au CBMN pendant plus de 3 mois, ce qui m'a permis d'apprendre à fabriquer et utiliser ces pointes AFM peu commune. Tu m'as beaucoup apporté sur le plan scientifique et personnel, en gardant toujours un certain recul pour mieux appréhender les situations.

Merci à Carlos BEITIA de m'avoir encadré, tu m'as apporté les connaissances du traitement de données poussé à son maximum pour ne pas avoir besoin de faire d'expériences supplémentaires.

Table des matières :

INTRODUCTION :	11
CHAPITRE 1 :	13
PROCEDES DE MICRO-FABRICATION, FONCTIONNALISATION DE SURFACES ET METROLOGIE	13
1. CONTEXTE DE LA THESE	14
a) <i>Microsystèmes : l'importance de la texturisation et de la fonctionnalisation de surface</i>	14
b) <i>La fonctionnalisation de surfaces</i>	16
2. PROCEDES DE MICRO-FABRICATION, DE FONCTIONNALISATION ET DE CARACTERISATION	17
a) <i>Fonctionnalisation de surfaces : vers des éco-procédés</i>	18
b) <i>Caractérisation des surfaces fonctionnelles par microscopie de fluorescence</i>	19
i. La fluorescence	20
ii. Mesure quantitative du taux de fonctionnalisation par fluorescence	22
3. METROLOGIE	25
a) <i>Les challenges de la métrologie</i>	25
a) <i>Concept de la métrologie et de la terminologie</i>	26
b) <i>De l'erreur à l'incertitude de la mesure</i>	28
c) <i>Les techniques de mesures de fonctionnalisation de surface</i>	31
CHAPITRE 2 :	33
UNE SOLUTION POSSIBLE : L'UTILISATION D'UN AFM EN MODE FM AVEC DES SONDES CNT	33
1. MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE	34
a) <i>Introduction, historique et principe</i>	34
b) <i>Les éléments :</i>	35
i. La pointe et le levier	35
ii. Les céramiques piézoélectriques	36
iii. La boucle de contre réaction	36
iv. Isolation des vibrations	37
c) <i>Interactions entre la pointe et la surface</i>	38
i. Forces dérivant d'un potentiel Lennard-Jones	38
ii. Force attractive entre une sphère et une surface	39
iii. Force d'adhésion	40
iv. Autres forces	41
d) <i>Imager et mesurer</i>	43
e) <i>Une grande variété de modes</i>	43
i. Modes dynamiques	44
ii. Mode modulation d'amplitude « AM » ou Tapping	47
iii. Mode modulation de fréquence ou non-contact résonant « FM »	49
iv. Comparaison des modes AFM	51
2. UTILISATION DU MODE FM A L'AIR	54
a) <i>Choix du mode FM</i>	54
b) <i>Fonctionnement de l'électronique du mode FM</i>	54
c) <i>Connexion d'une électronique PLL externe à un AFM sous air</i>	55
3. LES POINTES DE SONDES LOCALES : LES IDEALES VERS LES REELLES	58
a) <i>Une caractéristique à prendre en compte : la taille</i>	59
b) <i>Une dépendance par rapport à la géométrie</i>	59
c) <i>Stabilité mécanique</i>	60
d) <i>Stabilité chimique</i>	60
e) <i>En résumé</i>	61
4. LES NANOTUBES DE CARBONE, UNE SOLUTION ENVISAGEE	61
a) <i>Présentation et synthèse des nanotubes de carbone</i>	61

b)	<i>Les avantages des sondes à nanotube de carbone</i>	64
c)	<i>Fabrication des sondes Multi-Wall Carbon NanoTube (MWCNT)</i>	66
i.	Croissance des MWCNT.....	67
ii.	Soudure des MWCNT sur des pointes en silicium.....	69
d)	<i>Propriétés mécaniques des nanotubes</i>	71
i.	Contexte et ordres de grandeur.....	71
ii.	Variation de la force d'interaction d'un nanotube sur la surface.....	72
iii.	Contributions élastiques et adhésives.....	73
iv.	Réponse en mode dynamique : modélisation analytique.....	74
v.	Résultat de la modélisation.....	76
vi.	Dépendance de l'amplitude.....	77
e)	<i>Application du modèle aux sondes CNT</i>	78
5.	CONCLUSION DE NOS CHOIX.....	80
CHAPITRE 3 :		82
MISE EN PLACE, OPTIMISATION DES METHODES POUR DES CARACTERISATIONS ET MESURES METROLOGIQUES AVEC DES SONDES CNT PAR FM-AFM.....		82
1.	L'OPTIMISATION DES SONDES CNT.....	83
a)	<i>Méthode de soudure et de caractérisation initiale des CNT</i>	83
i.	Première méthode de soudure.....	83
ii.	Caractérisation MEB des sondes CNT.....	84
iii.	Résultats et classifications des sondes CNT.....	86
b)	<i>Méthode de soudure et de caractérisation finale des CNT</i>	87
i.	Optimisation de la méthode de soudure.....	87
ii.	Application de la méthode pour la caractérisation des sondes CNT au MEB.....	90
iii.	Résultats et classification des sondes CNT.....	93
c)	<i>Méthode de mesure AFM pour la classification des sondes</i>	98
i.	Approche de la sonde CNT vers la surface.....	98
ii.	Les courbes d'approche–retrait.....	99
a.	Courbe d'approche–retrait typique d'un nanotube.....	99
b.	Répétabilité de la réponse mécanique.....	100
c.	Variation de l'amplitude d'oscillation.....	101
iii.	La réalisation d'image.....	102
iv.	Analyse d'image par PSD.....	104
2.	LE TRAITEMENT ET L'ANALYSE DES DONNEES.....	107
a)	<i>Conversion des données brutes en fichier texte</i>	108
b)	<i>Conversion et normalisation des courbes</i>	109
i.	L'abscisse.....	109
ii.	L'ordonnée.....	111
iii.	La courbe finale.....	111
c)	<i>Traitement des données normalisées</i>	112
3.	CLASSIFICATION DES SONDES CNT PRODUITES.....	114
a)	<i>Sonde de grade A</i>	115
b)	<i>Sonde de grade B</i>	119
c)	<i>Sonde de grade C</i>	122
d)	<i>Cas particuliers de sonde</i>	127
4.	CONCLUSION.....	134
CHAPITRE 4 :		136
METHODE DE MESURES METROLOGIQUES PAR FM-AFM AVEC DES SONDES CNT ET QUANTIFICATION DES INCERTITUDES.....		136
1.	INTRODUCTION.....	137
2.	METROLOGIE AVEC DES SONDES CNT (JUSTESSE, SENSIBILITE, RESOLUTION, ROBUSTESSE).....	137
a)	<i>La justesse</i>	138

b)	<i>La sensibilité et résolution en Z</i>	138
c)	<i>La résolution latérale</i>	141
d)	<i>Robustesse</i>	142
3.	ÉVALUATIONS D'INCERTITUDES.....	143
4.	CHOIX DE LA METHODE DE MESURE ET DE LA QUANTIFICATION D'INCERTITUDES	146
a)	<i>Conséquence du positionnement</i>	146
b)	<i>Incidence des mesures répétitives des courbes d'approche-retrait sur la surface</i>	148
c)	<i>Conséquence de la condition d'imagerie sur la mesure</i>	149
d)	<i>Méthode de mesure avec des sondes MWCNT : le bon compromis pour nos besoins</i>	151
5.	APPLICATION DE LA METHODE SUR UNE SURFACE FONCTIONNALISEE ET UNE DE REFERENCE	153
a)	<i>Variabilité de la mesure en mode image (étape 3)</i>	154
b)	<i>Répétabilité et reproductibilité des courbes d'approche-retrait (étapes 2 et 5)</i>	160
c)	<i>Quantification de la reproductibilité de la mesure (étapes 2 et 5)</i>	161
d)	<i>Les mesures de cartographie (étape 4)</i>	168
e)	<i>Cartographie de surfaces fonctionnalisées FDTs et APTES</i>	173
i.	<i>Image de hauteur des deux surfaces</i>	173
ii.	<i>Modalités de la cartographie</i>	174
iii.	<i>Analyse des courbes d'approche-retrait</i>	175
iv.	<i>Cartographie de saut au contact</i>	176
v.	<i>Cartographie du décalage de fréquence</i>	177
6.	LES DIFFERENTES SOURCES D'INCERTITUDES DE TYPE B	181
7.	CONCLUSION	184
CONCLUSION GENERALE :		185
BIBLIOGRAPHIE :		187
ANNEXE :		196
1.	SCRIPT DE TRAITEMENTS DONNES NON OPTIMISE POUR LA CONVERSION DE DIX COURBES D'APPROCHE EN MODE FM :..	196
2.	SCRIPT D'AJUSTEMENT LINEAIRE	202
3.	SCRIPT D'AJUSTEMENT DU MODELE DE DEFORMATION MECANIQUE.....	205
RESUME :		207
ABSTRACT:		207

Introduction :

Les nanotechnologies, couvrent aujourd'hui des domaines aussi variés que : la physique, la chimie et la biologie. La convergence entre ces disciplines crée de nouvelles recherches aboutissant à de nouvelles applications et produits. Par exemple, les laboratoires sur puce (Lab on chip) permettent de faire, à l'échelle d'une puce de silicium de quelques centimètres carrés, les mêmes analyses qu'en laboratoire.

Ce type de systèmes alliant biochimie et microélectronique repose sur la fonctionnalisation de surface. En termes économiques plus la fonctionnalisation sera efficace plus la surface des dispositifs et, leur coût seront réduits.

La course à la miniaturisation (more Moore) et à l'association de plusieurs fonctionnalités sur une seule puce (beyond CMOS), rendent les procédés de fabrication de plus en plus complexes. L'optimisation de ces procédés de fabrication est un élément clef pour que l'industrie de la microélectronique soit viable. L'optimisation concerne des surfaces fonctionnalisées qui nécessitent la mise en œuvre de moyens de caractérisation innovants, qui permettent d'avoir une résolution spatiale nanométrique et qui possèdent une forte sensibilité et sélectivité à la chimie des surfaces fonctionnalisées étudiées. De plus, ces méthodes de caractérisation doivent pouvoir être déployées dans l'industrie. Dans ce contexte, le microscope à force atomique est un instrument qui répond à ce cahier des charges. Cependant, aujourd'hui l'utilisation de pointes en silicium représente un point bloquant, ces pointes étant fragiles et peu sélectives pour caractériser les surfaces fonctionnalisées. En effet, il est nécessaire que la pointe touche la surface pour mesurer les interactions, ce qui provoque une usure prématurée de la pointe. Il est donc nécessaire d'utiliser un nouveau type de pointes plus robustes pour permettre d'entrer en contact avec la surface sans que celle-ci se détériore. Une pointe avec un nanotube de carbone ou Carbon NanoTube (CNT) greffé sur son extrémité peut être une bonne candidate, grâce aux propriétés exceptionnelles des CNT.

Dans le premier chapitre, nous détaillerons les méthodes de fabrication et de caractérisation d'un système microélectronique. Quelques notions de métrologie seront précisées avant d'être appliquées dans les chapitres suivants. Le second chapitre décrit l'outil de caractérisation que nous avons choisi, ainsi que le mode de modulation de fréquence. Le chapitre 3 parle de la fabrication des sondes CNT avec son optimisation, suivie d'une classification en fonction de la réponse mécanique du CNT en interaction avec une surface de référence. Le dernier chapitre expose l'utilisation métrologique de ce type de sondes pour la caractérisation de surfaces fonctionnalisées.

Chapitre 1 :

Procédés de micro-fabrication, fonctionnalisation de surfaces et métrologie

1. Contexte de la thèse

a) Microsystèmes : l'importance de la texturisation et de la fonctionnalisation de surface

De nos jours, les applications des nanotechnologies font partie de notre quotidien. On les retrouve dans des domaines très variés comme : la santé, le bâtiment, les transports, les cosmétiques, l'alimentation, le textile, les sports, l'électronique, etc. [1]. Un exemple remarquable est le Smartphone : il possède des processeurs basés sur des technologies de gravure à 28 nm, des empilements mémoires RAM¹ ayant des dimensions critiques à 20 nm, des accéléromètres ayant des dimensions nanométriques [1], des batteries, des écrans ultra minces et résistants [2, 3].

Le contrôle de l'état de surface à l'échelle nanométrique offre la possibilité d'obtenir de nouvelles fonctions ou propriétés. Par exemple, la mouillabilité de surfaces peut être contrôlée en utilisant des procédés d'auto-assemblage moléculaire. Ce type de procédés pourrait être une solution pour la lithographie avancée des CMOS², au-delà du nœud-technologique³ de 20 nm. Aujourd'hui les limites de la miniaturisation jusqu'alors cadencée par la loi de Moore⁴ sont en passe d'être atteintes. Afin de maintenir l'activité économique de la microélectronique, trois approches résumées sur la Figure 1 sont mises en œuvre [4, 5].

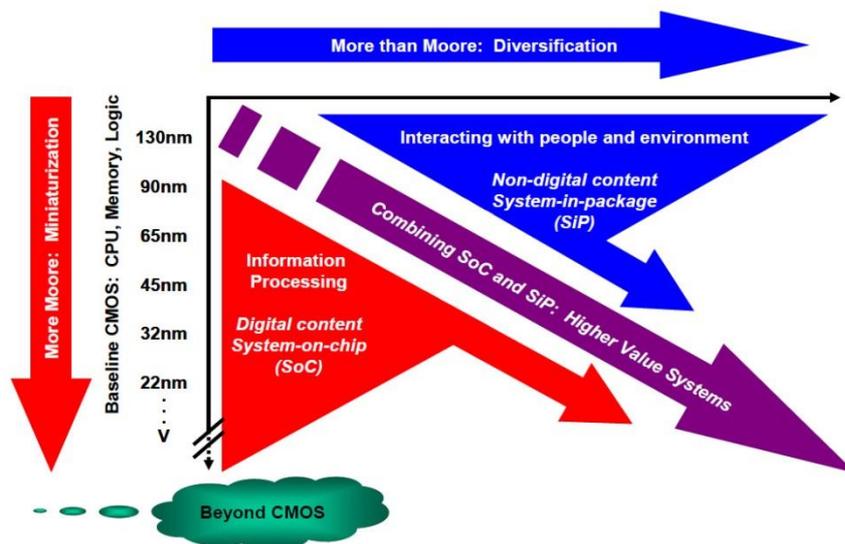


Figure 1 : Schéma des nouvelles approches industrielles de la microélectronique [4]

¹ RAM pour Random Access Memory, plus connue dans sa nomination de « mémoire vive ». C'est une mémoire informatique qui permet de stocker de manière temporaire des informations. Elle est dite mémoire volatile car une fois que l'alimentation est éteinte les données stockées sont perdues.

² CMOS ou Complementary Metal Oxide Semiconductor. C'est une technologie de fabrication qui est majoritairement utilisée pour les transistors issue de la microélectronique.

³ Un nœud-technologique peut être assimilé à un verrou technologique. C'est un obstacle, de nature technique, qui intervient sur le chemin de la conception d'une application.

⁴ La loi de Moore est un postulat de 1975 par GORDON E. Moore qui stipule que le nombre de transistors des microprocesseurs (sur silicium) double tous les deux ans. Cette loi a été vérifiée entre 1971 et 2001 : tous les 1,96 ans le nombre de transistors a doublé.

En particulier, l'approche « beyond CMOS » consiste à utiliser des matériaux autres que le silicium (molécule chimique, atomes etc.). Pour imager cette approche, on peut faire une analogie avec le jeu de Lègos® qui nécessite l'assemblage de différentes briques pour construire une unité fonctionnelle.

Dans cette approche, la préparation des surfaces est un paramètre clef pour les applications de la biologie et de la santé. La fonctionnalisation de la surface active des MEMS/NEMS les rend spécifiques aux molécules greffées afin d'avoir des dispositifs capables de détecter et d'interagir de façon spécifique avec des molécules, protéines, antigènes... [6-8]. Ainsi, une Start-up issue du CEA-Leti et Caltech, fondée en 2014, nommée APIX analytics [9] commercialise un système de détection de gaz par l'intégration de MEMS et NEMS sur une puce en silicium (cf. Figure 2). Le système collecte, concentre et analyse des gaz grâce à l'intégration de plusieurs MEMS/NEMS connectés par des systèmes de microfluidique (micros canaux et micro valves).

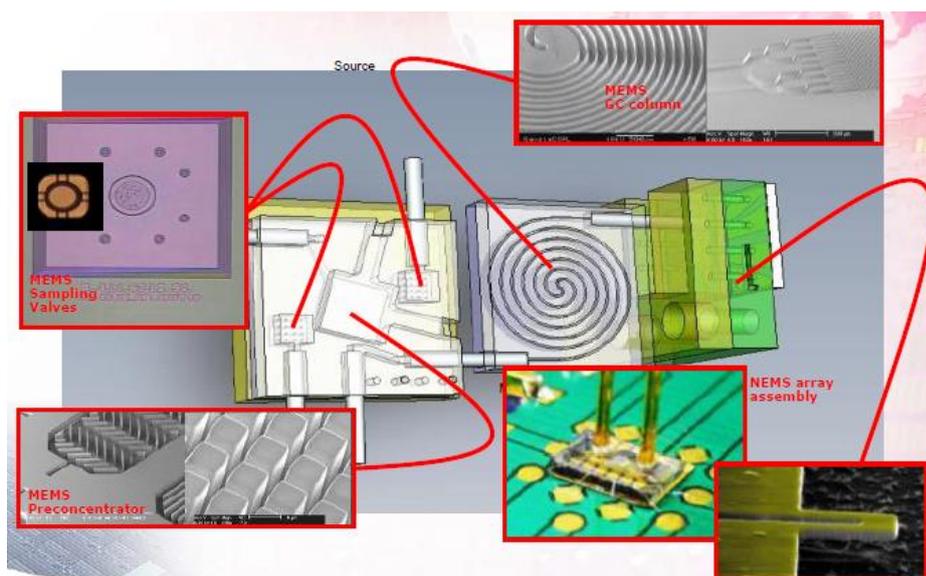


Figure 2 : Représentation schématique d'un exemple de système de détection de gaz qui couple plusieurs MEMS et NEMS. On peut voir deux valves (en haut à gauche), un réseau de nano-pilier (en bas à gauche), une chromatographie gazeuse (en haut à droite) et une série de poutre (probablement vibrante pour la mesure quantitative comme dans ces travaux [10]).

Ces dispositifs peuvent avoir différents types d'applications : suivis de patients à domicile, dispositifs pour la recherche en pharmacie et biologie, dispositifs médicaux et diagnostics, distributeur d'insuline miniaturisé [1] (qui utilise des micro-aiguilles [11] pour l'inoculation du produit). La Figure 3 détaille l'évolution croissante du marché des microsystèmes pour la santé et les biotechnologies[12].

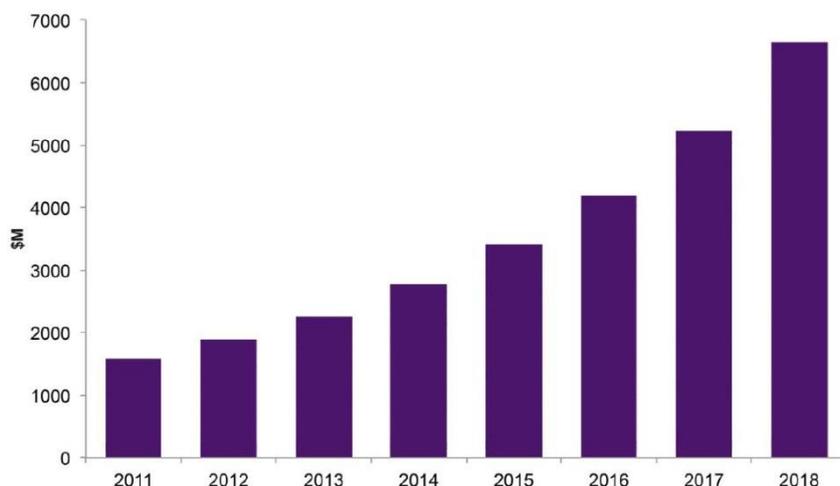


Figure 3 : Diagramme d'évolution des marchés concernant les microsystèmes appliqués à la santé et aux biotechnologies

La fonctionnalisation de surface est une étape essentielle pour rendre un matériau capable d'interagir avec des molécules d'intérêt. Ces surfaces sont généralement intégrées dans des dispositifs qui permettent de détecter la présence de molécules adsorbées sélectivement sur la surface fonctionnalisée. Ces microsystèmes doivent être produits à une échelle industrielle pour être économiquement viable. Leurs productions utilisent des contrôles de procédés afin de garantir la qualité des dispositifs. Les spécifications du contrôle de procédés sont plus sévères dans les secteurs médicaux et dans les biotechnologies que dans d'autres secteurs économiques.

b) La fonctionnalisation de surfaces

La fonctionnalisation de surfaces consiste à modifier, de manière contrôlée, les propriétés des matériaux en contact avec l'extérieur, afin de leur donner de nouvelles fonctions. Elle peut se faire par un changement structurel, par la modification de sa composition, par le greffage de molécules ou le tout combiné [13].

Une approche bio-inspirée peut guider les chercheurs. Le lotus est un bon exemple, ses feuilles possèdent des propriétés fortement hydrophobes [14] à l'origine de l'effet lotus. La super hydrophobicité des feuilles leur procure un pouvoir autonettoyant grâce à l'eau de pluie, qui emporte les impuretés (cf. Figure 4.a). Cette propriété est possible grâce à une rugosité spécifique à l'échelle du micron et du nanomètre (cf. Figure 4.b), qui change la mouillabilité de la surface. Grâce à la compréhension de l'effet lotus et d'importants développements technologiques, différents matériaux peuvent devenir hyper-hydrophobes [15], comme une surface de silicium, Figure 4.c [16].

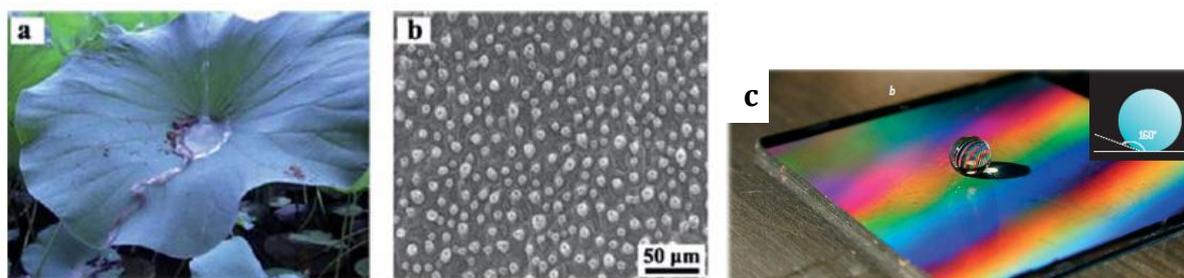


Figure 4 : (a) Démonstration de l'effet autonettoyant de la feuille de lotus, dans lequel les saletés sont emportées par des gouttelettes d'eau en roulant [15]. (b) Image MEB (faible grossissement) montrant une répartition aléatoire de micropapillae. Cette rugosité à l'échelle du micron se retrouve à l'échelle du nanomètre. L'ensemble de ces rugosités créent l'effet Lotus. (c) Surface en silicium recouverte d'un polymère fluoré en réseau ordonné de plots de taille micrométrique donnant des propriétés de surface super-hydrophobe. Ce réseau de polymères est aussi à l'origine de l'irisation de la surface.

Ces nouveaux développements technologiques de procédés de fonctionnalisations permettent aussi de structurer des surfaces micro et/ou nanométriques afin qu'elles soient, en fonction des besoins, organisées par différents motifs structurels. Par exemple, la réalisation des systèmes micro-fluidiques nécessite des étapes de texturisation surfacique afin de donner aux micro ou nano canaux des propriétés hydrophyles [17].

Une autre voie de développement de la fonctionnalisation de surfaces est celle du greffage [17], dont certains aspects seront développés dans la partie « Fonctionnalisation de

surfaces : vers des éco-procédés ». Le greffage permet la fixation covalente, ou non covalente, de molécules chimiques et/ou biologiques, pour permettre de choisir la spécificité souhaitée d'une surface sur des polluants et des films biocompatibles (par l'intermédiaire d'un greffage biologique), ou de détecter des virus ou bactéries, etc. [7, 8]. Grâce à une infinité de variabilité de greffages possibles des surfaces, la voie de fonctionnalisation est très vaste.

Le greffage utilise généralement des molécules bi-fonctionnelles qui peuvent réagir. Soit avec le support (comme les thiols, silanes, etc.), soit avec la fonctionnalité sélectionnée pour nos besoins (acides carboxyliques, amines, époxydes, aldéhydes, alcools, thiols, etc.). Les deux extrémités des molécules bi-fonctionnelles sont séparées par un élément de longueur contrôlée, qui permet l'espacement des fonctions (par exemple une chaîne poly-carbonée) pour favoriser la liberté de mouvement entre elles. Les supports utilisés sont variés : surface de verre, silicium, métal noble, polymère, papier, tissus.

La fonctionnalisation de surface permet ainsi de créer des biocapteurs [18], et des capteurs chimiques de tailles réduites [10]. Il est envisageable de coupler différents capteurs avec une électronique de contrôle intégrée sur une même puce [19], afin de générer des systèmes plus complexes, plus précis et plus rapides pour détecter et quantifier plusieurs molécules d'intérêts. Les systèmes complexes appelés Lab-on-chip pour « Laboratoire sur puce » combinent les MEMS, les NEMS, la fonctionnalisation de surfaces et la micro-fluidique. Ce sont des laboratoires d'analyses miniaturisés qui permettent la détection rapide de molécules, particules, bactéries, virus, ... dans un faible volume de liquide.

Ces systèmes doivent être produits d'une façon fiable, économiquement viable et avec un volume de production suffisant pour satisfaire la demande du marché. Pour que cela soit possible, il faut avoir un flux de procédés optimisés avec un rendement supérieur à 90%. Pour atteindre un tel rendement, il est nécessaire de mettre en place un contrôle et un suivi des étapes de fabrication par l'intermédiaire de la métrologie.

Nous parlerons de certains aspects de ce contexte qui sont des éléments clefs et feront l'objet de ma thèse. Ils concernent la mesure quantitative de la fonctionnalisation de surface, et la mise en place de procédés de mesure pour permettre une production optimisée de ces dispositifs.

2. Procédés de micro-fabrication, de fonctionnalisation et de caractérisation

Les dispositifs précédemment décrits, comme par exemple celui de la Figure 2, sont issus des usines de micro-fabrication de la microélectronique. Ils résultent de plusieurs enchainements de procédés spécifiques qui permettent leur miniaturisation et leur production en volume. Le procédé qui nous intéresse dans le cadre de la thèse est celui de la fonctionnalisation de surface.

a) Fonctionnalisation de surfaces : vers des éco-procédés

La fonctionnalisation de surface peut se faire de différentes façons : adsorption, fixation covalente, inclusion dans un gel, etc. Elle utilise différentes molécules chimiques et/ou biologiques (anticorps, protéines, bactéries, etc.) qui permettent la création de greffages très variés sur diverses surfaces. La surface la plus utilisée est le silicium, c'est avec ce matériau que nous continuerons les descriptions.

Pour fonctionnaliser le silicium, il est nécessaire de silaniser la surface. La silanisation est une réaction chimique entre les silanes et la surface qui crée des liaisons covalentes stables. Les procédés de silanisation sont intrinsèquement liés au rendement final de l'état fonctionnel de surface. Avant de réaliser ce procédé sur silicium, il est essentiel d'activer la surface. L'activation retire la couche d'oxyde de silicium de surface pour la remplacer par du silicium recouvert d'une couche de fonction alcool, on dit que la surface est active. Cette étape est importante car la quantité de fonctions alcools disponibles orientera les procédés de silanisation qui peuvent être réalisés par voie sèche ou humide.

Le procédé le plus simple d'utilisation est le dip-coating par voie humide. Il utilise de grandes quantités de solvant, il est peu reproductible et la densité de greffage est difficile à contrôler. A l'inverse, par voie sèche, le dépôt moléculaire en phase vapeur (ou molecular vapor deposition pour MVD) permet un bon contrôle des paramètres de greffage (température, pression, concentration, quantité d'eau), ce qui rend les fonctionnalisations de surface plus reproductibles. Cette technique utilise la vaporisation de molécules organiques qui diminue le choix des produits utilisés. Avec cette technique, le greffage de silane rencontre des problèmes de vaporisation et de sensibilité à la température. Compte tenu de ces inconvénients, une nouvelle technique a été validée au sein du DTBS (Département des Technologies pour la Biologie et la Santé) du CEA. Elle est polyvalente et utilise des procédés écoresponsables permettant des dépôts avec des molécules non volatiles organiques sur des géométries complexes de microsystemes.

Généralement, la fonctionnalisation de surface utilise des procédés réalisés par voie liquide. Le problème est l'utilisation de grandes quantités de liquide, majoritairement des solvants, qui peuvent pour certains, être toxiques voire cancérogènes. Grâce à une prise de conscience écologique et économique, des nouveaux procédés sont en développement pour une production en volume industrielle. C'est dans ce mouvement que le DTBS développe de nouveaux procédés par voie gazeuse ou fluide super critique [20].

L'utilisation de fluide super critique (comme le CO₂) a plusieurs particularités intéressantes pour la silanisation. Il possède une densité proche de celle des solvants, avec une tension de surface nulle, une faible viscosité et une haute diffusion. Cette dernière est dix fois plus importante que celle des solvants organiques [20]. Un procédé de dip-coating possède une intensité de fluorescence de 359 (u.a), la MVD de 1500 (u.a) et le dépôt avec du CO₂ super critique en possède jusqu'à 27700 (u.a) [20]. Cette augmentation de signal de fluorescence montre une meilleure organisation des silanes en surface et une forte optimisation des procédés de silanisation.

L'organisation moléculaire des silanes conditionne la densité surfacique du groupement chimique qu'il porte. Selon la taille finale des molécules accrochées en surface, il peut être nécessaire d'adapter cette densité afin d'atteindre un état fonctionnel optimal. Un exemple de fonctionnalisation complète par un oligo-nucléotide est représenté schématiquement sur la Figure 5. La surface de silicium est initialement activée par des procédés chimiques ou par un plasma. Ceci permet d'augmenter la quantité de fonctions alcools en surface et procure une meilleure accroche des silanes sur la surface de silicium. Selon les procédés et leurs paramètres utilisés, il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche fonctionnalisée ainsi que la quantité de fonctions époxy disponibles en surface. Une molécule biologique d'intérêt (dans notre exemple Figure 5, un oligo-nucléotide nommée P2ANH₂ qui comporte une fonction amine) réagit pour faire une substitution nucléophile avec la fonction époxy du silane greffé.

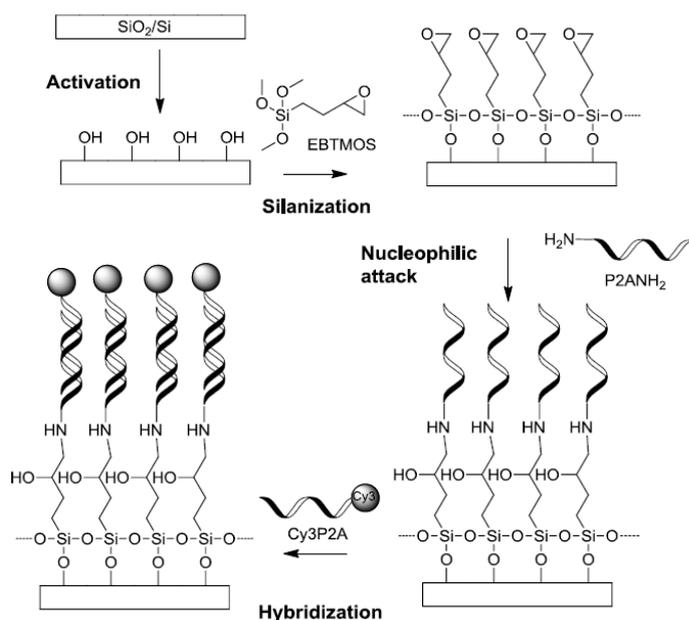


Figure 5 : Diagramme des différentes étapes de fonctionnalisation d'une surface de silicium avec EBTMOS (3,4-époxybutyltriméthoxysilane) comme silane qui permet un couplage avec un NH₂-oligo-nucléotide par une substitution nucléophile [20].

Le contrôle de l'état fonctionnel de la surface est réalisé avec une mesure indirecte, par l'hybridation d'un oligo-nucléotide complémentaire qui possède une molécule aux propriétés fluorescentes (dans notre exemple la Cyanine 3 « Cy3 »). La quantité de Cy3 est ensuite mesurée par microscopie de fluorescence. L'intensité de fluorescence mesurée est comparée à un étalon de mesure qui permet d'obtenir des estimations de la qualité du greffage. Les mesures de fluorescence font l'objet du paragraphe suivant.

b) Caractérisation des surfaces fonctionnelles par microscopie de fluorescence

La caractérisation des surfaces fonctionnelles, nécessite plusieurs techniques de caractérisation comme : l'angle de contact, le potentiel Zeta [21, 22], la microscopie ellipsométrique à contraste augmenté [23, 24], etc. Nous aborderons seulement le Scanner à fluorescence car c'est un des instruments très utilisé au DTBS. Une revue complète de cette technologie de caractérisation a été rédigée et est visible dans la référence [25].

Cette technique permet d'avoir une information sur l'état fonctionnel de la surface avec une forte spécificité des zones actives ayant des molécules greffées (protéine, ADN, chimie, etc.). Son principe consiste à fixer les molécules que l'on souhaite caractériser sur la surface d'un micro réseaux, situé sur une lame de verre pour faciliter leur manipulation. Les molécules d'intérêts sont ensuite marquées avec des fluorophores qui sont détectées par un scanner laser. L'analyse par scanner à fluorescence et micro-réseaux comporte trois composantes : le micro-réseau, les luminophores et le montage optique pour l'excitation et la détection du signal. Cette technique exploite le principe de microscope optique classique et le phénomène de fluorescence des fluorophores.

i. La fluorescence

La fluorescence est un phénomène physique, il a été décrit pour la première fois par George G. Stokes en 1852, qui établit par la suite le principe de Stokes : « *la longueur d'onde d'une émission de fluorescence est toujours supérieure à la longueur d'onde d'excitation utilisée pour générer cette lumière* ». [17]

La fluorescence a lieu lorsqu'un électron d'un atome d'une molécule fluorescente est excité par un photon ou un électron. Le système se désexcite vers un état stable en émettant un photon. Ce photon est caractéristique de la molécule utilisée que l'on cherche à détecter. Ce phénomène est illustré dans la Figure 6.

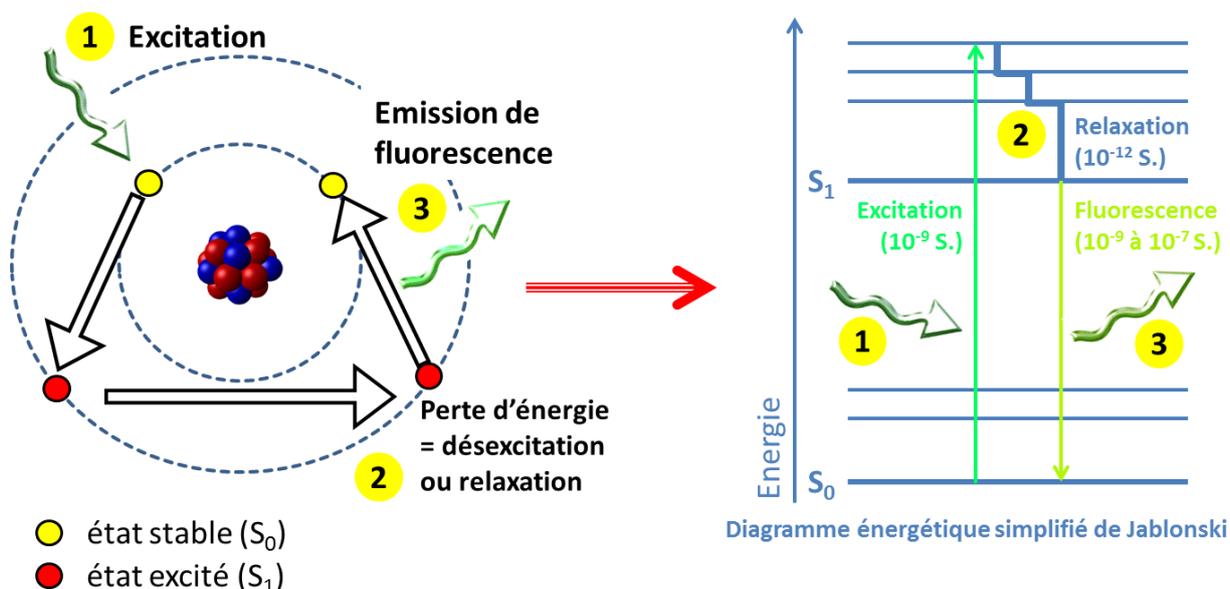


Figure 6 : Schéma représentatif simplifié du principe de la fluorescence (à gauche). En (1), une source extérieure apporte une énergie suffisante (laser dans notre cas) pour exciter un électron situé dans un état stable dit S_0 vers un état excité dit S_1 . L'électron excité S_1 perd de l'énergie (potentielle, thermique, cinétique ...) (2) puis retourne à son état initial S_0 en émettant de la fluorescence (3). Un diagramme énergétique simplifié de Jablonski [26] sur le phénomène de fluorescence est représenté à droite.

La molécule fluorescente est adaptée à l'application. Elle est choisie selon le système d'excitation-détection, qui est adapté à l'instrument et à la molécule fixée sur l'échantillon que l'on souhaite détecter. Les orbitales atomiques les plus élevées des fluorophores déterminent l'efficacité et la longueur d'onde de fluorescence. Dans l'analyse du scanner à fluorescence, on utilise des molécules synthétiques qui présentent des cycles aromatiques⁵ avec des liaisons π ⁶ mobile. Le Tableau 1 répertorie quatre protéines fluorophores et deux molécules avec des cycles aromatiques qui peuvent être utilisées pour des mesures de fluorescence.

	λ Excitation (nm)	λ Emission (nm)
CFP	434	476
EGFP	488	510
YFP	514	529
Ds RED	554	586
Cy 3	550	570
Cy 5	650	670

Tableau 1 : Tableau indiquant les longueurs d'ondes maximales d'excitation et d'émission des différents types de protéines fluorescentes [27, 28]. La nomenclature FP signifie Fluorescent Protein et les lettres devant correspondent à la couleur d'émission de la molécule : C pour Cyan, G pour Green, Y pour Yellow. Le nom de la protéine Ds Red est un diminutif de sa provenance qui est un gène d'un corail du nom de Discosoma de couleur rouge [29]. La Cy3 et Cy5 sont des Cyanines qui sont des molécules fluorescentes.

De manière générale, les fluorophores ne sont pas utilisables directement pour la mesure d'état fonctionnel de surface. Elles doivent avoir la possibilité de se lier aux molécules qui sont ancrées à la surface et que l'on souhaite caractériser par fluorescence. Il est donc nécessaire de modifier le fluorophore afin qu'il puisse se lier aux molécules d'intérêt. Un exemple de modification est illustré dans la Figure 7.a et fait intervenir un système de type clef-serrure pour la liaison avec les molécules d'intérêt. Le couple clef-serrure représente la fonctionnalisation de surface avec une molécule qui vient établir des liaisons entre elles. Le fluorophore Cyanine (Cy3) [30] de la Figure 7.b est connecté au couple clef-serrure par une chaîne poly-carbonée nommée « linker ». Cette ensemble Cy3-Linker-Protéine est appelé marqueur, étiquette ou tag.

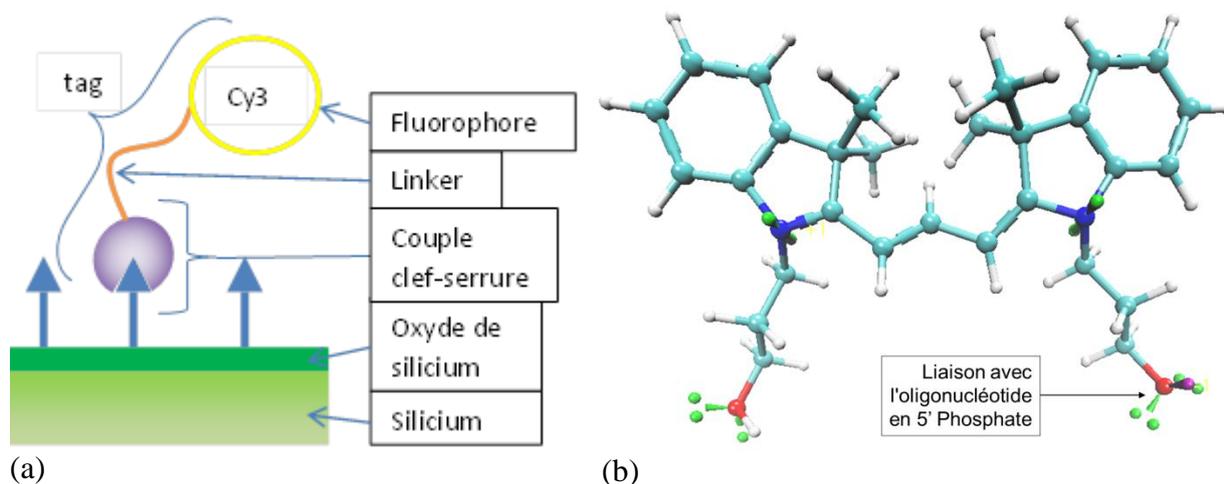


Figure 7 : (a) Représentation schématique d'un couplage du fluorophore Cy3 avec une surface par l'intermédiaire d'un couple clef-serrure et un linker. (b) Représentation 3D de la Cyanine 3 réalisée avec VMD (Visual Molecular Dynamics) [31].

⁵ Le cycle aromatique représente un hexagone régulier. Sa forme la plus simple est composée de six atomes de carbones et six atomes d'hydrogène afin de créer le benzène. Les atomes du cycle étant tous à la même distance, les électrons des doubles liaisons peuvent aller sur les simples liaisons sans contraintes de manière autonome. Les électrons sont donc mobile à l'intérieur de l'hexagone ce qui entraîne une fluorescence.

⁶ La liaison π ou π est une liaison chimique covalente double entre deux atomes qui entraîne une certaine rigidité de la liaison par rapport à une liaison covalente simple sigma, libre de rotation.

Le Cy3 a été choisi pour sa longueur d'onde de fluorescence qui est compatible avec l'instrument utilisé au DTBS (LS Reloaded™ from TECAN, Männedorf, Switzerland) pour permettre d'exciter les molécules Cy3 et Cy5. Les micro-réseaux fonctionnalisés sont illuminés avec un laser d'une longueur d'onde de $\lambda = 532$ nm (qui est proche de celle d'excitation de la Cy3 à $\lambda_{\text{excitation}} = 550$ nm) et émettent une fluorescence à $\lambda_{\text{émission}} = 570$ nm si la Cy3 est présente sur sa surface. Un exemple d'imagerie réalisé avec un scanner à fluorescence d'un micro réseau est représenté Figure 8.

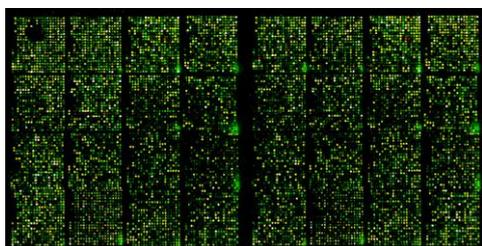


Figure 8 : Image obtenue par un TECAN LS200 d'une lame de verre avec des micro-réseaux.

ii. Mesure quantitative du taux de fonctionnalisation par fluorescence

Une fois l'image de fluorescence obtenue, elle doit être comparée avec une échelle de concentration surfacique qui utilise des molécules de fonctionnalisation de la surface. Cette comparaison est réalisée grâce à une calibration de l'intensité de fluorescence. Pour cela, un ensemble de concentrations connues est préparées et déposées sur une surface, puis les mesures de fluorescences sont effectuées. Une courbe d'étalonnage reliant la concentration de Cy3 à l'intensité mesurée peut donc être construite, un exemple est représenté Figure 9.

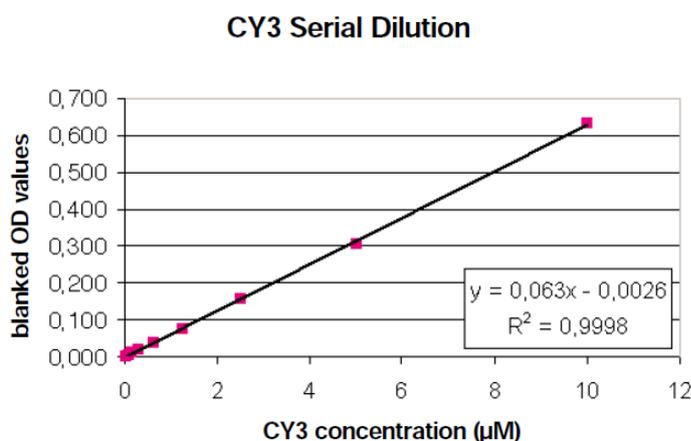


Figure 9 : courbe d'étalonnage du fluorophore Cyanine 3 à une longueur d'onde de 260 nm [32]

Le scanner à fluorescence des micro-réseaux permet de caractériser des surfaces fonctionnalisées, c'est une technique référence dans ce domaine. Cependant, certaines difficultés sont à prendre en considération car les mesures pour le contrôle de procédés présentent trois grands inconvénients :

- Généralement, elles ne peuvent pas être réalisées directement sur les dispositifs. Elles se font donc, le plus souvent, sur des échantillons prévus à cet effet dits « échantillons de monitor ou témoin ».
- Elles doivent suivre des étapes de préparation d'échantillons, coûteuses et destructives, en plus de celles des procédés.
- Leurs résolutions spatiales (5-10 μm) ne permettent pas d'identifier les sites fonctionnalisés de façon individuelle.

La qualité de la mesure de fluorescence est dépendante de certains aspects qui peuvent avoir un impact sur les valeurs mesurées. Le premier paramètre à prendre en compte est l'absorption de la lumière émise par le fluorophore de la surface (dans notre cas, la Cy3 sur du silicium). Pour atténuer cette absorption, une couche d'oxyde de silicium est réalisée avant les procédés de greffages. Son épaisseur permet le contrôle de la quantité de fluorescence absorbée par le silicium (cf. Figure 10). Pour optimiser la mesure, l'absorption de la lumière émise par la Cy3 doit être la plus faible possible. La couche d'oxyde déposée sur les échantillons du DTBS est de 100 nm d'épaisseur (cf. Figure 10), ce qui est optimal pour capter un maximum de fluorescence. Il est possible de réaliser un substrat permettant d'accentuer le signal d'émission des fluorophores par l'utilisation d'une surface multicouche réalisée au CEA [33].

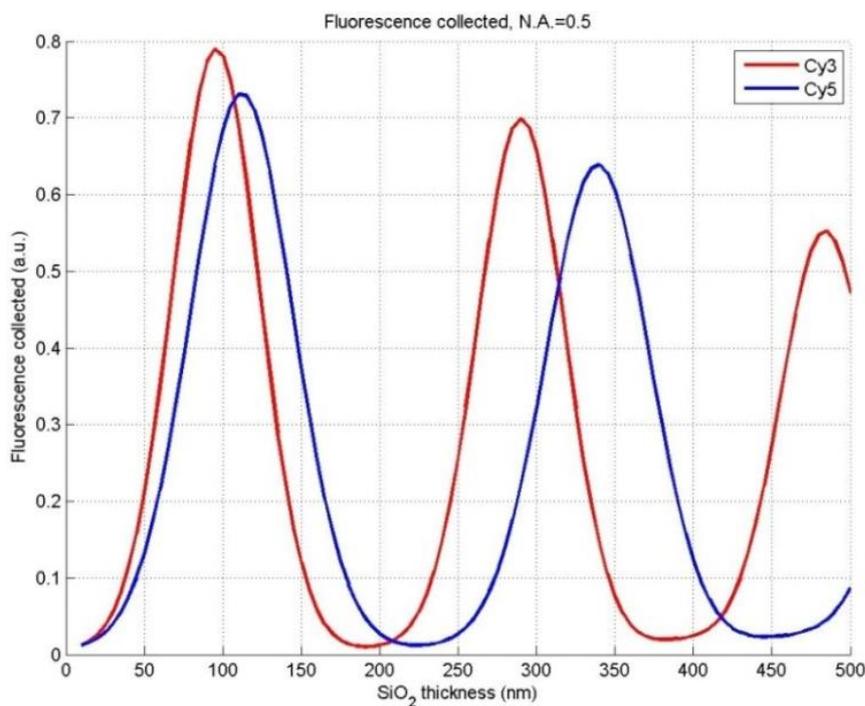


Figure 10 : Spectre de Fluorescence de la Cy3 et Cy5 en fonction de l'épaisseur d'oxyde de silicium

Le deuxième paramètre à prendre en compte est la texture de la couche d'oxyde qui joue un rôle prépondérant. Elle peut entraîner des variations importantes dans le signal de fluorescence, ainsi que dans le rapport signal/bruit. La Figure 11 montre la différence du signal obtenu sur une surface de silicium plane et sur une surface rugueuse. La variation de rugosité influe sur l'intensité de fluorescence : l'intensité ne varie que très peu sur l'échantillon de contrôle qui est une surface plane.

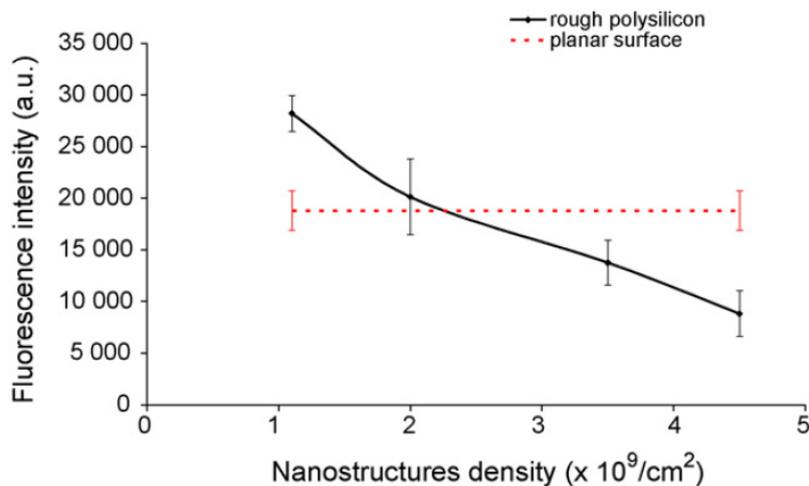


Figure 11 : Spectre de fluorescence de la Cy3 enregistré pour une surface plane (Si/SiO 100 nm) et une surface nano-structurée (Si/SiO₂ 100 nm) avec une couche de 50 nm d'oxyde à rugosité variable par-dessus [34].

Le troisième paramètre à considérer est le reste de fluorophore parasite non lié à la surface. Ce type d'artefact augmente la quantité du signal de façon non spécifique. Ce désagrément est limité par des procédés de lavage de surfaces afin d'enlever un maximum de fluorophores non liés, et donc non spécifiques. Des résidus de fluorophores parasites peuvent rester bloqués ou être protégés par la topographie. Cet effet de parasitisme s'accroît par la structuration de surface résultant des étapes de micro-fabrication.

Le quatrième paramètre à prendre en compte est l'auto-bleaching : la molécule de Cy3 s'auto-éteint si la densité de fluorophores est trop importante au nm^2 . L'intensité d'émission de fluorescence enregistrée sera donc plus faible que la quantité liée à la surface. Les valeurs de la fonctionnalisation de la surface seront donc sous évaluées.

Le cinquième paramètre à prendre en considération est la sensibilité du fluorophore qui se dégrade à la lumière. Il est donc nécessaire d'appliquer une protection contre la lumière aux échantillons avant la mesure. Le laser lui-même détruit la Cy3, la mesure ne peut donc pas être réalisée au même endroit, au risque d'avoir une décroissance de la fluorescence.

En prenant en compte ces différents aspects, il est possible d'estimer la quantité de Cy3 fixée sur la surface étudiée par comparaison avec l'intensité de la lumière enregistrée et une gamme étalon. Cela permet, de manière indirecte, de visualiser et quantifier la fonctionnalisation de surface par l'intermédiaire d'une image d'intensité de fluorescence. Pour améliorer le suivi et la comparaison, une démarche métrologique a été développée en produisant des standards [35].

La mesure par fluorescence de la fonctionnalisation de surface possède l'énorme avantage d'avoir une spécificité optimale et contrôlée. Elle est la première technique et la plus développée, mais elle est destructrice, coûteuse et comporte plusieurs sources d'erreurs. Au DTBS, elle est utilisée plutôt qualitativement que quantitativement. C'est pour cela que nous avons cherché des méthodes de caractérisation complémentaires ou alternatives avec une démarche de métrologie. Le prochain paragraphe introduit les notions liées à la métrologie.

3. Métrologie

La métrologie peut être définie de la manière suivante :

« *La métrologie est la science des mesurages⁷ et ses applications. Elle comprend tous les aspects théoriques et pratiques des mesurages, quels que soient l'incertitude de mesure et le domaine d'application.* » [36].

Plus spécifiquement, la métrologie couvre les domaines suivants :

- La métrologie fondamentale, qui permet d'étudier le processus de mesurage, comme la modélisation, la compréhension de l'interaction sonde-matière, la performance de la mesure et sa traçabilité qui sont des aspects très importants. Il s'agit d'avoir le meilleur mesurage possible en termes de justesse, de sensibilité et de résolution.
- La métrologie pour la caractérisation des matériaux et des phénomènes. Elle permet d'aider à la compréhension (en termes de sensibilité, de résolution et de quantité d'informations) d'un procédé physique, chimique ou biologique grâce à différents types d'instruments. La mesure doit être reproductible et permettre une analyse quantitative des données.
- La métrologie des développements et le contrôle des procédés. Elle a pour but de permettre le développement des procédés ainsi que des nouveaux matériaux. Ce type de métrologie est souvent associé à la notion de conformité ou qualité, car la plupart des produits répondent à des spécifications précises, afin que la production soit économiquement viable, pour l'industriel et le consommateur.

La métrologie est donc décisive dans la production de connaissances scientifiques pour permettre leurs applications technologiques. Dans notre cas, pour la fonctionnalisation de surface, nous sommes soumis à des contraintes d'échelles nanométriques (0-100 nm). La métrologie à cette échelle est donc appelé nanométrie.

a) Les challenges de la métrologie

Les nanotechnologies sont un enjeu clef pour la société d'aujourd'hui. Elles permettent la production de produits toujours plus innovants grâce à de nouveaux matériaux. La production industrielle est directement dépendante du développement de la nanométrie. Dans notre contexte, la fonctionnalisation de surface est une des étapes critiques dans de nombreux procédés industriels (ex : laboratoires sur puce, délivrance de médicaments ciblés, capteur COV, nez électroniques, etc.).

⁷ Le mesurage est le processus consistant à obtenir expérimentalement une valeur que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur.

Il faut avant tout trouver un instrument de mesure qui permet une analyse et une imagerie non destructrice des surfaces fonctionnalisées et avec une résolution spatiale inférieure à 10 nm. Pour remplir ces conditions, les voies de développement sont :

- L'augmentation de la résolution jusqu'à la mesure des sites actifs biomoléculaires.
- La définition des paramètres de mesures pertinents, ainsi que le développement de la méthode de mesure qui permet une dissociation de la topographie et de l'interaction de l'état fonctionnel des surfaces.
- Le temps de la mesure qui doit être suffisamment court pour être compatible à un contrôle en ligne de production des dispositifs.

Les challenges sur les performances de la mesure (justesse, fidélité, traçabilité) seront plus ou moins importants en fonction de l'application industrielle visée. Elles sont dépendantes des spécifications des produits, des clients, du coût, du temps de vie et de développement. Toutes ces propriétés dépendent aussi de l'importance des technologies de caractérisation (AFM, MEB, XPS, etc.). Ces challenges sont représentés dans la Figure 12.

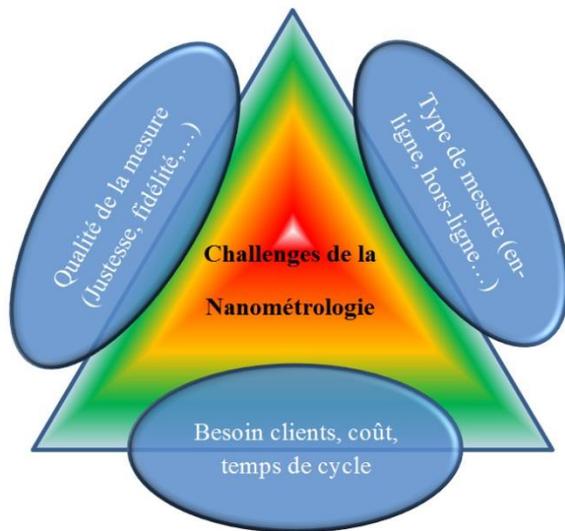


Figure 12 : Schéma représentatif des challenges de la nanométrie en fonction des différentes spécificités d'un produit

C'est en prenant en compte ces divers aspects que les challenges pourront être évalués et surmontés. Mon sujet de thèse dépend des mesures quantitatives de l'état fonctionnel d'une surface et est organisé autour du triangle de la Figure 12. La mesure doit être suffisamment résolue, sensible (aux changements des procédés) et la plus directe possible. Nous parlerons premièrement de l'impact de la métrologie à l'échelle nanométrique et ses notions de bases.

a) Concept de la métrologie et de la terminologie

Quelques notions et concepts de base ainsi que des spécificités rencontrées dans l'évaluation des performances vont être abordés. Les concepts de base en métrologie peuvent être associés aux termes : mesurande, incertitude de la mesure et traçabilité métrologique [37].

Quelques définitions concernant la métrologie sont rappelées ci-dessous selon le *Vocabulaire International de Métrologie* « VIM » [36] :

Mesurande : *grandeur que l'on veut mesurer.*

Incertitude de la mesure : *paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées.*

Traçabilité métrologique : *propriété d'un résultat de mesure selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'étalonnages dont chacun contribue à l'incertitude de mesure.*

Chaque fois qu'une mesure est réalisée, nous obtenons une valeur numérique de la grandeur que l'on veut déterminer. Les résultats d'une série de mesures présentent des écarts systématiques et aléatoires par rapport à la valeur « réelle ». Pour présenter plus simplement ces concepts, imaginons des tireurs qui tentent d'atteindre une cible à une certaine distance. La Figure 13 (a) montre les résultats de quatre tireurs et la Figure 13 (b) montre les histogrammes respectifs des distributions de probabilité pour chacun d'entre eux.

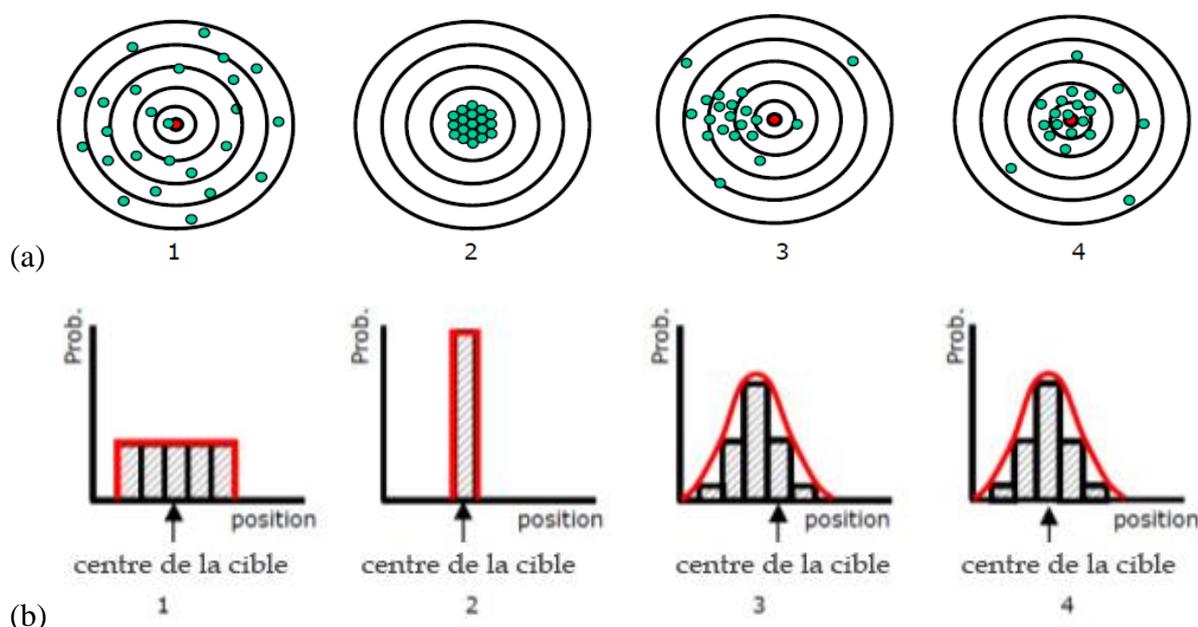


Figure 13 : Représentation schématique de plusieurs cibles qui évoque les différents types de résultats de plusieurs tireurs (a) et leur histogramme respectif (hachuré gris), ainsi que (en rouge) des distributions de probabilité de position des essais sur les cibles en (b). Le tireur n°1 réalise des tirs non fidèles en répétition mais justes. Le tireur n°2 est très fidèle et juste. Le tireur n°3 est fidèle mais non juste et le tireur n°4 est fidèle et juste.

Le point rouge au centre de la cible, représente la valeur vraie ou de référence. La performance de chaque tireur peut ainsi être évaluée facilement. On voit que la cible du tireur n° 1 est caractérisée par une dispersion assez homogène et large (la distribution de probabilité est uniformément égale pour toutes les positions mais avec une dispersion large). Les impacts sur la cible du tireur n° 2 sont tous centrés sur le point rouge avec une très faible dispersion (la distribution de probabilité des positions d'impacts est aussi uniforme mais avec une très faible dispersion). La cible du tireur n° 3 présente des impacts assez groupés mais généralement à gauche (sa distribution de probabilité est une gaussienne qui n'est pas centrée). Pour finir, le tireur n° 4 a une cible similaire au n° 3 avec une dispersion moyenne mais centrée sur la cible (sa distribution est une gaussienne centrée).

Ces différents résultats peuvent être caractérisés par des termes métrologiques comme :

Justesse de mesure : *étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence.* Le résultat des tireurs 1, 2 et 4 est juste.

Fidélité de mesure : *étroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées.* Dans ce cas le résultat des tireurs 2,3 et 4 est fidèle.

Exactitude de mesure : *étroitesse de l'accord entre une valeur mesurée et une valeur vraie d'un mesurande.* Il est nécessaire de préciser aussi la note n°1 selon [36] : *L'exactitude de mesure n'est pas une grandeur et ne s'exprime pas numériquement. Un mesurage est quelquefois dit plus exact s'il fournit une plus petite erreur de mesure.*

On peut donc conclure que les résultats du tireur n° 2 sont les plus exactes, suivi par le n° 4 qui présente une valeur moyenne centrée avec une dispersion. Les tireurs n° 1 et 3 sont équivalents : dans un cas, la valeur moyenne est centrée mais avec une forte dispersion et dans l'autre, la valeur moyenne est non centrée avec une faible dispersion.

b) De l'erreur à l'incertitude de la mesure

L'exemple des tireurs, illustre bien les concepts de base de la métrologie ainsi que l'intérêt de la quantification de l'incertitude de la mesure. Cette quantification prend en compte les contributions des erreurs qui permettent une comparaison objective des résultats. Un artefact dans un résultat peut être quantifié et corrigé par comparaison avec un étalon certifié afin de rendre la mesure traçable. Dans l'exemple des cibles, le tireur n° 3 n'est pas juste, l'artefact du tir peut être causé par une arme mal centrée.

Une évaluation de l'incertitude de la mesure implique une quantification des variations liée aux erreurs systématiques (comme celle du tireur n° 3) et aux erreurs aléatoires. Une référence clef est le guide pour l'expression de l'incertitude de mesure ou « GUM » *Guide of the expression of Uncertainty in Measurement* [38]. Il donne des conseils et des méthodologies standards pour la quantification et l'expression des incertitudes de mesures. Ce guide propose deux méthodes de quantification de l'incertitude de mesure, qui sont définies et expliquées en détails.

L'incertitude de type A : Elle se base sur l'accomplissement d'une série de répétition d'un mesurage, en gardant les mêmes conditions de mesure lors de sa réalisation. Elle permet l'évaluation des variations provenant de sources aléatoires.

L'incertitude de type B : Elle utilise un seul mesurage et s'appuie sur une quantification de l'incertitude reliée à tous les moyens d'informations accumulés lors de la mesure. L'ensemble de ces moyens d'informations peuvent comprendre : les spécifications du fournisseur des instruments de mesure, les spécifications d'étalons, les anciennes séries de mesures, les valeurs de références connues provenant d'ouvrages, les propriétés des instruments et matériaux utilisés, etc.

L'incertitude de type A est fondée sur le calcul des variances des échantillons de mesure. Ainsi, la moyenne \bar{x} de ces mesures est définie par :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.1)$$

où n est le nombre de mesure et x_i est un nombre fini de valeurs. L'écart type des mesures peut se calculer selon l'équation (1. 2). Elle nous permet de quantifier u_A l'incertitude de type A et est définie de façon standard pour un niveau de confiance de 68%.

$$u_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (1.2)$$

En règle générale, le nombre de mesure est limité (n est petit et fini) et le niveau de confiance standard n'est pas suffisant. L'incertitude n'est donc pas représentative de la dispersion de la population de la mesure. Une correction de « student⁸ » est appliquée pour avoir une meilleure estimation de l'incertitude.

Dans l'évaluation de l'incertitude de mesures, il est important de prendre en compte les erreurs produites de façon systématique qui ne peuvent pas être contrôlées, comme les erreurs de calibrations. Elles peuvent être incluses dans les incertitudes de type B. Pour tenir compte de toutes les incertitudes de type B d'une mesure, un modèle peut être développé avec les paramètres liés aux sources d'erreurs systématiques. Nous obtiendrons une mesure dont le paramètre y dépend de M variables, par une relation fonctionnelle f de l'équation (1. 3).

$$y = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_M) \quad (1.3)$$

L'incertitude des différentes variables M , sont connues et ne sont pas corrélées. Elles sont propagées en utilisant une approximation en série de Taylor. Le résultat de cette propagation représente l'incertitude de type B u_B qui est décrite selon l'équation (1. 4).

$$u_B = \sqrt{\sum_{i=1}^M \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u_{x_i}^2} \quad (1.4)$$

Les deux types d'incertitudes A et B se combinent pour avoir une incertitude combinée u_c de la mesure selon (1. 5). Cette combinaison est effectuée en utilisant à nouveau la loi de propagation d'incertitudes :

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (1.5)$$

⁸ La correction de Student appliquée est issue de la loi t de Student qui est une loi de probabilité de variable aléatoire. Généralement, la loi t de Student est utilisée pour des séries d'échantillons de petites tailles. Le facteur de correction appliqué dépend du degré de liberté souhaité et du nombre de mesure. Il peut être calculé selon une fonction de la loi de Student ou en utilisant des tables. Ces tables ont des valeurs de t déjà calculé en fonction de différents degrés de liberté et différents nombres de mesure. Il suffit simplement de se référer à la bonne valeur t en fonction de nos besoins pour l'utiliser comme facteur de correction.

Dans certains cas, le niveau de confiance de la mesure (généralement de 68%) n'est pas suffisant, on utilise alors un facteur d'étendue k pour exprimer une incertitude étendue U_T . Ce facteur est typiquement compris entre 2 et 3. La valeur de l'incertitude combinée est alors multipliée ce facteur k :

$$U_T = k u_c \quad (1.6)$$

L'effet de l'élargissement de l'incertitude de mesure est représenté Figure 14. Les résultats des mesures sont finalement exprimés de la manière suivante :

$$X = \bar{X} \pm U_T \quad (1.7)$$

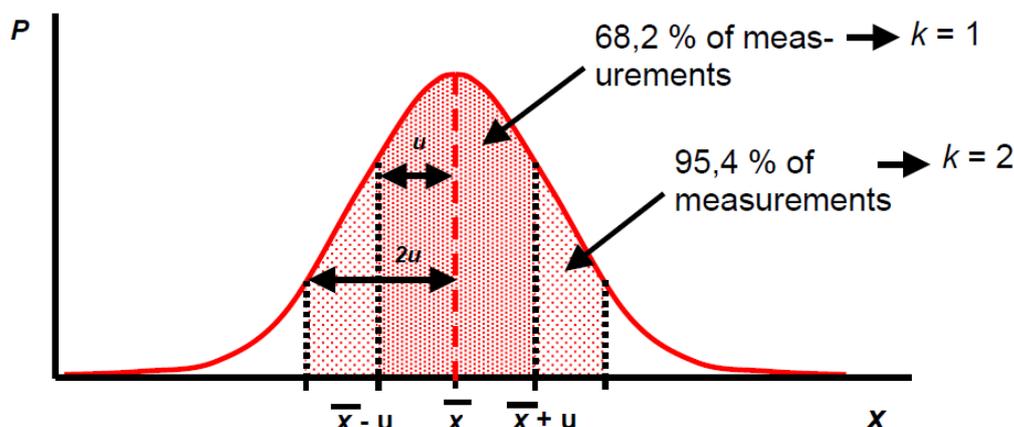


Figure 14 : Représentation d'une distribution gaussienne avec le niveau de confiance et l'intervalle de mesures correspondante. Un niveau de confiance de 2 correspond à un intervalle contenant 95,4% des données.

Selon le niveau d'assurance que l'on veut apporter aux résultats, l'intervalle de confiance de la mesure sera plus ou moins important. Pour que la fabrication d'un produit soit la plus profitable possible, l'intervalle de confiance des contrôles réalisés doivent être à 99 % ou $k=3$. Seulement 1 % des mesures ne sont pas dans les valeurs attendues, c'est ce que nous appelons les spécifications de mesures, ou la spécification à « six sigmas ». Elle représente l'étendue du niveau d'assurance de la mesure qui représente trois fois l'incertitude de chaque côté de la moyenne, donc $k=3$ dans l'équation (1.6).

Une fois que la variation de la mesure par son incertitude est quantifiée, il est nécessaire d'établir la capabilité de la mesure (CPM). Elle détermine la capacité à contrôler un procédé par comparaison entre la variabilité de la mesure et les spécifications du procédé en fonction de la limite haute (LH) et de la limite base (LB) de la fenêtre de procédé. On a donc :

$$CPM = \frac{(LH - LB)}{6 u_c} \quad (1.8)$$

On dit alors qu'une mesure est capable de contrôler un procédé si $CPM > 10$; si $3 < CPM < 10$ alors la mesure peut contrôler le procédé de façon acceptable. Cependant, si $CPM < 3$ la mesure n'est pas capable de contrôler le procédé.

c) Les techniques de mesures de fonctionnalisation de surface

Il existe peu de techniques qui puissent mesurer un taux de fonctionnalisation de façon directe. La technique la plus connue et utilisée est la microscopie de fluorescence (cf. La fluorescence) qui nécessite une étape de marquage d'un fluorophore approprié. Cette étape doit obligatoirement se faire sur le produit ou sur des échantillons témoins, ce qui rend l'opération coûteuse.

La microscopie électronique peut être un bon candidat grâce à sa résolution spatiale (0,1 nm) pour les mesures de fonctionnalisation, mais ces mesures doivent être réalisées sous vide. Le temps d'analyse ainsi que la préparation des échantillons (par cryogénie et métallisation) sont longues (24 h). Ainsi, ces contraintes limitent l'utilisation de cette technique.

Les progrès réalisés ces dernières années, permettent l'analyse d'une molécule par microscopie à fluorescence, on parle alors de nanoscopie [39]. Les inventeurs de la nanoscopie ont été récompensés par le prix Nobel de chimie 2014 [40]. Pour une revue sur le sujet on peut se rapporter à la référence [41]. Les résolutions de la nanoscopie sont de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres, ce qui en fait une technique de choix. Cependant, il reste toujours un problème de coût important pour l'instrument et l'obligation d'utiliser des molécules de marquage.

Il est difficile de trouver une solution qui permette de répondre aux contraintes de coût (concernant les procédés) de préparation des échantillons et du caractère non-destructif de la mesure. C'est pour ces raisons que nous avons étudiés des approches alternatives.

L'AFM a été choisi car il peut aller au-delà de ces difficultés. Il doit toutefois être utilisé dans un mode spécifique (modulation de fréquence permettant le contrôle du degré d'intrusion sur la surface) et avec un nanotube de carbone (CNT pour carbon nanotube) comme extrémité de la pointe. Ce type de pointes avec un CNT permet de limiter son usure, d'avoir une bonne résolution, de rendre possible son greffage à l'extrémité. Il permet d'éliminer l'étape de marquage par des fluorophores et réaliser des mesures quantitatives directes grâce aux mesures d'interactions. Le chapitre suivant détaille le fonctionnement d'un AFM avec différents modes d'utilisations, la réalisation de sonde CNT et l'interprétation physique de sa déformation.

Chapitre 2 :

**Une solution possible : l'utilisation d'un AFM
en mode FM avec des sondes CNT**

1. Microscope à force atomique

a) Introduction, historique et principe

Parmi les instruments à sonde locale, le microscope à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscope*) est le plus répandu. Il permet d'accéder rapidement avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre, à une grande variété de propriétés de surfaces (mécaniques, électriques, magnétiques, etc.). Il est très modulable et peut fonctionner à l'air, dans le vide ou en milieu liquide avec une préparation peu contraignante de l'échantillon. L'AFM est utilisé dans de nombreux domaines tels que la physique, la chimie, la micro-informatique ou la biologie. Il est employé dans les laboratoires de recherche liés aux nanosciences, ainsi que dans l'industrie comme outil de contrôle de production.

La Figure 15 représente le principe général des microscopes à force atomique :

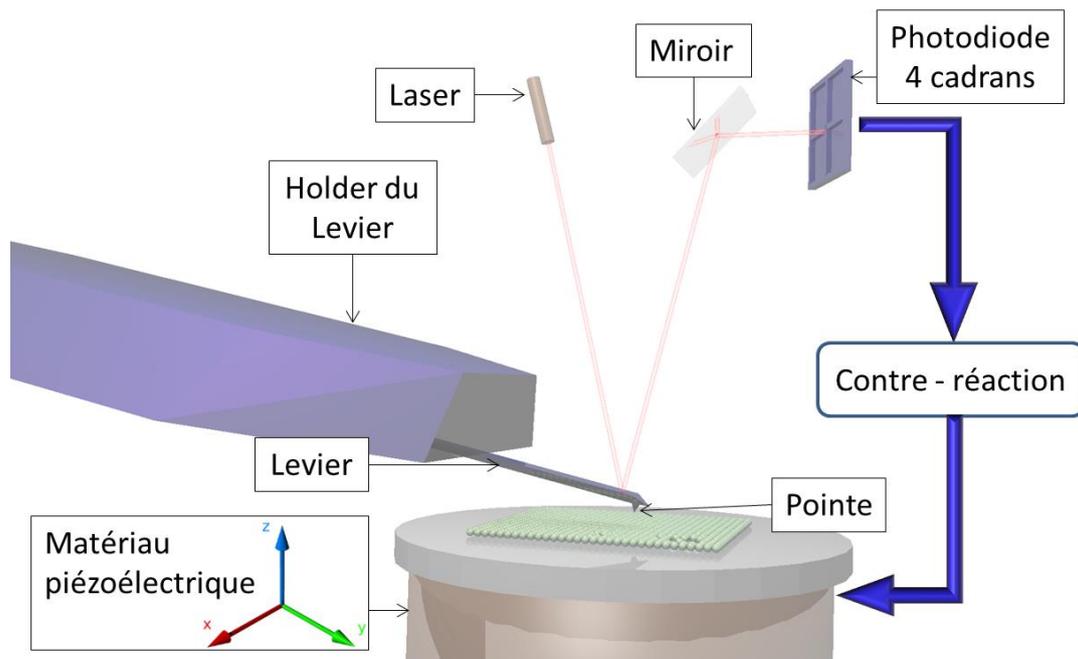


Figure 15 : Schéma de principe de l'AFM avec une détection optique.

Les techniques de sonde locale, appelées aussi techniques de champ proche, sont toutes basées sur le balayage de surfaces par une pointe. Une ou plusieurs céramiques piézo-électriques permettent le déplacement de la pointe par rapport à l'échantillon dans une ou les trois directions de l'espace. Un système de contre-réaction permet le contrôle des déplacements selon la direction z qui est perpendiculaire à la surface.

En AFM, la pointe se trouve sur l'extrémité libre d'un levier, l'autre partie est fixée sur un holder pour faciliter son utilisation. Les interactions entre la pointe et la surface entraînent des changements de courbure du levier. Pour suivre ces variations, on utilise le plus souvent une détection optique : un faisceau laser est envoyé sur l'extrémité libre du levier qui reflète celui-ci, pour éclairer un assemblage de photodiodes en quatre cadrans. Ces photodiodes permettent la conversion des photons du laser en différence de potentiel. Si on observe une variation de la différence de potentiel entre les photodiodes du haut et du bas, un

déplacement vertical (déflexion) du levier est enregistré, et une variation de la différence de potentiel entre les photodiodes de droite et de gauche indique une torsion du levier.

Les paragraphes suivant décrivent les principaux éléments de l'AFM: la pointe et le levier, les céramiques piézo-électriques, la boucle de contre-réaction et le système de limitation des vibrations. Nous évoquerons ensuite les interactions possibles entre la pointe et l'échantillon.

b) Les éléments :

i. La pointe et le levier

La pointe est l'élément clef des techniques de champ proche car ses propriétés (matériau, forme, géométrie) déterminent le type d'interaction avec l'échantillon et la résolution des mesures. La plupart des opérateurs utilisent des pointes commerciales (cf. Figure 16), fabriquées avec un mono-bloc de silicium/silice (parfois nitrure de silicium), par l'intermédiaire de techniques de micro-fabrication. Les pointes peuvent être pyramidales ou coniques, au bout d'un levier rectangulaire ou triangulaire. Selon le mode d'utilisation de l'AFM, différentes raideurs de leviers sont utilisées (10^{-3} à 10^2 N.m⁻¹). Ces valeurs dépendent du matériau qui le constitue et de sa géométrie. Pour un levier rectangulaire de longueur L , d'épaisseur e , de largeur l et avec un module d'Young du matériau E , sa raideur normale k est :

$$k = E \frac{le^3}{4L^2} \quad (2.1)$$

La raideur du levier permet de déterminer l'ordre de grandeur des forces mesurées dans le cas où il ne vibre pas (modes « contact » en opposition aux modes « dynamiques » que nous verrons par la suite) : une déflexion de l'extrémité de la pointe de 10 nm avec une raideur de 0,1 nN.nm⁻¹ donne une force de contact mesuré de 1 nN.

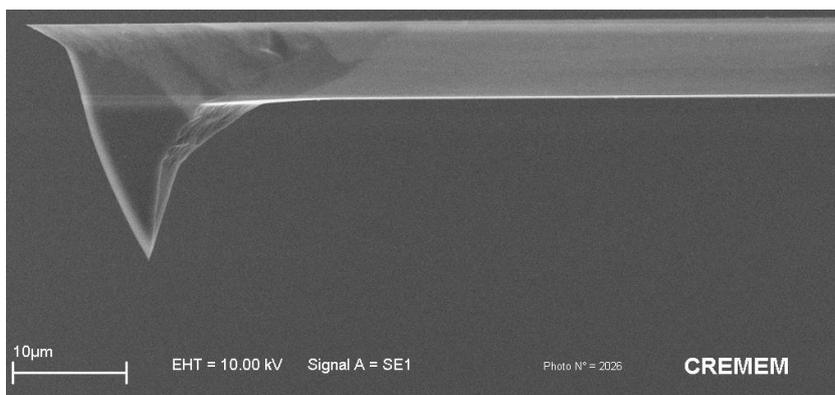


Figure 16 : Image de microscopie électronique à balayage, vue de profil d'une pointe et levier en monobloc de silice/silicium. La pointe est pyramidale et le levier est rectangulaire.

Les leviers peuvent avoir un dépôt réfléchissant sur leur face arrière pour optimiser la réflexion du laser et ainsi augmenter le rapport signal/bruit. Il est possible de rendre la détection sensible à des forces électrostatiques ou magnétiques par un dépôt de film mince, métallique ou magnétique sur la pointe. Les pointes peuvent aussi être rendues conductrices par un dépôt de diamant, ou être fonctionnalisées avec des molécules chimiques ou biologiques (mesure de forces de reconnaissances moléculaires, ligands et récepteurs) [42-44]. On recherche des pointes solides, les plus petites possibles.

ii. Les céramiques piézoélectriques

Pour contrôler les déplacements de la pointe au-dessus de l'échantillon, des céramiques piézoélectriques sont utilisées. L'effet piézo-électrique est relié à un déplacement du barycentre des charges dans un cristal à maille non centro-symétrique. Une force extérieure appliquée sur un matériau piézoélectrique change l'orientation des dipôles dans la cellule élémentaire et déforme le cristal : les propriétés élastiques et diélectriques sont couplées. A l'inverse, une différence de potentiel appliquée au cristal provoque une déformation et donc un déplacement. C'est cette dernière propriété qui est utilisée pour les techniques de sondes locales.

La réponse des céramiques n'est pas linéaire, elle présente une hystérésis liée à des effets de polarisation cristalline et à des frictions moléculaires. Elle présente également un phénomène de dérive lente, qui la déforme dans le temps. Pour limiter cette distorsion, la plupart des systèmes commerciaux récents incluent des capteurs de position qui corrigent en temps réel la réponse des céramiques (systèmes en boucle fermée « close loop »). Selon les systèmes, les céramiques piézoélectriques peuvent être sur la pointe, sous la surface, ou sur les deux, en tube ou en tripode.

iii. La boucle de contre réaction

Si la pointe balaye l'échantillon sans précaution particulière, elle risque de se détériorer avec la surface imagée. Pour éviter cela, une boucle de rétroaction est appliquée sur un signal (comme la déflexion du levier, en mode « contact ») pour permettre de rapprocher ou d'éloigner la pointe (dans la direction perpendiculaire à la surface, soit le piézo dans la direction « z »). Le signal maintenu constant par la boucle de rétroaction, dépend du mode d'utilisation de l'AFM. En balayant la surface, on enregistre ainsi le déplacement des céramiques qui permettent de maintenir la déflexion constante : c'est le « signal de hauteur ». Cette boucle de contre-réaction sur le déplacement vertical du piézo différencie la résolution verticale de la résolution spatiale x et y . Dans les techniques de champ proche, c'est dans la direction verticale « z » que la résolution est la meilleure.

La boucle de contre-réaction comprend généralement un système « *PID* » (Proportionnel, Intégral, Dérivé). Il compare le signal mesuré à celui de la consigne choisie et utilise la différence trouvée qu'il va :

- Multiplier par une constante « *P* » : le gain proportionnel
- Intégrer par rapport au temps, puis multiplier par une constante « *I* » : le gain intégral
- Dériver par rapport au temps puis multiplier par une constante « *D* » : le gain différentiel

La somme de ces trois signaux est amplifiée pour ajuster le déplacement du piézo et sa position.

Pour faire simple, la valeur du gain Proportionnel définit l'ampleur de la réponse du système, le gain Intégral évite l'écart entre la valeur de consigne et la valeur mesurée, et le gain Différentiel permet de jouer sur la stabilité de la boucle de contre-réaction.

L'ordre de grandeur de ces gains dépend de chaque système, seules leurs valeurs relatives sont prises en compte, elles sont décisives pour la mesure. La réponse la plus forte possible serait tentante pour un système très réactif. Cependant, cela provoquerait des instabilités de la boucle ou des sur-oscillations qui peuvent endommager fortement la pointe, la surface ou les deux. Les fabricants établissent des valeurs par défaut qui sont adaptées à la plupart des utilisations courantes. Certains systèmes proposent des optimisations automatiques. Dans le cas d'un système manuel, le réglage des gains peut s'effectuer en augmentant progressivement la valeur de *P* jusqu'à déclencher des oscillations du signal, puis la réduire jusqu'à leurs disparitions. Il faut faire de même pour les autres gains *I* et *D*.

Le choix des valeurs *PID* définissent également un temps de réponse fini qui limite la vitesse de balayage. Il est utile d'enregistrer simultanément le « signal d'erreur » (qui est le signal asservi, comme la déflexion du levier en contact) et le signal de hauteur du piézo *z*. Le signal d'erreur doit être maintenu constant, ce qui n'est pas évident en cas de brusque changement d'interaction (causé par des marches de hauteurs abruptes). C'est une situation difficile pour un système d'asservissement, où la variation de ce signal sur la marche permet de sélectionner la vitesse maximale acceptable.

iv. Isolation des vibrations

L'ensemble du système doit être isolé des vibrations pour atteindre la meilleure résolution possible.

Les images de résolution atomique ou moléculaire sont enregistrées avec de très faibles déplacements verticaux, inférieurs au nanomètre. Les vibrations basses fréquences des bâtiments peuvent ainsi masquer les résultats, particulièrement si l'AFM est situé dans les étages d'un immeuble aux murs fins. Pour isoler l'AFM de ces vibrations, il est possible de le poser sur une dalle massive au sol, situé au rez-de-chaussée et séparée de l'ossature du bâtiment. Il existe également des systèmes électroniques de compensations dynamiques des vibrations à air ou avec des matériaux piézoélectriques.

c) Interactions entre la pointe et la surface

Les interactions entre la pointe et la surface peuvent être très variées, ce qui offre une multitude de possibilités avec cette technique mais complique l'analyse. Avec comme support l'illustration d'un modèle simple (d'une pointe non déformable à apex sphérique interagissant avec une surface plane), on expliquera les principales forces qui interviennent dans les situations majoritaires en AFM. Nous pouvons trouver une description plus détaillée dans le livre de référence [45] et une en français dans la thèse de Laurent Nony qui développe plusieurs aspects fondamentaux [46].

i. Forces dérivant d'un potentiel Lennard-Jones

En l'absence de toute charge, dipôle ou aimantation, on modélise souvent l'interaction avec un potentiel de type Lennard-Jones W_{LJ} entre deux atomes ou molécules A et B distantes de D .

$$W_{LJ} = -\frac{A}{D^6} + \frac{B}{D^{12}} \quad (2.2)$$

La force verticale qui en découle est donnée par :

$$\vec{F}_{LJ} = -\vec{\nabla}W_{LJ} = \left(-6\frac{A}{D^7} + 12\frac{B}{D^{13}}\right)\vec{k} \quad (2.3)$$

À courtes distances, la superposition des nuages électroniques (des atomes ou molécules) engendre des forces répulsives importantes. Elles sont modélisées de façon empirique avec une loi de puissance (ici en $1/D^{13}$).

À distances intermédiaires, les forces de van der Waals créent une force attractive qui agit sur la pointe. Elles sont dites dispersives, de polarisation instantanée entre dipôles induits et sont présentes pour tous types de matériaux. Elles décrivent les interactions entre molécules ou atomes qui ne présentent pas de moment dipolaire permanent.

On définit différents régimes de travail selon les valeurs des forces représentées Figure 17 :

- Régime de contact : forces répulsives
- Régime de non contact : forces attractives
- Régime de contact intermittent : régime intermédiaire, où la force varie entre attractive et répulsive.

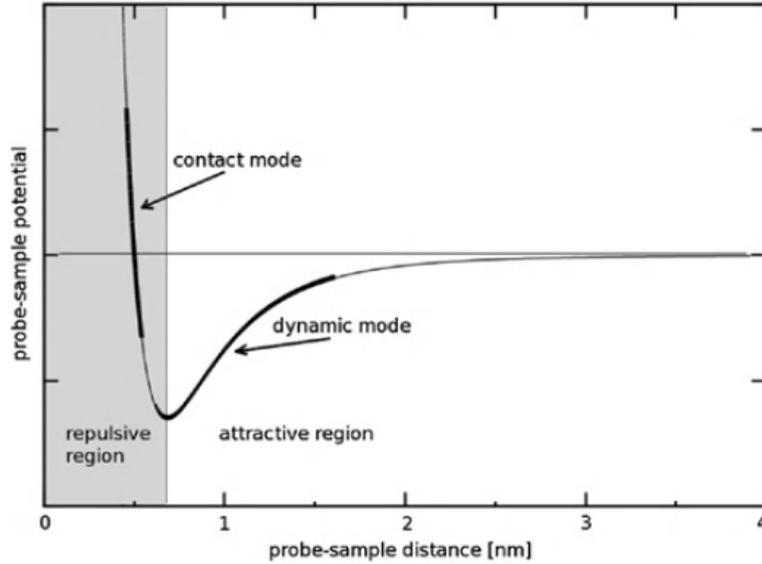


Figure 17 : Variation de la force F avec la distance D . Force entre deux atomes ou molécules dérivant d'un potentiel de type Lennard-Jones [47].

Nous verrons par la suite que ces différents régimes peuvent correspondre à des modes de l'AFM : mode statique pour le régime de contact, modes dynamiques pour le régime de contact intermittent.

ii. Force attractive entre une sphère et une surface

Dans la majorité des cas, les interactions ne se limitent pas à des interactions entre deux atomes ou molécules. Elles agissent sur des distances de l'ordre du nanomètre. À cette échelle, il faut prendre en compte la géométrie de la pointe et de la surface.

En première approximation, on peut partir de l'interaction dispersive entre deux atomes ou molécules variant en $\frac{1}{r^6}$, décrite par London [48], et on additionne les potentiels par paires d'atomes sur les volumes selon la théorie d'Hamaker [49]. Dans le cas d'une pointe d'apex sphérique, et d'une surface plane schématisée Figure 18, on obtient l'expression analytique suivante :

$$\vec{F}_{vdw} = -\frac{HR}{6D^2}\vec{k} \quad (2.4)$$

où H est la constante d'Hamaker, R le rayon de la pointe et D la distance pointe-surface. Cette force varie en $\frac{1}{D^2}$, soit beaucoup plus lentement que la dépendance en $\frac{1}{D^7}$ de l'interaction intermoléculaire.

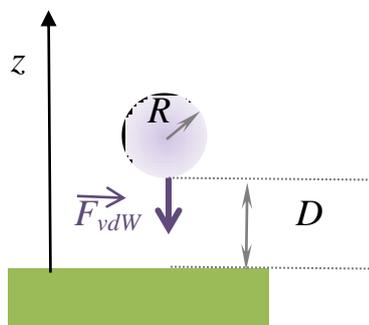


Figure 18 : Modélisation de l'interaction entre une pointe sphérique de rayon R et une surface plane distante de D .

Pour les solides en interaction dans le vide, les valeurs typiques de H sont de l'ordre de 10^{-19} J. En prenant un rayon de pointe de 12 nm, à une distance de 0,2 nm de la surface, on obtient une force de l'ordre de 5 nN.

La Figure 19 montre l'effet de cette interaction supplémentaire : la force attractive augmente et elle agit à une distance plus grande.

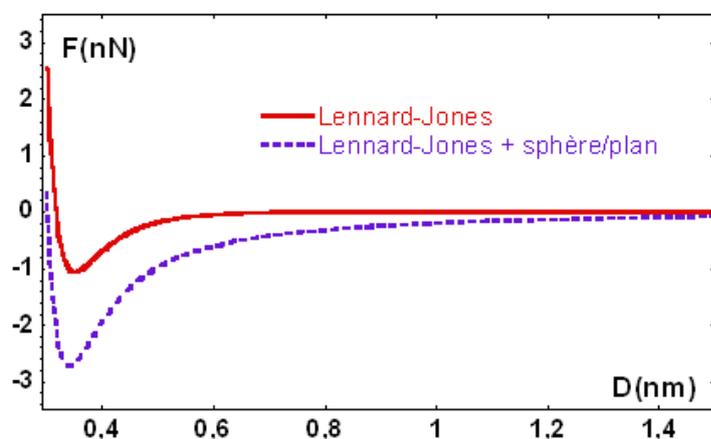


Figure 19 : Comparaison des variations de la force F .

En rouge plein : forces entre deux atomes ou molécules, forces dérivant d'un potentiel de type Lennard-Jones.

En violet pointillé : force entre une pointe et un plan où on ajoute une interaction attractive sphère/plan

iii. Force d'adhésion

Une autre force joue un rôle majeur à l'échelle du nanomètre : c'est celle d'adhésion (dont l'origine est les forces de van der Waals). Elle est définie comme l'énergie nécessaire pour décoller deux matériaux mis en contact. Nous prendrons comme illustration les geckos qui ont la capacité de marcher sur des surfaces lisses, même lorsqu'ils sont à l'envers malgré les forces de la pesanteur [50]. En effet, les pattes du gecko (cf. Figure 20) sont terminées par cinq doigts qui présentent chacun, près de 15000 poils de kératine par millimètre carré, l'extrémité de chacun d'eux est divisée en plusieurs centaines de spatules. Chaque spatule produit une force moyenne de 6,2 μ N qui peut atteindre 40 μ N si elle subit une pré-charge.

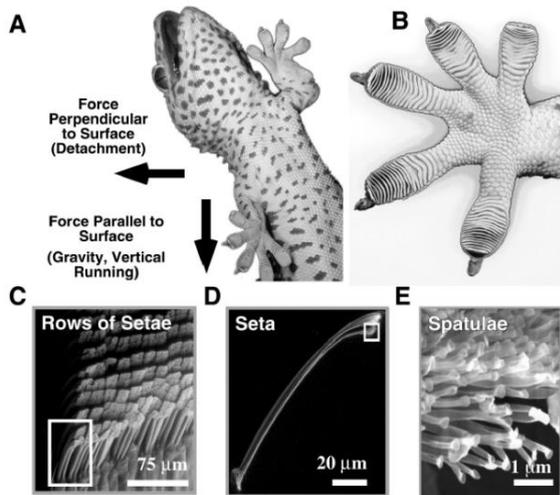


Figure 20 : Structure des pattes d'un gecko d'après [50], formées de cinq doigts, chaque doigt comporte des milliers de poils de kératine setae, (typiquement 100µm de long, 5 µm de diamètre) terminés par des structures triangulaires appelées « spatules » mesurant environ 200nm pour leurs parties les plus larges.

En AFM, dès que la pointe touche la surface, il faut appliquer cette force pour la décoller. En utilisant l'approximation de Derjaguin [51] à un système sphère/plan nous obtenons une force d'adhésion F_{adh} :

$$F_{adh} = 2\pi W_s R \quad (2.5)$$

où R est le rayon de la sphère surface et W_s l'énergie d'interaction, par unité de surface, entre deux surfaces planes.

Cette relation montre que la force d'adhésion est proportionnelle au rayon de la pointe. Le Tableau 2 ci-dessous donne quelques valeurs d'énergies d'interaction par unité de surface dans le vide.

Matériaux	Polystyrène	PTFE	Tungstène	Silicium
Energie de surface W_s en mJ.m^{-2}	32	18	4400	1400

Tableau 2 : énergies d'interaction par unité de surface pour quelques solides

Reprenons le cas d'une pointe de rayon 12 nm en silicium, on obtient une force d'adhésion de l'ordre de 105 nN, bien supérieure aux interactions de van der Waals précédentes. Dans de nombreux cas, l'adhésion perturbe les mesures. Il existe plusieurs solutions pour minimiser cette force : faire les expériences dans l'eau (voir paragraphe «Autres forces»), utiliser de très petites pointes et/ou éviter le contact entre la pointe et la surface. Il est aussi possible de limiter l'interaction de la pointe avec la surface par l'utilisation des modes dynamiques.

iv. Autres forces

Voici quelques exemples des forces habituelles rencontrées en AFM :

- Les forces capillaires : elles sont retrouvées dans les conditions atmosphériques ambiantes qui créées une couche d'eau sur les échantillons [52]. A l'approche d'une

pointe, un ménisque se forme autour de celle-ci ce qui provoque ces forces. On peut évaluer leurs ordres de grandeur F_{cap} sur une pointe sphérique de rayon R [53] :

$$F_{cap} = -4\pi\gamma_l R \cos \theta \quad (2.6)$$

avec γ_l la tension de surface du liquide et θ l'angle de mouillage. La tension de surface de l'eau est de 75 mJ.m^{-2} , ce qui donne pour une pointe de rayon 12 nm une force capillaire de 11 nN .

- Les forces hydrodynamiques : on les retrouve en milieu liquide, elles peuvent être provoquées par les vibrations du levier. Si le milieu est de l'eau, la constante diélectrique du milieu change par rapport à celle du vide, ce qui modifie la constante d'Hamaker. Ainsi, pour la silice amorphe SiO_2 , elle passe de $6,6 \cdot 10^{20} \text{ J.m}^{-2}$ (vide) à $0,2 \cdot 10^{20} \text{ J.m}^{-2}$ (eau) [54]. Cette diminution permet de réduire les forces d'adhésion.
- Les forces de déformations : elles peuvent être provoquées lorsque la pointe touche la surface. On trouve différentes théories, disponibles selon les conditions d'un système entre deux corps continus. La plus utilisée est développée par Hertz [55] et détermine les contraintes exercées sur un plan déformable par une sphère en l'absence d'adhésion (cf. Figure 21). On peut en déduire la relation entre la force répulsive $F_{el,H}$ (exercée par une pointe hémisphérique de rayon R sur une surface) et la déformation :

$$F_{el,H} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R} \delta^{3/2} \quad (2.7)$$

Avec,

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (2.8)$$

E_1 et E_2 sont les modules d'Young et ν_1 et ν_2 , les coefficients de Poisson respectifs des deux matériaux et δ est la profondeur d'indentation.

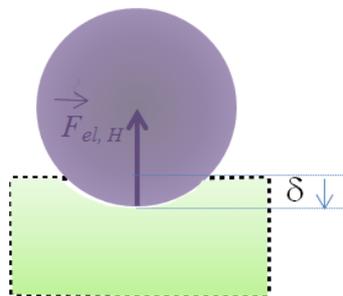


Figure 21 : Contact élastique entre une sphère et un demi-plan

Reprenons la pointe de rayon 12 nm en silice (module d'Young de 160 GPa [56] et coefficient de Poisson de $0,22$ [57, 58]), qui indente du polystyrène (module d'Young 3 GPa et coefficient de Poisson $0,33$) de 2 nm , on obtient $E^* \approx 3,3 \text{ GPa}$ et $F_{el,H} \approx 15 \text{ nN}$.

Pour tenir compte de l'adhésion, on peut recourir, selon les cas, au modèle de Jonhson, Kendal et Roberts (JKR) [59] ou à celui de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [60].

d) Imager et mesurer

Comme pour toutes les méthodes à sonde locale, l'AFM permet de visualiser des surfaces et de mesurer différentes propriétés locales.

En utilisation le mode « Image » de l'AFM, on enregistre le déplacement de la céramique piézo-électrique nécessaire pour maintenir un signal constant. En mode contact, c'est le signal de déflexion du levier qui est suivi afin de garder une force constante. Plusieurs paramètres sont à régler : le choix des gains de l'asservissement, la taille de la zone balayée, le nombre de points de mesure, la fréquence de balayage, le sens « aller » ou « retour », etc. Il est essentiel de suivre la valeur du signal de consigne pour la réalisation d'une image. On utilise majoritairement des valeurs proches de celles dite « libre » (sans interaction avec la surface) pour travailler avec une interaction pointe-surface faible, qui minimise les modifications des échantillons et/ou de la pointe. Il faut donc vérifier que la pointe accompagne correctement la surface : le profil « aller » doit être quasiment identique au profil « retour ». Selon le mode choisi, il est possible d'enregistrer différents paramètres en plus de l'image de hauteur.

Pour des mesures locales, on enregistre la variation d'un ou plusieurs signaux en se rapprochant de la surface jusqu'au contact, sur un endroit de la surface étudiée. Ce mode est appelé « courbe d'approche-retrait » et « courbe de force » en mode contact. La boucle de contre-réaction est coupée mais n'empêche pas le contrôle de la position verticale de la pointe. Les courbes d'approches-retraits caractérisent l'interaction pointe-surface. Elles permettent d'étudier des propriétés locales de l'échantillon, d'optimiser la valeur de consigne pour l'imagerie et d'identifier certains problèmes (présence de charges avec des forces à longue portée par exemple).

e) Une grande variété de modes

La diversité des forces entre la pointe et l'échantillon offre une grande variété de mode AFM. Il existe des modes de mesures locales de propriétés : électrostatiques avec des pointes conductrices (EFM pour Electrostatic Force Microscopy), de résistance du potentiel de surface (KPFM pour Kelvin Probe Force Microscopy), de propriétés magnétiques (MFM pour Magnetic Force Microscopy), etc.

Le premier mode créé et le plus simple, est celui dans lequel la pointe balaye la surface en l'éraflant (le mode contact). Cependant, l'apex de la pointe est rapidement déformé, ce qui est un inconvénient majeur. Dans ce mode, un échantillon mou comme les polymères ou les systèmes biologiques, pollue rapidement la pointe. Pour remédier à ces difficultés, les modes dynamiques ont été élaborés pour permettre une oscillation de la pointe, qui engendre un contact intermittent et minimise les forces. Ils seront décrits, sans considérer les charges, les potentiels et les dipôles.

i. Modes dynamiques

Lorsque la pointe vibre de manière sinusoïdale au-dessus de la surface, le cisaillement du déplacement latéral en mode contact est éliminé. Les forces entre la pointe et la surface s'exercent seulement pendant un laps de temps de la période T . Ce phénomène est représenté Figure 22.

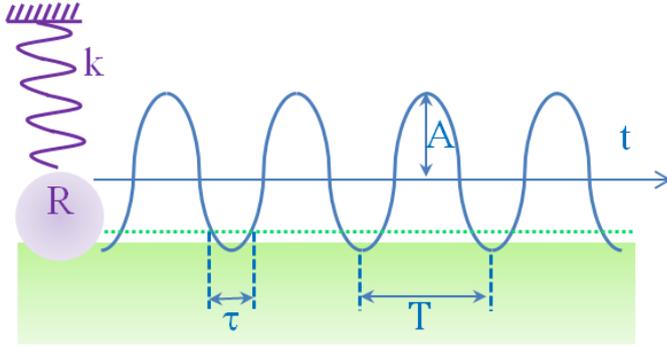


Figure 22 : Mode dynamique : une pointe (en violet) de rayon R attachée à un ressort de raideur k suit une trajectoire sinusoïdale (en bleu). Son amplitude d'oscillation est A , sa fréquence $f=1/T$. Elle est en interaction avec la surface (en vert) pendant un temps τ qui est une portion de sa période T . La ligne pointillée verte au-dessus de l'échantillon symbolise la distance à partir de laquelle la surface exerce une force attractive sur la pointe (typiquement de l'ordre du nm).

Nous allons décrire des éléments nécessaires pour la compréhension de ce manuscrit (pour plus de détails se référer à [46, 61-65]) :

La mécanique du système pointe-levier peut être modélisée par un oscillateur amorti à une dimension régi par l'équation :

$$\ddot{z}(t) + \frac{\gamma_0}{m} \dot{z}(t) + \frac{k}{m} z = \frac{F_0}{m} \cos(2\pi f t) \quad (2.9)$$

où m et k sont respectivement la masse équivalente et la raideur du levier, F_0 est le module de la force périodique et γ_0 est le coefficient de frottement relatif à la viscosité du milieu ambiant. Enfin, la pulsation propre ω_0 du levier qui s'écrit, en négligeant l'amortissement :

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.10)$$

L'équation (2. 9) possède la solution harmonique :

$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t + \varphi(\omega)) \quad (2.11)$$

Les variations de la fréquence en fonction de l'amplitude et du retard de phase par rapport à l'excitation sont représentées Figure 23 qui sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} A(\omega) = \frac{A_0}{\sqrt{Q^2 \left(1 - (\omega/\omega_0)^2\right)^2 + (\omega/\omega_0)^2}} \\ \varphi(\omega) = \tan^{-1} \left[\frac{\omega/\omega_0}{\left(\omega^2/\omega_0^2 - 1\right)} \right] \end{array} \right. \quad (2.12)$$

Cet oscillateur possède une fréquence de résonance f_0 proche de sa valeur propre, pour laquelle l'amplitude est maximale et égale à A_0 ; le déphasage est de -90° (signal en quadrature par rapport à l'excitation).

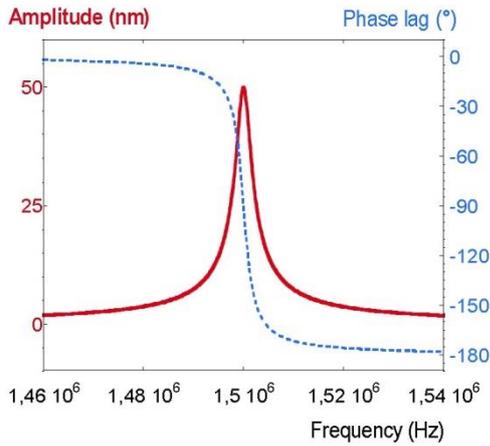


Figure 23: Exemple de courbe de résonance de l'oscillateur (pointe/levier) : l'amplitude est maximale à la fréquence de résonance f_0 , le retard de phase est nul si l'excitation est lente par rapport à f_0 , et il tend vers -180° (opposition de phase) si l'excitation est de haute fréquence. Les valeurs sont typiques de celles des leviers pour les modes dynamiques de Nanoworld : $f_0 \approx 150$ KHz, $Q \approx 500$ loin de la surface.

La réponse en fréquence est caractérisée par son facteur de qualité Q défini par :

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie moyenne stockée dans l'oscillateur}}{\text{énergie dissipée par l'oscillateur}} \quad (2.13)$$

À la résonance, l'amplitude est :

$$A(\omega_0) = A_0 = Q \frac{F_{exc}}{k} = Q a_{exc} \quad (2.14)$$

où a_{exc} est l'amplitude de l'excitation.

Pour les leviers dynamiques que nous utilisons, nous pouvons donner une approximation de Q par :

$$Q \approx \frac{\omega_0}{\gamma/m} = \frac{f_0}{\Delta f}, \quad (2.15)$$

avec Δf , la largeur de la courbe de résonance lorsque l'amplitude est égale à $A = A_0/\sqrt{2}$.

Cette relation (2. 15) permet une évaluation rapide du facteur de qualité Q . Un oscillateur avec un grand facteur de qualité présente une courbe de résonance plus fine mais avec une

réponse transitoire plus longue. On utilise souvent comme temps caractéristique $\tau = 2Q/\omega_0$.

Ainsi, le temps caractéristique des leviers dynamiques typiques (ayant des facteurs de qualité à l'air de 500) est de l'ordre de la milliseconde, alors qu'il passe à la centaine de millisecondes sous ultra vide pour un levier de facteur de qualité 40 000.

Lorsqu'une force est appliquée à la pointe, l'équation du mouvement devient :

$$\ddot{z}(t) + \frac{\gamma_0}{m} \dot{z}(t) + \frac{k}{m} (z - D) = \frac{F_0}{m} \cos(2\pi f t) + \frac{F(z)}{m} \quad (2.16)$$

Dans le cadre d'une approximation linéaire, on développe, au premier ordre, la force autour de la nouvelle position d'équilibre :

$$F(z) \approx D(D) + (z - D)\nabla F(D) \quad (2.17)$$

En insérant cette approximation dans l'équation (2. 16) nous obtenons :

$$\ddot{z}(t) + \frac{\gamma_0}{m} \dot{z}(t) + \frac{k - \nabla F(D)}{m} (z - D) = \frac{F_0}{m} \cos(2\pi f t) \quad (2.18)$$

Ce résultat montre que la force déplace la fréquence de résonance :

$$\omega'_0 = 2\pi f'_0 = \sqrt{\frac{k - \nabla F(D)}{m}} \quad (2.19)$$

Ce décalage de la fréquence de résonance dépend de la distance verticale z , où se trouve la pointe. En mode dynamique, on mesure des gradients de force, tandis qu'en mode contact on les mesure directement. Le décalage indique également qu'une énergie attractive exercée sur la pointe diminue la fréquence de résonance, alors qu'une répulsive l'augmente.

La courbe de résonance de fréquence se décale sous l'action des forces entre la pointe et la surface, se déforme et devient non linéaire [46]. L'interaction « pointe-surface » dissipe de l'énergie et élargit la courbe.

La sensibilité de la mesure est reliée à la variation de l'amplitude ΔA , avec la fréquence Δf comme suivant : $\frac{\Delta A}{\Delta f}$. Pour un oscillateur harmonique, cette variation est égale au facteur de qualité Q . Les valeurs typiques pour les leviers que nous utilisons sont de l'ordre de 500 loin de la surface, et de 300 en interaction. Cet argument explique qu'une meilleure sensibilité est obtenue en mode dynamique par rapport au mode contact. L'influence de l'amplitude est expliquée dans l'illustration de la Figure 24.

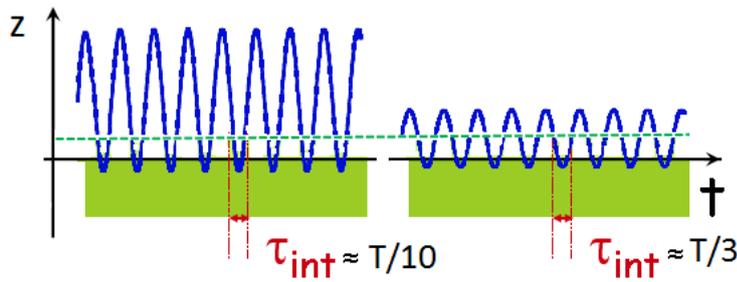


Figure 24 : Comparaison d'interactions pointes-surface avec des forces répulsives identiques pour deux amplitudes: une grande (à gauche) et une petite (à droite). La droite en pointillé vert représente la distance à partir de laquelle les forces attractives interviennent. Ces forces attractives agissent pendant une fraction de la période τ_{int} plus faible pour une grande amplitude.

À grande amplitude, la moyenne des forces sur un cycle d'oscillation sera répulsive, alors qu'à petite amplitude, la moyenne sera attractive. Quand l'amplitude d'oscillation est augmentée, une amplitude seuil est atteinte. Elle est la transition entre un régime attractif dominant et un régime répulsif dominant car la contribution de la part répulsive est devenue plus importante que la part attractive. Cette amplitude seuil est donc majoritairement liée à la force attractive qui dépend de la taille de la pointe.

Dans les paragraphes suivants, nous décrivons deux modes dynamiques qui correspondent à deux manières d'obtenir l'oscillation.

ii. Mode modulation d'amplitude « AM » ou Tapping

La façon la plus directe pour faire osciller un levier, est son excitation de manière sinusoïdale. Le porte-échantillon de l'AFM contient un petit piézo additionnel qui excite le levier à une amplitude fixe a_{exc} (cf. Figure 25) et à une fréquence f_{exc} , proche de sa résonance primaire. C'est le mode « AM » pour modulation d'amplitude communément appelé Tapping.

Le levier oscille à la même fréquence, avec une amplitude A et un décalage de temps $\Delta\tau$ qui correspond à un retard de phase $\Delta\varphi (^\circ) = 360 \Delta\tau/T$. Le signal des photodiodes est envoyé à une détection synchrone, qui permet de mesurer l'amplitude A d'oscillation du levier ainsi que son déphasage φ . Le temps des filtres de la détection synchrone doivent être prises en compte. Les mesures sont les moyennes de plusieurs cycles d'oscillation, typiquement entre 5 et 50 périodes.

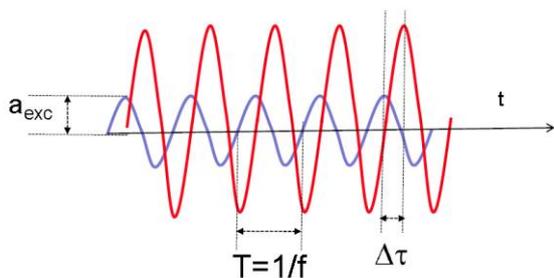


Figure 25 : Excitation du piézo (en violet) à amplitude et fréquence fixées et oscillation en réponse du levier (en rouge).

Les signaux utilisés sont donc le résultat de la moyenne sur les périodes, où la pointe peut subir des forces attractives et répulsives, dans différentes situations expérimentales.

Avec une petite amplitude, il est possible de travailler dans un régime de forces attractives dominantes. Certaines situations entraînent un « non-contact » entre la pointe et la surface, même si le nom commercial « Tapping » pourrait faire penser le contraire. Le choix d'une fréquence d'excitation supérieure à la fréquence de résonance peut aussi imposer un régime attractif dominant [46].

En imagerie, l'asservissement se fait sur l'amplitude choisie. On enregistre simultanément la hauteur du piézo nécessaire, pour maintenir l'amplitude constante ainsi que sa phase. Les courbes d'approche-retrait nous donnent accès aux variations de l'amplitude et de la phase, en fonction du déplacement vertical du piézo z [66].

La phase donne des informations utiles et est donnée par :

$$\begin{cases} \varphi = \sin^{-1} \left\{ -\frac{f}{f_0} \frac{A}{A_0} \right\} & \rightarrow \text{sans interaction} \\ \varphi = \sin^{-1} \left\{ -\frac{f}{f_0} \frac{A}{A_0} \left[1 + \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} \right] \right\} & \rightarrow \text{avec interaction} \end{cases} \quad (2.20)$$

La fréquence est constante sur une image en mode AM, un contraste de phase peut provenir d'un changement de dissipation selon le matériau [67], ou, par exemple, d'un changement d'amplitude causé par un asservissement trop lent sur une marche.

Comme cela a été expliqué, la courbe de résonance peut se décaler vers les basses fréquences, si la force exercée sur elle est attractive et inversement. Ainsi, en s'approchant d'une surface, une phase qui tend vers 0° indique des forces répulsives. Alors qu'une phase qui varie vers -180° indique un régime attractif dominant.

La mise en place et l'utilisation de ce mode est simple. Il est à l'origine de l'expansion de l'utilisation de l'AFM pour les matériaux mous comme les polymères dans le début des années 2000, il est également très utilisé pour l'imagerie à l'air. Cependant, la déformation de la courbe de résonance [64] en régime non linéaire complique l'interprétation des résultats. De plus, les changements d'amplitudes ont deux origines possibles : une modification de la courbe de résonance sous l'action de forces conservatives, ou son élargissement causé par une dissipation d'énergie. C'est aussi le cas avec la phase.

Nous avons pu voir que la résolution est proportionnelle au facteur de qualité Q du levier. Pour son amélioration et un meilleur contrôle des surfaces, il est nécessaire de travailler dans des conditions d'ultra vide, ce qui donne des facteurs de qualité importants, impliquant une réponse transitoire lente. Il est donc important d'imposer des balayages très lents, ce qui entraîne une dérive des céramiques piezo-électriques trop importante pour obtenir des images exploitables. Le mode FM a été développé pour éviter ce problème.

iii. Mode modulation de fréquence ou non-contact résonant « FM »

Le mode modulation de fréquence FM, ou non contact résonant, a été développé par Albrecht en 1991 [68], pour se libérer de la constante de temps de l'oscillateur, avec un facteur de qualité élevé. C'est le premier mode qui a permis d'obtenir la « vraie » résolution atomique en AFM [69]. L'oscillation du levier est obtenue par son insertion dans une boucle électronique qui comporte trois éléments fondamentaux (cf. Figure 26.a) :

- un amplificateur qui fournit l'énergie
- un oscillateur (système pointe-levier) qui sélectionne la fréquence d'oscillation à la résonance
- un déphaseur qui maintient le déphasage aux bornes de l'oscillateur

En mode FM, le retard de phase entre l'oscillateur et l'excitation est maintenu à -90° , la résonance est donc toujours suivie.

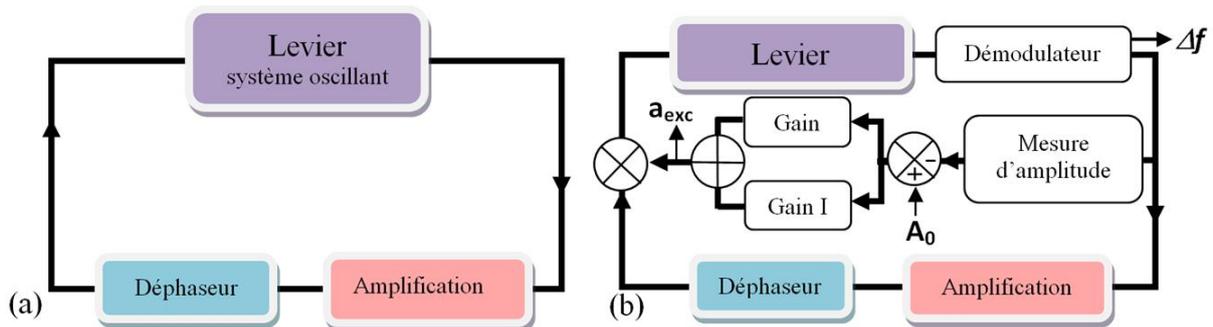


Figure 26 : (a) Boucles d'auto-oscillation pour faire vibrer le levier : le système pointe levier est un système oscillant avec une fréquence de résonance. Cette fréquence comprend une atténuation et un déphasage. Pour son auto-oscillation, il est nécessaire de fournir le gain qui compense l'atténuation, ainsi qu'un déphasage complémentaire, pour que le signal sinusoïdal à l'entrée et à la sortie du levier (flèches noires) soient identiques. (b) Boucle d'auto-oscillation avec un contrôle d'amplitude : l'amplitude d'oscillation est comparée à l'amplitude de consigne, la différence est multipliée par un gain proportionnel **P** et intégrée par un gain intégral **I**. L'ensemble de ces deux signaux va multiplier le signal de la boucle d'auto-oscillation, puis, un démodulateur mesurera le décalage de la fréquence.

Pour une opération correcte, le système insère une contre réaction qui permet de contrôler l'amplitude d'oscillation, comme représenté dans la Figure 26.b. Cette amplitude est comparée à celle de consigne A_0 . Si elle est inférieure à A_0 , on augmente l'excitation et inversement si elle est supérieure. A la sortie des gains, le signal est celui d'excitation a_{exc} . Le décalage de la fréquence par rapport à celle de résonance du levier sans interaction est mesuré avec un démodulateur.

Pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante, le décalage de la fréquence de résonance Δf est mesuré, pour permettre une adaptation du système du signal d'amplitude d'excitation a_{exc} .

Ce mode FM doit considérer plus de paramètres que le mode AM. Il nécessite un facteur de qualité minimal, de l'ordre de 100 (obtenue à l'air), avec des leviers de raideur de quelques $N.m^{-1}$ à plusieurs dizaines de $N.m^{-1}$. Il faut s'assurer que le système comporte une boucle de contre-réaction qui permet de maintenir l'amplitude constante à la résonance. Cette difficulté est compensée par l'interprétation des mesures en mode FM qui sont plus aisées qu'en mode AM. Le Δf dépend des forces d'interaction conservatives, le signal d' a_{exc} , quant

à lui, varie en fonction des pertes d'énergie de l'oscillateur. En effet, si l'amplitude à la résonance A_0 , est constante, on a :

$$A_0 = Cste = Qa_{exc}, \quad \text{d'où} \quad a_{exc} = \frac{Cste}{Q} \propto \gamma :$$

$$\begin{cases} a_{exc} = \frac{Cste}{Q} \propto \gamma \\ a_{exc} = \frac{Cste}{Q} \propto E_{diss} \end{cases} \quad (2.21)$$

L'amplitude d'excitation varie comme un coefficient d'amortissement, elle est proportionnelle à l'énergie dissipée E_0 . C'est pour cela qu'on l'appelle « signal de dissipation » ou « Damping » = D_{amp} , il représente sa valeur en Volts.

Lorsque la pointe s'approche de la surface à une distance D , la dissipation de la pointe augmente :

$$\begin{cases} \gamma(D) = \gamma_0 + \gamma_{int}(D) \\ E_{diss}(D) = E_0 + E_{int}(D) \end{cases} \quad (2.22)$$

avec γ_0 la dissipation du système pointe-levier sans interaction. Dans le cas d'une interaction avec la surface on a γ_{int} . La dissipation additionnelle du système pointe-levier causé par l'interaction avec la surface est notée (D). L'énergie moyenne dissipée par cycle du système pointe-levier sans interaction est représentée par E_0 et avec l'interaction E_{int} .

E_0 et γ_0 sont données par :

$$\begin{cases} \gamma_0 = \frac{m\omega_0}{Q} = \frac{k_c}{2\pi f_0 Q} \\ E_0 = \pi\gamma_0\omega_0 A_0^2 \end{cases} \quad (2.23)$$

En milieu ambiant, avec des leviers dynamiques ($k \approx 50 \text{ N.m}^{-1}$, $f_0 \approx 150 \text{ kHz}$, $Q \approx 500$) et une amplitude typique de 10 nm, on obtient les ordres de grandeurs typiques :

$$\begin{cases} \gamma_0 \approx 1.10^{-7} \text{ kg.s}^{-1} \\ E_0 \approx 3.10^{-17} \text{ J} \approx 185 \text{ eV} \end{cases} \quad (2.24)$$

Nous pouvons enregistrer simultanément, l'image de hauteur (qui est issue du décalage de fréquence) et l'image de dissipation.

Sous ultra vide, ce mode a démontré la possibilité d'obtenir des résolutions de l'ordre de quelques picomètres (10^{-12} m) sur des surfaces métalliques, semi-conductrices ou isolantes [70]. Il rend aussi possible l'identification chimique des atomes [71]. Ce mode est également utilisé pour obtenir un accès aux forces intermoléculaires, par la résolution du « problème inverse » [72].

Pour comparer les interactions pointe-surface dans différentes situations, on peut utiliser le « décalage de fréquence normalisé » trouvé par Giessibl [69]: $\beta_{norm} = \frac{kA^{3/2}}{f} \Delta f$ (Nous nous abstenons d'utiliser le symbole γ utilisé par Giessibl pour éviter toute confusion avec notre nomenclature, dans laquelle γ représente la dissipation).

Le nom initial « non contact résonnant » est dû à son utilisation en UHV en régime attractif dominant. Il a parfois été qualifié de « proche contact résonnant » (Near Contact Resonant) pour inclure la présence de forces répulsives de faibles amplitudes. Nous verrons dans le chapitre 3, des situations expérimentales de ce mode, en régime de contact intermittent et permanent. C'est pour cette raison que nous utiliserons plutôt l'appellation mode « FM » que l'appellation originale « Non contact Résonnant ».

iv. Comparaison des modes AFM

Les modes AM et FM sont des modes dynamiques qui mesurent des gradients de forces, c'est-à-dire la variation de la force avec la distance, dans lequel le système pointe-levier peut être considéré comme un oscillateur harmonique amorti (cf. équation (2. 9)). Cet oscillateur est caractérisé par une fréquence de résonance et un facteur de qualité comme nous l'avons précédemment décrit.

Le Tableau 3 ci-dessous répertorie quelques différences entre les modes AM et FM. Il reprend par des abréviations les paramètres fixés et mesurés où le nom des systèmes électroniques associés est : DS pour Détection Synchrone et PLL pour Phase Locked Loop. Il prend aussi en considération le signal d'asservissement suivi pour l'image de hauteur, l'effet des forces attractives et répulsives sur les signaux et répertorie trois utilisations.

Mode	Paramètres constants	Signaux mesurés	Système électronique associé	Signal d'asservissement	Effet force attractive	Effet force répulsive	grand Q (UHV)	Matériaux mous	KPFM
AM	f_{exc} a_{exc}	A φ	DS	A	$\varphi > 0^\circ$	$\varphi < 0^\circ$	non	oui	oui
FM	A φ	$\Delta f = f - f_0$ a_{exc}	PLL	Δf	$\Delta f < 0$	$\Delta f > 0$	oui	oui	oui

Tableau 3 : comparaison des modes AM et FM

Cette comparaison met en évidence trois avantages du mode FM :

- L'affranchissement de la constante de temps de l'oscillateur. Elle peut être prohibitive sous UHV à cause des valeurs importantes du facteur de qualité. La différence entre ces modes, découle du contrôle de l'amplitude d'oscillation qui compense l'énergie dissipée. La nouvelle constante de temps devient celle du contrôleur d'amplitude.

- L'obtention d'une amplitude constante, qui simplifie l'interprétation physique pour les mesures locales de courbes d'approche-retrait. Les interactions pointe-surface varient lorsque l'amplitude change à cause des différences entre les contributions des forces attractives et répulsives.
- L'enregistrement direct du décalage de fréquence Δf (qui provient uniquement des forces conservatives) et du signal de dissipation D_{amp} (qui reflète uniquement les interactions dissipatives).

Le mode AM est relativement simple d'utilisation mais l'interprétation de ses résultats est compliquée à cause des changements d'amplitudes (ou de phases). Les principes physiques des modes dynamiques AM et FM sont identiques (ils sont décrits par les mêmes équations) mais le choix de l'électronique modifie la façon d'appréhender leurs données [73]. Le mode FM, parfois plus délicat à mettre en œuvre, sépare directement les effets des interactions conservatives et répulsives : les résultats deviennent plus faciles à interpréter.

Le Tableau 4 récapitule les signaux de différents modes AFM : les modes dynamiques AM et FM, le mode contact et le mode Peak Force[®] [74]. Le Peak Force[®], est un mode récent hybride, entre le mode contact et le dynamique qui permet de combiner leurs avantages. Comme en mode contact, l'image de hauteur est asservie sur le signal de déflexion du levier pour avoir une force constante. Cependant, entre chaque point de mesure, la pointe est relevée à une hauteur donnée à une fréquence de 2 kHz, puis est ramenée au contact pour la mesure suivante. Le Peak Force[®] peut apporter une solution pour améliorer la résolution en milieu liquide dans lequel l'excitation dynamique est difficile.

Mode	Excitation levier	Signaux mesurés	Signal d'asservissement (constant pour image)	Correspondance physique	Résolution	Avantages	Inconvénients	Particularités
Contact	Non	Déflexion du levier, (frottement si balayage \perp au levier)	Déflexion du levier	Force	-	Expériences et interprétations simples	Déforme les matériaux mous	1 ^{er} mode d'origine
Peak force	Non	Déflexion du levier, informations mécaniques	Déflexion du levier	Force	+	Interprétations simples	Traitement des données et ajustements des paramètres parfois flous	La pointe se relève entre chaque mesure
AM	Sinus	Amplitude, phase	Amplitude	Gradient de force	+	Expériences simples	Effets non linéaires, interprétations complexes	Interactions en non contact (petites amplitudes) ou en contact intermittent (grandes amplitudes)
FM	Sinus	Décalage de la fréquence de résonance et damping	Décalage de fréquence	Gradient de force	+ (++ vide)	Interprétations simples	Effets non linéaires, mise en œuvre plus complexe	

Tableau 4 : tableau comparatif de quelques modes de l'AFM

2. Utilisation du mode FM à l'air

a) Choix du mode FM

Comme nous l'avons vu, le mode FM permet de suivre le décalage de la fréquence et le signal de dissipation du système pointe-levier, et de séparer les forces conservatives et dissipatives qui facilitent l'interprétation.

Il rend possible un contrôle précis de la force employée pour l'imagerie grâce à un asservissement du décalage de fréquence au dixième de Hz près. On peut donc trouver les paramètres de mesures plus facilement et les optimiser pour minimiser l'usure de la pointe. Il offre la possibilité de travailler à amplitude constante, qui simplifie l'analyse et la compréhension des données, plus particulièrement pour les courbes d'approche-retrait. En mode AM, l'amplitude varie avec la distance entre la pointe et la surface, ce qui rend difficile l'interprétation des courbes d'approche-retrait. En mode FM, l'énergie élastique stockée et le temps d'interaction avec la surface τ sont constants grâce à une amplitude fixée. L'enregistrement de courbes d'approche retrait à différentes amplitudes d'oscillation permet de mieux visualiser la contribution relative des forces attractives et répulsives. Le signe du décalage en fréquence, permet de déterminer directement si le régime d'interaction avec la surface est attractif ou répulsif dominant.

Au LETI, aucun AFM en salle blanche ne peut travailler en mode FM. Nous avons donc réalisé un couplage entre un AFM (permettant de réaliser des mesures sur wafers) et un système électronique FM qui a été mis en place sur Bordeaux au CBMN, puis importé et installé au CEA LETI de Grenoble.

b) Fonctionnement de l'électronique du mode FM

Il existe plusieurs moyens pour faire auto-osciller un levier en mode FM. Ils impliquent tous d'insérer le système pointe-levier dans une boucle électronique à verrouillage de phase (ou PLL pour Phase Locked Loop), représentée Figure 27. Cette électronique diminue le bruit sur le signal mesuré et donne directement la mesure de fréquence. Elle est numérique, avec des entrées et sorties analogiques. Pour simplifier la Figure 27, les conversions analogiques \Leftrightarrow numériques n'ont pas été représentées. Une PLL, recrée un signal sinusoïdal, autour de la fréquence de résonance f_0 dans une gamme définie. Pour un AFM, f_0 est à la fois la fréquence du système pointe-levier en l'absence d'interaction et le signal de référence d'oscillation instantanée mesurée.

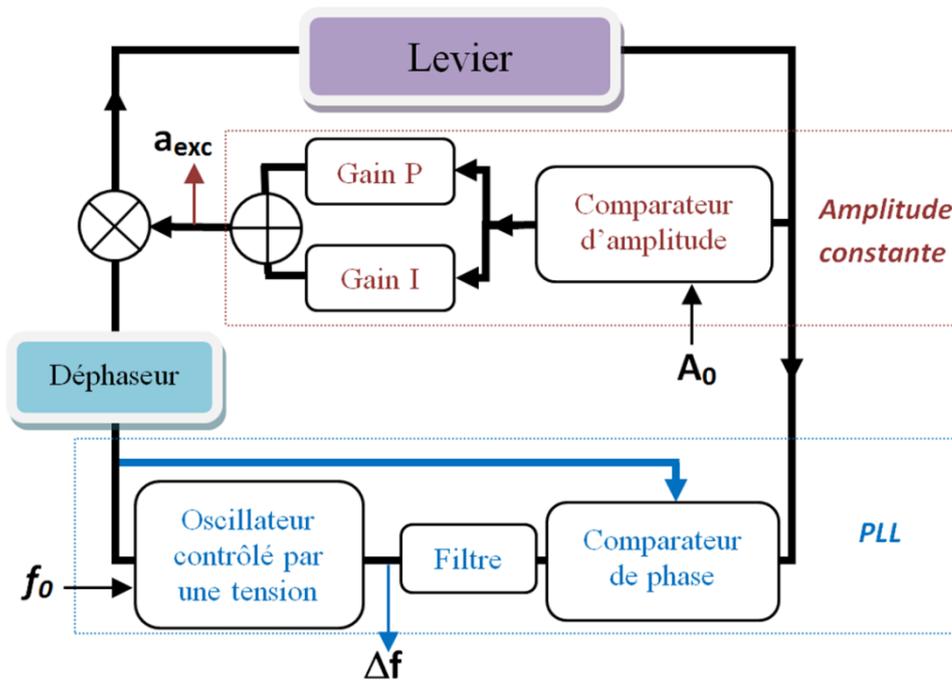


Figure 27 : Insertion d'une boucle à verrouillage de phase (PLL : Phase Lock Loop) dans celle d'auto-oscillation. Le déphasage entre l'excitation et l'oscillation du levier maintenu à $-\pi/2$, assure le suivi constant de la fréquence de résonance du levier. On compte trois boucles électroniques : une de contre-réaction, une qui maintient l'amplitude constante, et une boucle supplémentaire lors du balayage de la surface qui conserve le décalage de fréquence constant.

La fréquence centrale f_0 est déterminée à l'aide d'une courbe de résonance effectuée loin de la surface. On passe alors en mode FM : la fréquence délivrée par la PLL devient égale à f_0 en quelques *ms*, on dit que « la PLL est verrouillée ». La fréquence du signal envoyée dans l'électronique doit être suffisamment proche de la résonance f_0 , pour définir une plage de capture dans laquelle la boucle peut se verrouiller.

c) Connexion d'une électronique PLL externe à un AFM sous air

Pendant ma thèse, plusieurs couplages du mode FM ont été réalisés avec divers AFM, et différentes générations d'électroniques de PLL (AFM Asylum[®], SAM Box Bruker[®] Nanoscope 3A et une PLL Nanosurf^{®9}). Nous décrivons la connexion entre l'AFM Icon de Bruker[®] et une électronique de type Nanonis[®] OC4. Cette électronique asservit le déphasage et possède une très grande gamme d'excitation. Le signal de sortie de celle-ci peut varier dans une dynamique de quatre décades, ce qui permet l'utilisation de leviers possédant des facteurs de qualité très variés. L'AFM Icon de Bruker[®] peut être introduit en salle blanche et permet de réaliser des mesures sur wafers.

⁹ Ce couplage nécessite deux boîtiers de connexion SAM Box v3 « Signal Access Module » disponibles chez Bruker[®].

Pour interfacer les AFM de Bruker[®], il est nécessaire d'utiliser des boîtiers électroniques intermédiaires appelés SAM pour « Signal Access Module ». Celui utilisé ici est référencé SAM Box v5. Il s'insère entre le contrôleur « Nanoscope V » et l'AFM, en connectant les deux nappes « entrée » et « sortie » de hautes et basses tensions sur la face arrière du boîtier (cf. Figure 28). Pour la réalisation de ces branchements, il est important d'éteindre tous les appareils pour éviter des risques de dégradations.

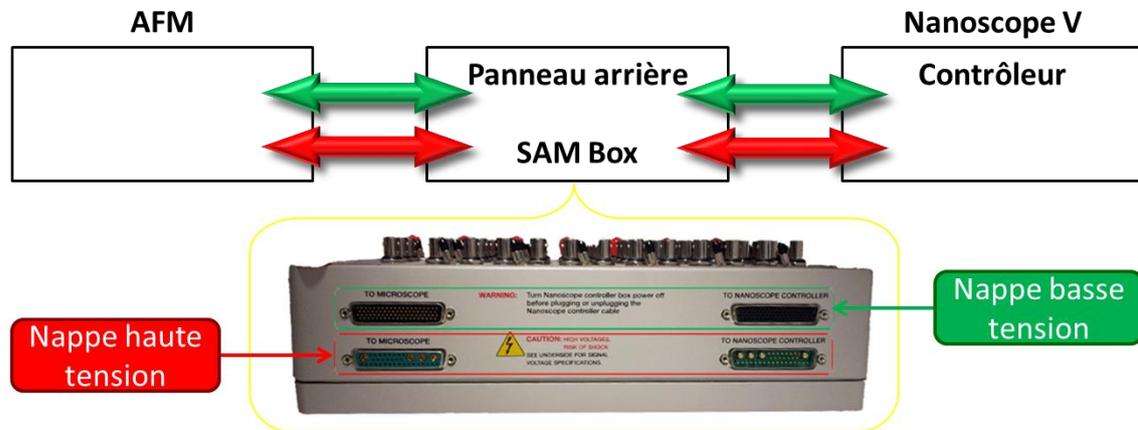


Figure 28 : Schéma de raccordement des nappes hautes (D-36 connecteurs, Haute tension /digital « rouge ») et basses tensions (D-78 connecteurs, basse tension analogique « vert ») du boîtier SAM Box entre l'AFM et le contrôleur « Nanoscope V ». ATTENTION : les électroniques ne doivent plus être sous tension lors de ce câblage !

Pour les premières connexions, il est plus simple de partir d'un mode AM classique avec un levier adapté aux modes dynamiques (facteur de qualité de quelques dizaines, raideur \geq de quelques N/m).

La SAM Box possède sur sa face supérieure des interrupteurs qui permettent de choisir la position normale (position « OUTPUT », récupération des signaux du contrôleur), ou la position d'envoi d'un signal extérieur (position « External INPUT », insertion de signaux externes d'un système électronique indépendant). Avant son utilisation, il est conseillé de mettre les interrupteurs de toutes les voies en position « OUTPUT » afin d'éviter des difficultés électroniques. Sur ce boîtier, nous utiliserons essentiellement deux signaux du panneau supérieur :

- Le signal « VERTICAL » qui est celui des photodiodes, en sortie et le signal sur lequel se fait l'asservissement du piézo z pour la réalisation des images, en entrée.
- Le signal « DDS 1 » qui est celui d'excitation du piézo et permet de contrôler la vibration du levier. En position « OUTPUT », c'est le générateur Nanoscope V du mode AM qui pilote l'oscillation du levier. En position « INPUT », c'est l'électronique extérieure qui excite le levier.

La Figure 29 détaille les différentes connexions entre la SAM Box, un oscilloscope, l'électronique Nanonis® et Nanoscope V :

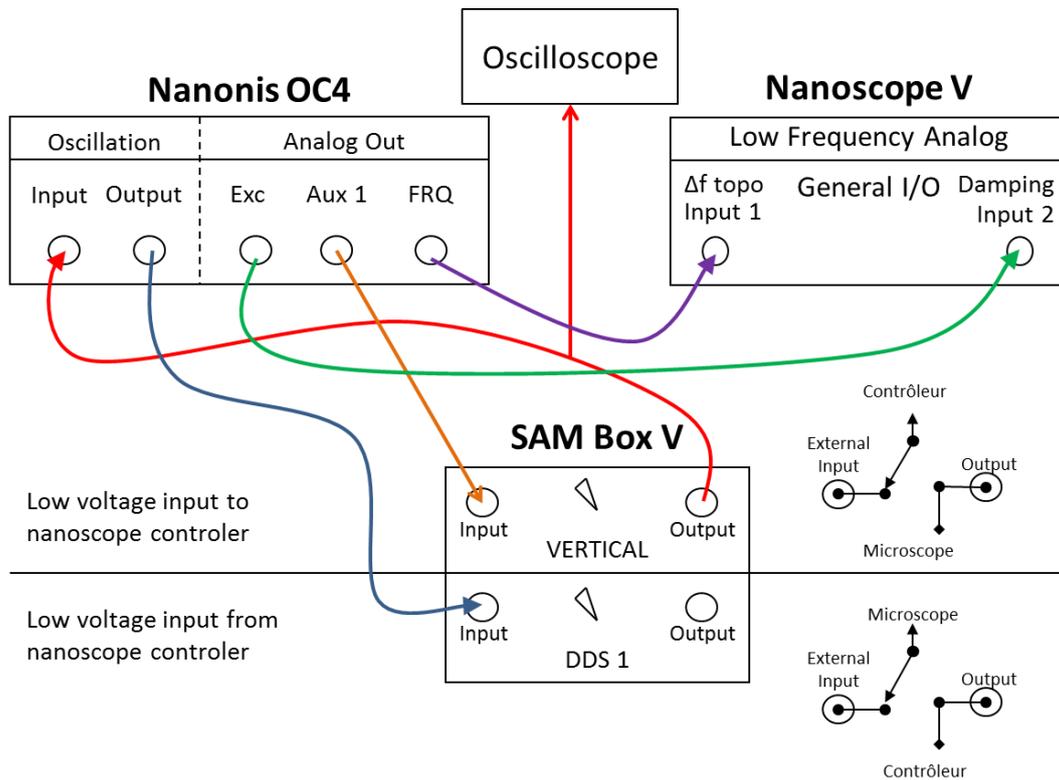


Figure 29 : Couplage Nanonis® × Bruker® : schéma de raccordement entre le contrôleur Nanoscope V, le boîtier de connexion SAM Box et l'électronique Nanonis®. Un oscilloscope permet le suivi du signal d'oscillation du levier. Des câbles coaxiaux sont utilisés pour le raccordement.

La flèche rouge correspond au signal des photodiodes récupéré depuis l'AFM par la SAM Box sur le signal « VERTICAL » en position « OUTPUT ». Il est envoyé sur un oscilloscope afin de contrôler l'oscillation du levier pendant les mesures. Si besoin, on peut observer le décalage de fréquence ou la dissipation. Ce signal est ensuite transmis à l'entrée de la Nanonis® « Oscillation input ».

La flèche bleue représente le signal d'excitation du piézo du levier. Celui-ci provient de la sortie « Oscillation output » de l'électronique Nanonis®, et est relié à l'AFM par la SAM Box sur le canal « DDS 1 » en position « INPUT¹⁰ ».

¹⁰ A ce stade, on peut faciliter le verrouillage de la PLL en excitant le levier en mode AM à sa fréquence de résonance (le canal « DDS 1 » de la SAM box est laissé en « OUTPUT »). La valeur de résonance est insérée dans le logiciel de pilotage du mode FM : la PLL se verrouille par l'excitation du mode AM. Pour passer en mode FM, il faut basculer l'interrupteur du canal « DDS 1 » de la SAM box en « INPUT ».

Les signaux de mesure du mode FM sont récupérés à la sortie (partie « Analog Out ») de la Nanonis[®]. Le décalage de fréquence Δf est représenté par « FRQ » et le signal de dissipation par « Exc » :

- le décalage de fréquence Δf est envoyé dans le canal « input1 » de la partie « Low frequency » puis « Input I/O » du contrôleur Nanoscope V (flèche violette).
- le signal de dissipation D_{amp} est envoyé dans le contrôleur Nanoscope V dans la partie « Low frequency » puis « Input I/O », sur le canal « input2 » (flèche verte)

En mode image, l'asservissement de la position verticale du piezo est relié à un signal image plutôt qu'à une tension de sortie proportionnelle au décalage de fréquence, pour permettre d'enlever ou d'ajouter une constante à la sortie « Auxiliaire 1 ». Celle-ci est située dans la partie « Analog Out » de la Nanonis[®] et est conduite par un câble coaxial dans l'entrée « VERTICAL » de la SAM Box en « INPUT » (flèche orange).

On inverse l'interrupteur de l'entrée « VERTICAL » (de la SAM box), pour changer le mode AM classique (contrôleur Nanoscope), en mode FM (électronique Nanonis[®]) :

- « OUTPUT » : mode AM
- « INPUT » : mode FM

Toutes les données présentées dans les chapitres suivants ont été obtenues en utilisant une électronique Nanonis[®] et un AFM Dimension ICON Bruker[®] avec une électronique Nanoscope V.

Nous avons envisagé un couplage du mode FM avec le mode Peak-Force[®], qui n'a pas pu être réalisé à cause d'un manque de temps.

3. Les pointes de sondes locales : les idéales vers les réelles

Pour toutes les méthodes de champ proche, l'élément clef de l'AFM est la pointe. Son interaction avec la surface détermine le caractère local de la mesure ainsi que la résolution spatiale de l'AFM. Depuis son invention, plusieurs artéfacts créés par des défauts de pointe ont été clarifiés. Les fabricants ont effectué un effort important pour commercialiser des pointes optimisées pour leur utilisation, qui demandent toujours à être amélioré pour répondre aux exigences des utilisateurs qui évoluent dans le temps.

Pour commencer, nous énoncerons les caractéristiques des pointes idéales vers des pointes réalistes.

a) Une caractéristique à prendre en compte : la taille

Le premier critère de sélection d'une pointe est l'adéquation entre la taille de son apex et la taille des motifs que l'on souhaite caractériser. Le rayon de courbure maximal de l'apex (extrémité de la pointe) est une caractéristique importante mais pas suffisante selon les applications visées[75].

Pour illustrer les contraintes de la taille, imaginons une pointe pyramidale en train d'imager un réseau comportant une « rugosité » à l'échelle atomique (cf. Figure 30). La hauteur de la pointe est 10^5 fois plus grande que la période spatiale du réseau, (proportionnellement) c'est comme si nous voulions imaginer un cheveu avec le sommet du mont Blanc.

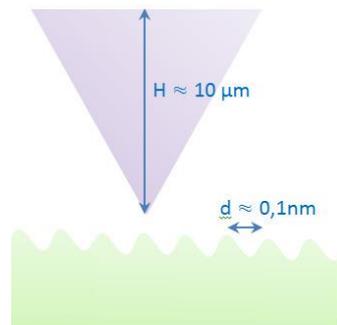


Figure 30 : Schéma d'une pointe pyramidale en silicium face à un nano-objet rugueux à l'échelle atomique ou moléculaire.

L'utilisation de sondes de petite taille permet d'améliorer la résolution spatiale et de limiter les forces d'adhésion.

b) Une dépendance par rapport à la géométrie

Il est difficile d'imager des nanostructures avec une pointe pyramidale surtout si la profondeur des creux est importante. Le flanc des nanostructures reflète la forme de la pointe (cf. Figure 31). Cet effet apparaît dès que l'objet présente une certaine rugosité ou relief. Il dépend de la taille de la pointe par rapport à l'objet, ainsi que du rapport d'aspect (longueur sur largeur) de celle-ci.

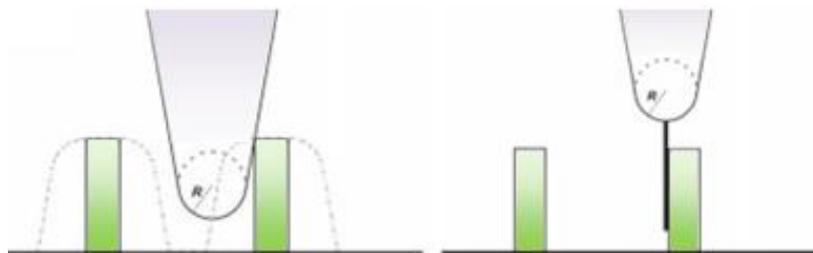


Figure 31 : Schéma illustrant l'effet de la forme de la pointe sur l'image dans le cas d'une pointe pyramidale (à gauche) ou d'une pointe cylindrique (à droite). Les lignes en pointillé représentent le trajet des pointes lors du balayage de la nanostructure [76].

La résolution verticale dépend aussi de la forme de la pointe. Elle influe sur l'interaction pointe-surface utilisée pour contrôler la position verticale du piézo.

Pour identifier les asymétries des profils de pointes et évaluer leur géométrie, il est possible d'utiliser des dépôts organisés de billes en latex [77]. Il existe des surfaces structurées sur le marché, aux textures adaptées et développées pour tester les formes des pointes [78-81].

c) Stabilité mécanique

Pour la fabrication des pointes commerciales, on utilise majoritairement un matériau fragile : le silicium. Si la pointe est affinée sous faisceau d'ions (FIB, Focused Ion Beam) comme pour les pointes de qualité dites «super sharp» ou «HAR» (High Aspect Ratio), le risque de cassure est augmenté. Tout déplacement non contrôlé de la pointe, provoque un contact avec la surface dure, entraîne une rupture de l'apex et modifie sa forme initiale. Le balayage des surfaces rugueuses et dures (nanoparticules de métal, les wafers de silicium, etc.) entraîne une érosion rapide des pointes. Même si les modes dynamiques limitent le contact entre la pointe et la surface, l'érosion est tout de même présente selon l'intensité de l'interaction. Au bout de quelques balayages d'une surface de plusieurs microns carrés, on aperçoit déjà très nettement cette altération. Les contours des nanoparticules et des rugosités deviennent plus lisses et la pointe reste plus souvent à la surface de l'échantillon plutôt que dans ses interstices [82, 83]. Une érosion prématurée peut être causée par de simples engagements de la pointe [84].

En mode dynamique, il est possible de limiter l'érosion des sondes AFM, en utilisant de petites amplitudes d'oscillation pour réduire l'interaction entre la pointe et la surface.

d) Stabilité chimique

Si la stabilité mécanique des pointes fait souvent débat, leur stabilité chimique est moins évoquée. Elles sont majoritairement en silicium et s'oxydent donc naturellement en surface au contact de l'oxygène mais conserve une réactivité chimique avec certaines espèces présentes sur les échantillons (comme les polymères, les matériaux organiques, les échantillons biologiques, etc.). L'effet est plus important si les espèces qui réagissent avec la pointe ont une force d'interaction faible avec la surface. Il peut y avoir des modifications de l'apex de la pointe (nommées communément « pollution chimique ») brutales lorsqu'un agglomérat vient s'accrocher sur son extrémité pendant le balayage. Des courbes d'approche-retrait peuvent mettre en évidence une altération de la pointe par modification de l'interaction avec la surface.

e) En résumé

Nous sommes partis d'une situation théorique idéale : une pointe chimiquement inerte, de taille inférieure aux nano-objets, avec un fort rapport d'aspect, qui permet d'éviter tous les artefacts pour nous orienter vers une pointe réaliste. Elle est généralement de petite taille et donc fragile, ce qui entraîne une modification rapide au cours des balayages [82, 83] et est chimiquement réactive, ce qui influe la nature des interactions mesurées.

La courte durée de vie des pointes, limite les possibilités de comparaison de plusieurs mesures, ce qui constitue un obstacle pour une analyse métrologique. Nous avons donc choisi d'utiliser des pointes greffées avec un nanotube de carbone pour augmenter leurs durées de vie.

4. Les nanotubes de carbone, une solution envisagée

Les nanotubes de carbone sont des cylindres nanométriques formés d'atomes de carbone agencés en nid d'abeille. Les propriétés de ces nanotubes ont récemment suscitées beaucoup d'enthousiasme de la part des chercheurs par leurs capacités à résoudre certains problèmes des pointes classiques en silicium. Par exemple, une pointe en nanotube de carbone s'use vingt fois moins vite qu'une en silicium [85].

a) Présentation et synthèse des nanotubes de carbone

Le carbone peut prendre différentes formes. À l'état naturel, on le connaît surtout sous forme de graphite en empilement de plusieurs feuillets d'atomes avec une hybridation sp^2 de symétrie hexagonale. Une autre forme connue est le diamant dont les atomes sont organisés en tétraèdre avec une hybridation sp^3 . Depuis trente ans, d'autres formes constituées de carbone ont été synthétisées et caractérisées, comme avec les fullerènes C_{60} de formes sphériques. Elles ont été découvertes en 1985 par Kroto, Smalley et Curl [86], et leur a permis d'obtenir le prix Nobel de chimie en 1996. La dernière forme connue du carbone est le graphène qui est un feuillet unique de carbones hexagonaux, découvert par Geim et Novoselov en 2004 [87] et récompensé par le prix Nobel de physique en 2010. Une représentation atomique des différents états du carbone est visible Figure 32. Pour ma thèse, nous en avons utilisé une dernière forme : les nanotubes de carbone.

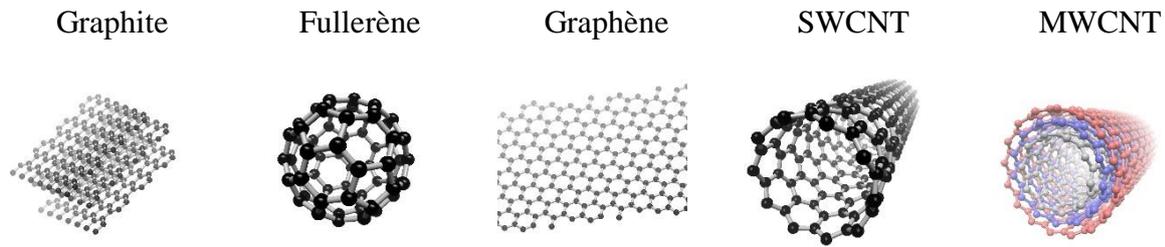


Figure 32 : modèles atomiques de différents composés à base de carbone. Un nanotube mono-paroi peut être vu comme un plan de graphène enroulé sur lui-même. Les échelles varient dans chaque cas.

En 1991, grâce à la microscopie électronique, S. Iijima et. Al. [88] ont mis en évidence les nanotubes de carbone (NTC ou CNT pour Carbon NanoTube). L'acronyme anglais « CNT » sera repris dans le manuscrit pour dénommer les nanotubes de carbone. Ils sont constitués de tubes cylindriques formés d'atomes de carbone en arrangement hexagonal. Les premiers observés ont été les nanotubes multi-parois (MWCNT pour Multi Wall Carbon Nanotube) aux cylindres concentriques imbriqués. La distance entre deux cylindres consécutifs reprend la valeur de la distance inter-feuillets du graphite : 0,34 nm. En 1993, les nanotubes mono-paroi (SWCNT pour Single Wall Carbon Nanotube) ont été découverts [89, 90]. Leurs rayons, de l'ordre du nanomètre, sont les plus fins. Ils arrivent souvent à la limite de la résolution des Microscopes Électroniques à Balayage (MEB) standards. Les rayons des multi-parois peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètre. Au-delà de cette dimension, on parle fréquemment de nanofibres de carbone du fait que les cylindres comportent des défauts intérieurs. La longueur des nanotubes peut être très variable et son record de longueur est à ce jour d'un demi mètre [91].

Pour obtenir des SWCNT, il faut enrouler le plan de façon à superposer deux sites équivalents. Cette superposition influence leurs propriétés. Pour imager cela, nous prendrons comme exemple les hexagones nommés « A » et « B » (en rose) du réseau de la Figure 33.a. Selon leurs superpositions, le nanotube sera droit ou chiral. Le vecteur qui relie « A » à « B » est nommé « Chiral vector » C_h . Il définit le plan perpendiculaire à l'axe du tube représenté Figure 33.b et détermine le rayon r du CNT.

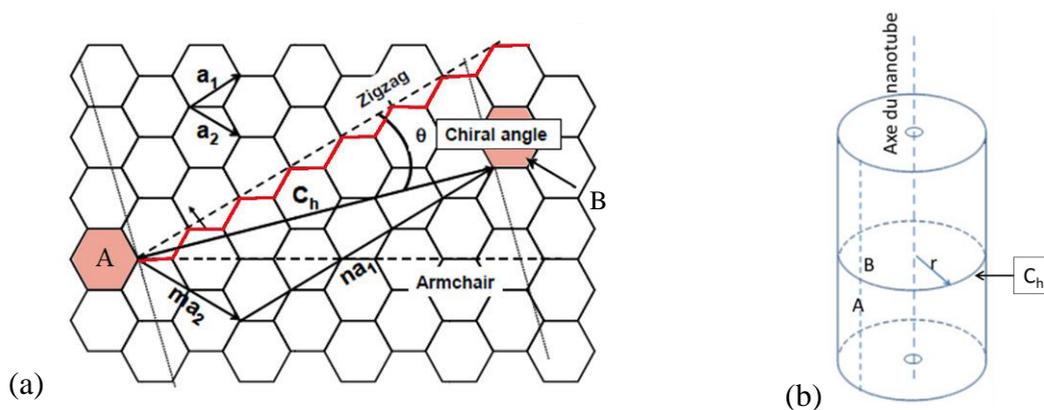


Figure 33 : (a) représentation schématique d'une feuille de graphène pour la construction d'un SWCNT en fonction de l'angle chiral « θ » et (b) représentation schématique d'un CNT avec le rayon « r », et A-B les unités hexagonales superposées représentant les extrémités du vecteur C_h [92]

On parle de nanotubes « zigzag » dans le cas où le vecteur C_h relie des hexagones avec deux de leurs sommets pour donner une ligne en zigzag (Figure 33.a ligne rouge) qui est la direction de référence pour définir l'angle θ . Si celui-ci est de 30° , le nanotube sera nommé « armchair » (fauteuil). S'il est compris entre 0 et 30° , il est chiral. Dans cet intervalle, on distingue tous les types d'enroulement avec le vecteur : $C_h = n a_1 + m a_2$. Il définit tous les nanotubes mono-parois. La Figure 34 montre trois exemples de ces formes : zigzag, armchair et chiral ou hélicoïdal.

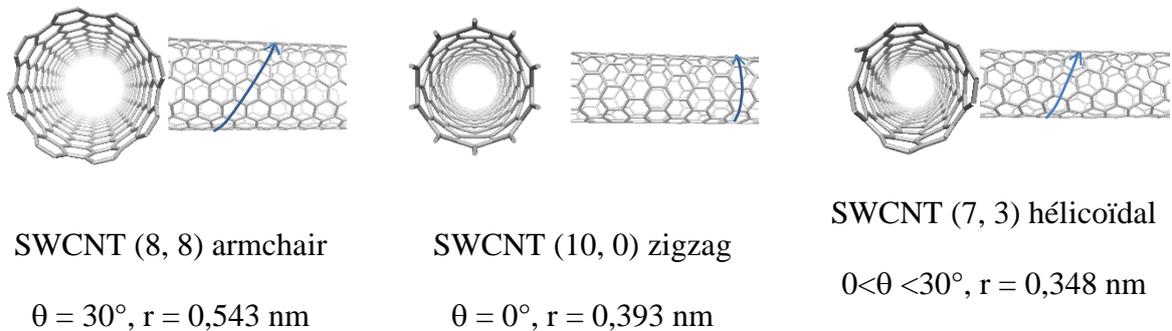


Figure 34 : Représentations avec deux directions de trois nanotubes mono-parois. Les flèches bleues montrent les directions du vecteur C_h une fois le tube enroulé.

Parmi les différentes techniques de synthèse des CNT [93, 94], on distingue des méthodes physiques et chimiques :

- Pour les voies de synthèse physique par arc électrique (développée en 1960 par R.Bacon [95]) et par ablation laser, on utilise la condensation d'atomes de carbone vaporisés. Ces méthodes ont été les premières à permettre la synthèse de CNT en quantité de l'ordre du gramme [88-90, 96-98]. Elles consomment beaucoup d'énergie et produisent uniquement des nanotubes enchevêtrés, sous forme de poudre.
- Pour les voies de synthèse chimique par dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) (cf. chapitre 1), on décompose un fluide carboné précurseur sur des nanoparticules (souvent métalliques). Ces nanoparticules servent de sites de nucléation pour la croissance des CNT. On parle alors de Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD). Cette méthode est devenue standard par son contrôle facile et son utilisation à différentes échelles de production, jusqu'au niveau industriel. C'est celle-ci que nous avons utilisé.

Les articles scientifiques sur les différents procédés de synthèse des CNT sont abondants. Nous ne pouvons pas en faire une liste ici, mais l'article récent de revue [99] donne une bonne vision d'ensemble sur les procédés CVD.

La croissance des CNT nécessite un apport carboné par voie gazeuse. Les gaz les plus utilisés sont l'éthylène, l'acétylène, le méthane, le monoxyde de carbone et à l'état liquide, l'éthanol.

Il est possible d'utiliser un catalyseur pur, comme le Fe, Ni, Co, Pd, Au, Mn W, Ti, Mg, Al, K, Na, In, Ru etc. Des alliages binaire sont aussi fréquemment employés, avec comme base atomique du Ni, Ti, Co, Fe ou des oxydes comme le SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZnO, Er₂O₃ [100].

Pour la croissance catalytique, la solubilité du carbone dans le catalyseur détermine la cinétique de croissance des CNT. L'état d'activité de la particule catalytique dépend de sa nature chimique, mais aussi de sa taille. À l'échelle nanométrique, l'activité catalytique dépend du rayon de la particule et la taille du nanotube, sera proportionnelle au rayon de la nanoparticule. Pendant la phase de croissance, seul des réactions entre le carbone et la surface des nanoparticules doivent avoir lieu pour optimiser les rendements et obtenir des CNT de haute pureté chimique.

En tenant compte de ces différents facteurs, la croissance des CNT peut être optimisée en fonction des besoins. La cristallisation des atomes de carbone sur les particules catalytiques permet leurs agencements sous forme hexagonale par des liaisons orbitales de type sp² et possèdent une longueur de 1.421 nm [101]. Plusieurs travaux de modélisation du processus de croissance ont été publiés [99, 102, 103] pour mieux comprendre et contrôler cette étape. La maîtrise de la croissance permet d'orienter préférentiellement une forme ou une autre de CNT et d'en déterminer ses propriétés intrinsèques.

b) Les avantages des sondes à nanotube de carbone

Les pointes AFM greffées d'un CNT seront appelées « sonde CNT » dans ce manuscrit pour ne pas confondre avec des pointes en silicium standard.

Le premier avantage évident des CNT comme sondes AFM est leurs petites tailles comparables à celle des molécules. Leurs géométries cylindriques leur procurent un rapport d'aspect important, idéal pour imager des surfaces rugueuses, qui peut contenir des crevasses. Cet aspect géométrique a été mis en avant dès les premières démonstrations de sondes CNT fabriquées, sur des réseaux MEMS [104, 105], ou sur des échantillons biologiques : fibrilles d'amyloïdes [106], ADN [107], cellules [108], virus de la mosaïque du tabac [109], etc. Des exemples d'applications pour ces sondes CNT ont été développées en biologie, incluant la biologie structurale [110, 111], mais aussi en imagerie fonctionnelle et pour les mesures de forces d'interaction-ligand récepteur [112]. Une compilation des applications des sondes CNT a été faite dans un article de revue : [113].

Les CNT possèdent d'autres avantages, les liaisons atomiques (de type sp²) qui les constituent sont extrêmement solides. S'ils sont sans défauts, leur module d'Young peut atteindre les valeurs les plus fortes connues, c'est à dire celles du diamant : ~1 TPa [114-117]. Des études théoriques et expérimentales ont montré que les CNT peuvent subir de grandes déformations, revenir dans un régime élastique et retrouver leurs propriétés initiales [118-

120]. Le réseau d'atomes de carbone en nid d'abeille procure des propriétés mécaniques exceptionnelles aux CNT. Ce type de réseau est exploité dans beaucoup d'applications comme : le renfort mécanique, les accessoires pour le sport, les carrosseries de voiture, etc. Une mauvaise utilisation des sondes CNT lors de l'étape d'engagements, peut engendrer une cassure d'une pointe standard en silicium mais le risque est faible pour les sondes CNT [85, 121].

Grâce aux CNT, les sondes sont chimiquement inertes et sont hydrophobes. Ce sont des propriétés très appréciées : les polymères et les molécules biologiques auront moins tendance à se coller sur les nanotubes, et leur observation en sera facilitée [55]. Les CNT peuvent aussi limiter les modifications des sondes AFM dans des environnements complexes, comme ceux des molécules biologiques (présence de sels, de contre ions, etc.). Par exemple, les phospholipides modifient les réponses mécaniques des pointes en silicium mais n'altèrent pas celles des nanotubes [122].

Les propriétés électroniques, thermiques et optiques très particulières des CNT en font également d'excellents candidats pour des mesures locales de propriétés thermiques et électriques. Ainsi, les CNT peuvent être utilisés comme sondes : pour la lithographie [123], pour la microscopie à effet tunnel [124-126], pour des mesures d'électrophysiologie [127, 128], pour la détection de forces magnétiques [129], etc.

Grâce à tous ces avantages (démontrés depuis bientôt 20 ans), on pourrait s'attendre à une exploitation commerciale importante des sondes CNT. Pourtant leurs utilisations restent confidentielles et peu de sociétés les proposent.

Deux difficultés sont à l'origine de cette faible exploitation :

- La première est liée au comportement mécanique des nanotubes. Malgré leur excellente résistance à la déformation, leur fort rapport d'aspect leur donne une certaine souplesse, proportionnelle à leur longueur. Après l'engouement des premières applications des sondes CNT, Akita et al [130] ont montré l'influence des forces latérales pour des sondes MWCNT. Plusieurs articles ont démontré des problèmes d'imagerie avec des SWCNT : des limitations des courts SWCNT [131], des déformations élastiques, des multi-stabilités et des angles de tilt [132-134]. L'influence des forces latérales provoque des artéfacts d'imagerie, vu avec des MWCNT pour des états d'oscillations différents [135, 136].
- La deuxième est liée au contrôle de la fabrication des sondes CNT. La plupart des méthodes de croissance aboutissent à de nombreux CNT variés et enchevêtrés, le cahier des charges est donc contraignant. Sur chaque pointe un seul CNT doit être présent, avec une orientation perpendiculaire à la surface, et une longueur contrôlée. De plus, on doit assurer la solidité de l'attache du CNT sur la pointe. Les premières démonstrations utilisaient des sondes CNT dont la fabrication impliquait plusieurs étapes de micro-fabrication (écimage de la pointe en silicium, création d'un trou, dépôt d'un catalyseur dans celui-ci et croissance du CNT) qui coûtait cher et prenait

beaucoup de temps. Une autre méthode utilise la collecte d'un CNT par les forces de van Der Waals en réalisant un balayage d'une pointe standard en silicium une surface couverte de CNT.

La synthèse est actuellement beaucoup mieux contrôlé et les comportements mécaniques des CNT sont bien mieux compris [113, 137].

Une méthode de fabrication de sondes AFM avec un MWCNT a été développée pour augmenter le contrôle de l'orientation grâce à des nouveaux procédés de soudure détaillés ci-après.

c) Fabrication des sondes Multi-Wall Carbon NanoTube (MWCNT)

La fabrication des sondes à base de MWCNT demande la prise en compte de plusieurs paramètres :

1. Présence d'un seul CNT à l'apex de la pointe en silicium ;
2. Attache solide du CNT sur la pointe ;
3. Orientation du CNT à 90° de la surface ;
4. Contrôle de la longueur du CNT¹¹.

Nous allons décrire le travail réalisé pour obtenir les sondes les plus similaires possibles, en se basant sur la méthode de fabrication issue de CV Nguyen (au laboratoire NASA Ames Research Center [105]) et utilisée au CBMN.

Cette méthode comprend deux étapes :

1. La croissance de MWCNT sur fils métallique ;
2. La soudure d'un MWCNT sur une pointe AFM.

Ce travail a abouti à de nouvelles méthodes de soudure et d'imagerie MEB. Un référentiel commun à toutes les sondes CNT a été développé, il permet de les classer en fonction de leurs longueurs, diamètres et orientations vis-à-vis de la surface. Cette classification sera développée dans le Chapitre 3.

¹¹ Pour éviter des comportements mécaniques complexes en imagerie à cause de la grande flexibilité d'objets de hauts rapports d'aspects. La valeur de la longueur dépend du diamètre du CNT.

i. Croissance des MWCNT

La croissance des MWCNT est réalisée sur un fil métallique de platine (80%) et d'iridium (20%), d'un diamètre de 0,25 mm appelé « cartouche » (cf. Figure 35). La géométrie cylindrique du filament facilite la sélection du MWCNT à souder pour la deuxième étape.

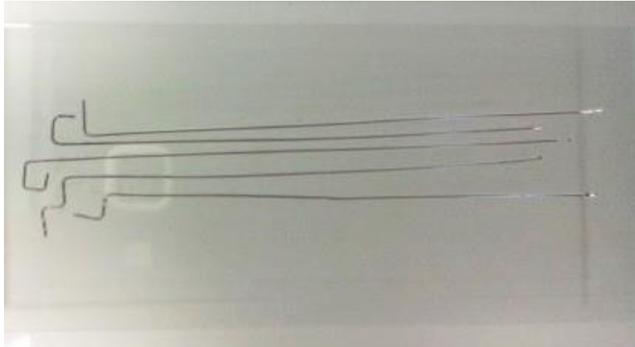


Figure 35 : Photographie des fils métallique de PtIr utilisés pour la croissance des MWCNT.

Afin de permettre une répartition homogène des MWCNT sur la surface, une solution liquide contenant le catalyseur est déposée sur les cartouches grâce à une Pipetman[®]. L'utilisation d'un liquide permet de contrôler la dispersion du catalyseur. La viscosité du liquide est un facteur important : si elle est trop faible, la solution démouille le fil avant séchage, si elle est trop importante, la densité du catalyseur sera trop élevée. Cette solution a comme catalyseur du fer III, avec un surfactant (pluronic P123) et un composé silicié ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) pour former un gel. Le surfactant permet de disperser les particules de fer et la concentration du gel régie la viscosité de la solution.

Les cartouches déposées sur une lame de verre sont recouvertes avec ce catalyseur, puis la lame est posée sur du papier absorbant. Le catalyseur sèche sous cloche pendant une nuit. Les cartouches sont ensuite insérées dans un cylindre de quartz qui est placé dans un four tubulaire pour réaliser une croissance CVD.

Le tube en quartz est préalablement nettoyé à l'eau avec du liquide-vaisselle. L'intérieur est frotté avec un écouvillon en plastique (d'un diamètre légèrement inférieur au diamètre interne du tube en quartz), puis est rincé à l'éthanol et à l'acétone pour être finalement séché avec du papier absorbant. Deux cycles de chauffages et refroidissements sont effectués pendant 30 minutes à 900 °C. S'il n'y a pas eu de croissance les jours précédents, les tubes sont purgés pour éviter toute pollution à cause de leurs longueurs (25 mètres) entre les bouteilles et le four.

Une fois l'ensemble refroidi, les cartouches sont mises en place dans le tube en quartz, puis son système de circulation des gaz est raccordé à chaque extrémité (entrée et sortie des gaz). Un premier gaz neutre (dans notre cas l'argon) est mis en circulation dans le tube

pendant 5 minutes à température ambiante à environ 1000 sccm (standard cubic centimeter per minute cm^3/min) pour permettre l'évacuation des gaz atmosphériques et la saturation du tube en argon, ce qui limite les réactions avec un polluant pendant la croissance des CNT. Cette étape est appelée balayage et peut être réalisée avec d'autres gaz inertes.

Le four est ensuite porté à une température de 750 °C. Lorsqu'elle est atteinte le cylindre est encore balayé par un flux d'argon à ≈ 1000 sccm pendant quinze minutes. Cette étape permet une stabilisation thermique du four et une désorption des pollutions, grâce à la chaleur et au flux d'argon.

Dans un deuxième temps, on introduit, pendant 15 minutes à 750°C, un mélange d'hydrogène (≈ 500 sccm) et d'argon (≈ 500 sccm) dans les mêmes proportions afin de supprimer les impuretés résiduelles physisorbées.

L'étape de croissance commence quand le flux d'argon est remplacé par un flux d'éthylène (≈ 500 sccm). Le mélange hydrogène-éthylène est maintenu 10 minutes pour un débit de 500 sccm pour chacun des gaz avec des conditions de pression et de température standard de croissance (1 atm et 750 °C). L'éthylène apporte la source de carbone nécessaire pour la croissance des CNT.

La croissance est stoppée en remplaçant le mélange d'éthylène et d'hydrogène par de l'argon (≈ 1000 sccm au total). Cette étape est maintenue pendant 5 minutes toujours à 750 °C, puis on laisse refroidir (four éteint) sous flux d'argon.

Plusieurs paramètres comme la température, la durée de croissance, la proportion du mélange de gaz, sa pureté, ainsi que l'état du catalyseur, sont à prendre en compte. Ces paramètres permettent de contrôler la qualité finale des MWCNT.

Cette croissance aboutit à une multitude de MWCNT de différentes tailles (sur le filament métallique), ce qui permet de sélectionner facilement les plus longs pour les souder sur une pointe de silicium. La Figure 36 montre un MWCNT de grande longueur au milieu d'un tapis de CNT.

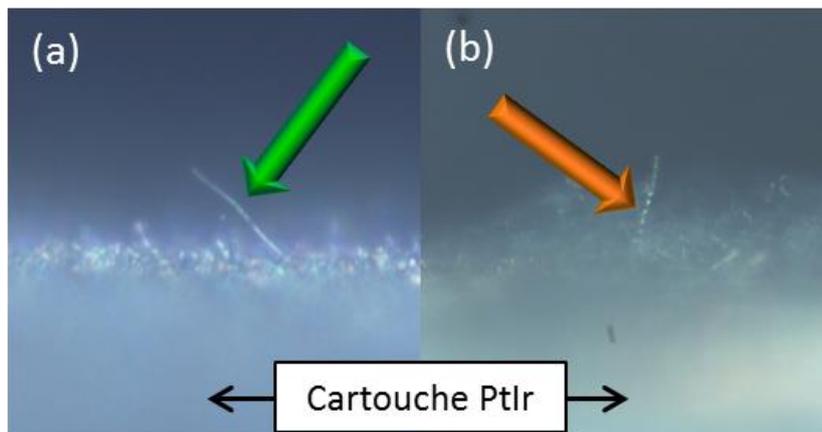


Figure 36 : Images de microscopie optique. (a) : un long nanotube multi-parois (flèche verte) sur une cartouche de PtIr parmi les autres nanotubes plus courts du même plan focal. (b) : un MWCNT hélicoïdal (flèche orange). Images enregistrées avec la caméra du microscope optique inversé du CBMN décrit ci-après pour la soudure des MWCNT sur les pointes AFM.

ii. Soudure des MWCNT sur des pointes en silicium

Pour réaliser l'assemblage entre la pointe en silicium et le CNT, nous utilisons un microscope optique inversé (Carl Zeiss - axiovert 200 mat). Il possède un carrousel d'objectifs allant de x5 à x100 et un oculaire de x10. Deux micro-positionneurs manuels x, y, z, d'une résolution de déplacement de 1 μm permettent la manipulation de petits objets. Ce montage est visible sur la Figure 37.a et est schématisé Figure 37.b.

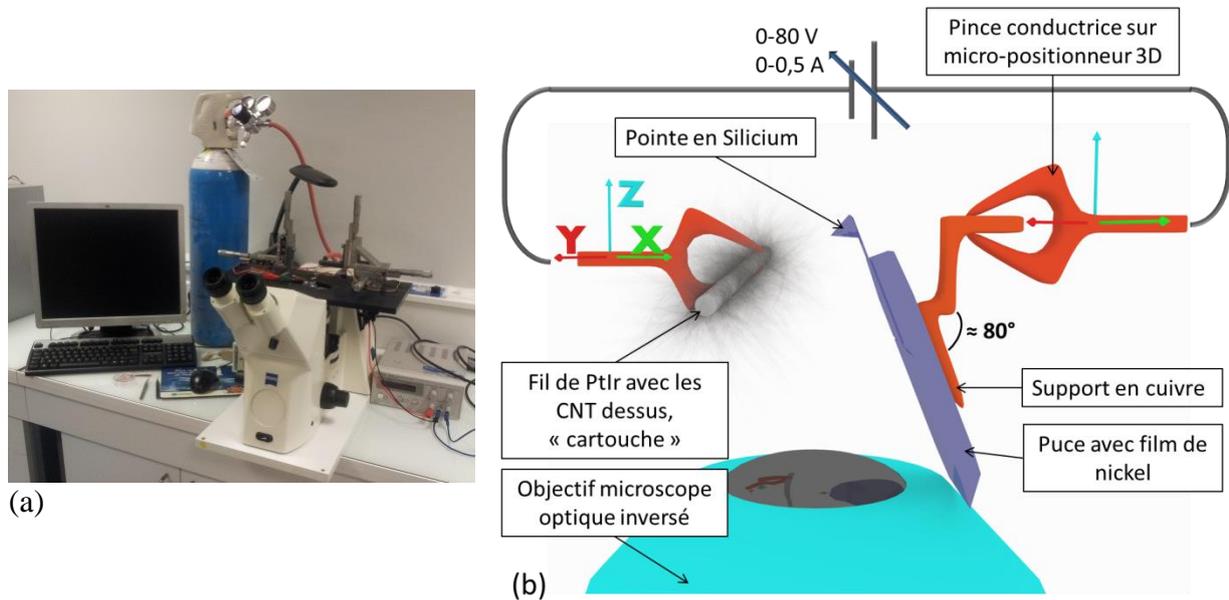


Figure 37 : (a) Microscope optique utilisé au CBMN. (b) Représentation schématique du dispositif expérimental de soudure d'un MWCNT sur une pointe AFM avec deux micro-positionneurs x, y, z et système qui permet l'application d'un courant entre la pointe et le CNT. Les proportions ne sont pas respectées. L'angle du support en cuivre (80°) est essentiel pour le contrôle de la direction du CNT sur la pointe.

Dans un premier temps, les pointes AFM (pointe complète : holder + levier + pointe) subissent une étape de métallisation, réalisée par Lionel Teule-Gay (Centre de Ressources en Couches Minces à l'ICMCB). Il dépose par pulvérisation un film mince de nickel d'environ 15 nm d'épaisseur (cf. Figure 38). Cette couche va permettre de réaliser la soudure entre la pointe en silicium et le CNT (comme une brasure à l'étain) pour rendre la pointe conductrice.

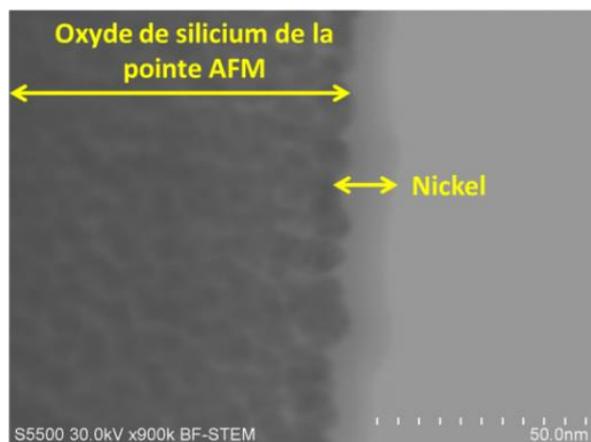


Figure 38 : Cliché STEM de la couche de Nickel d'une épaisseur d'environ 15 nm déposée sur la pointe AFM. Ce cliché est réalisé avec le MEB 5500 du CEA LETI avec un grossissement x 900k.

Les pointes AFM que nous avons utilisées sont de type « NCL » de NanoWorld pour Non-Contact tapping mode Long cantilever [138]. Les caractéristiques du constructeur pour nos leviers sont : $225 \pm 5 \mu\text{m}$ de long, $38 \pm 5 \mu\text{m}$ de large et $7.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, d'une fréquence de résonance de l'ordre de 150 kHz et d'une raideur d'environ 48 N/m.

Le porte échantillon en cuivre est préparé en recouvrant la partie réceptrice de la pointe AFM par du scotch carboné. Au cours de notre étude, nous avons pu constater que l'usure du scotch a un rôle important sur la tension à appliquer lors de la soudure du CNT. En effet, si on change celui-ci toutes les trois pointes, on peut conserver des valeurs de tensions basses (3-10 V) pour souder les CNT, ce qui limite leurs dégradations par effet Joule. Le porte échantillon en cuivre avec la pointe AFM collé dessus est ensuite mis en place sur l'un des deux micro-positionneurs.

Grâce aux deux micromanipulateurs, nous pouvons choisir facilement le CNT désiré. Il est important de choisir un CNT suffisamment long et/ou ayant une orientation qui facilite la soudure sur une pointe AFM. Une fois choisi, la pointe AFM est alors rapprochée de celui-ci.

Avant la soudure, le positionnement du CNT sur la pointe est décisif et sa longueur doit être en contact sur sa moitié (ou au minimum 1/3) avec la pointe AFM. Une fois positionné, une faible tension (quelques centaines de millivolt jusqu'au volt) est appliquée pour le maintenir sur la pointe avec des forces électrostatiques qui deviennent plus importantes (cf. Figure 39.a). On évite ainsi un décollement avant la soudure, qui nous obligerait à recommencer.

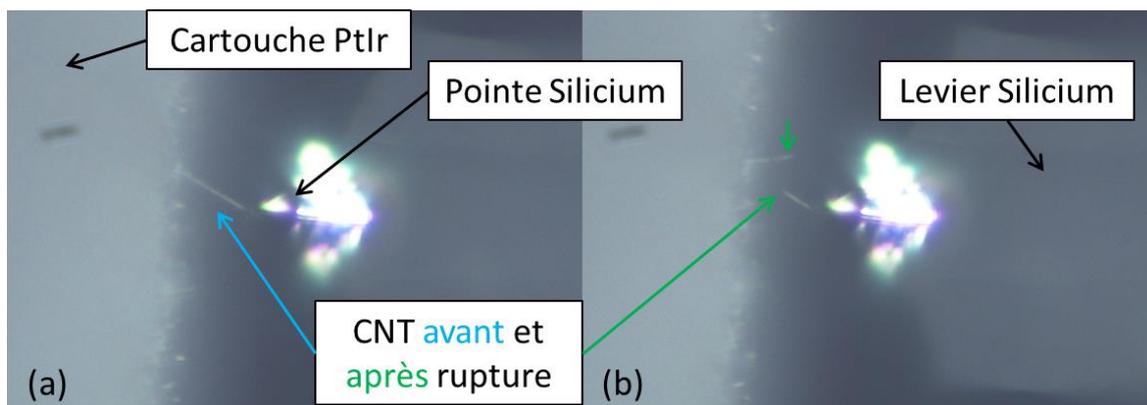


Figure 39 : Image de microscopie optique de l'étape avant la soudure en (a) et après la soudure en (b)

Une fois le CNT mis en place, on éloigne légèrement la cartouche de la pointe (quelques dixième de micromètres) pour redresser et aligner le CNT suivant l'angle du porte-pointe. Cette étape donnera l'orientation finale du CNT une fois soudé. La tension appliquée entre la pointe et le CNT est augmentée progressivement pour accroître la température du CNT par effet joule, jusqu'à un seuil de rupture (cf. Figure 39.b). La cassure peut se faire au centre ou à un point de défaut structurel de celui-ci. L'augmentation de la température va faire fondre localement le film mince de nickel autour du CNT, ce qui assure une fixation très

solide de celui-ci sur la pointe. Il est possible de mesurer le courant nécessaire pour enlever chaque feuillet [139].

La pointe est ensuite caractérisée par un Microscope Electronique à Balayage (MEB) (cf. Figure 40) afin de mesurer la longueur, le diamètre et l'orientation du CNT par rapport à la surface. La méthode de mesure d'angle est détaillée dans le chapitre 3.

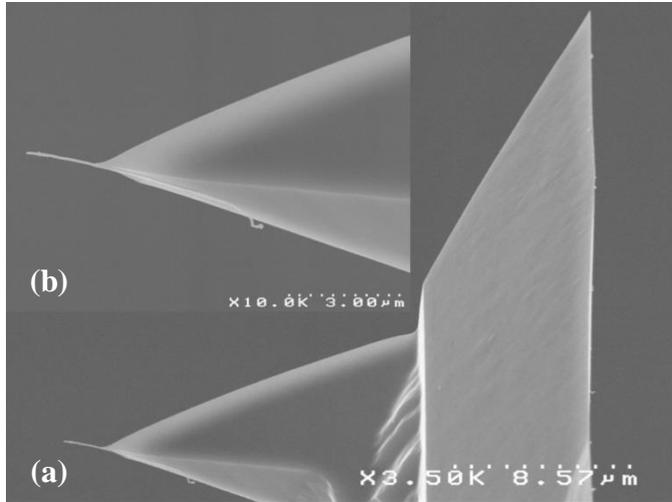


Figure 40 : Cliché MEB d'une pointe MWCNT (vue de profil) soudée sous microscope optique en (a) X 3.5k et (b) X 10k à 10 Kev et environ 10 μ A

d) Propriétés mécaniques des nanotubes.

i. Contexte et ordres de grandeur

Les sondes CNT fabriquées et caractérisées sont ensuite utilisées avec un AFM Bruker[®] ICON, placé dans une boîte à gant sous hygrométrie contrôlée, où l'oxygène est maintenu à un faible niveau par un balayage d'azote.

Pour imager une surface en mode FM, nous devons donc (cf. partie 2 « Utilisation du mode FM ») enregistrer la hauteur du piézo nécessaire, pour maintenir constant le décalage de la fréquence de résonance du levier. Le signal Δf du décalage de la fréquence de résonance du levier, et le signal de dissipation D_{amp} sont enregistrés en fonction du déplacement vertical de la céramique piézoélectrique. Nous avons vu que le Δf reflète les interactions attractives et répulsives de la sonde, ce qui nous permet de comprendre son interaction avec la surface.

Pour évaluer les forces, on peut développer un modèle de dynamique moléculaire quantique [140-142]. D'autres approches basées sur la mécanique des milieux continus, semblent capables de décrire les propriétés mécaniques des CNT. Ces approches peuvent décrire en détail les CNT en prenant en compte l'épaisseur des feuillets [119, 120, 133, 143-146], ou en les considérant comme des barres homogènes [147, 148]. L'approche des barres

homogènes permet d'obtenir des expressions analytiques du décalage de la fréquence de résonance.

Si le CNT est modélisé comme un long cylindre fixe d'un côté et libre de l'autre, avec une force latérale ou longitudinal côté libre, il se courbera ou s'allongera. Le rapport entre la force appliquée et la déformation définit deux raideurs qui dépendent de la géométrie du CNT (soient r le rayon du cylindre et L sa longueur) et de sa résistance à la déformation, donnée par le module d'Young E du matériau en volume :

- La raideur de flexion appelée k_b (pour bending) est donnée par :

$$k_b = \frac{E\pi r^4}{L^3} \quad (2.25)$$

- La raideur d'élongation ou de compression appelée k_e est donnée par :

$$k_e = \frac{E\pi r^2}{L} \quad (2.26)$$

Un rapport d'aspect $r/L = 100$ donne un rapport de raideurs :

$$\frac{k_b}{k_e} = \frac{r^2}{L^2} = 10^4 \quad (2.27)$$

Ce rapport montre qu'il faut exercer une force nettement supérieure pour allonger ou comprimer un nanotube que pour le courber sur une même longueur.

Pour déterminer les ordres de grandeurs des raideurs en flexion, prenons comme exemple un SWCNT ($r = 1\text{nm}$ et $L = 1\mu\text{m}$) et un MWCNT ($r = 40\text{nm}$ et $L = 4\mu\text{m}$), avec un module d'Young maximal (CNT sans défaut) de 1 TPa, on obtient :

$$k_{b\text{SW}} = \pi \cdot 10^{-6} \text{ N.m}^{-1} \quad \text{et} \quad k_{b\text{MW}} = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$$

La raideur d'un nanotube dépend également des conditions aux extrémités. Si le nanotube est encasté, sa raideur est 64 fois plus grande que si son extrémité est libre.

ii. Variation de la force d'interaction d'un nanotube sur la surface

La réponse élastique d'un CNT est linéaire s'il est perpendiculaire à la surface et devient donc non linéaire (cf. Figure 41) [149, 150] s'il ne l'est pas.

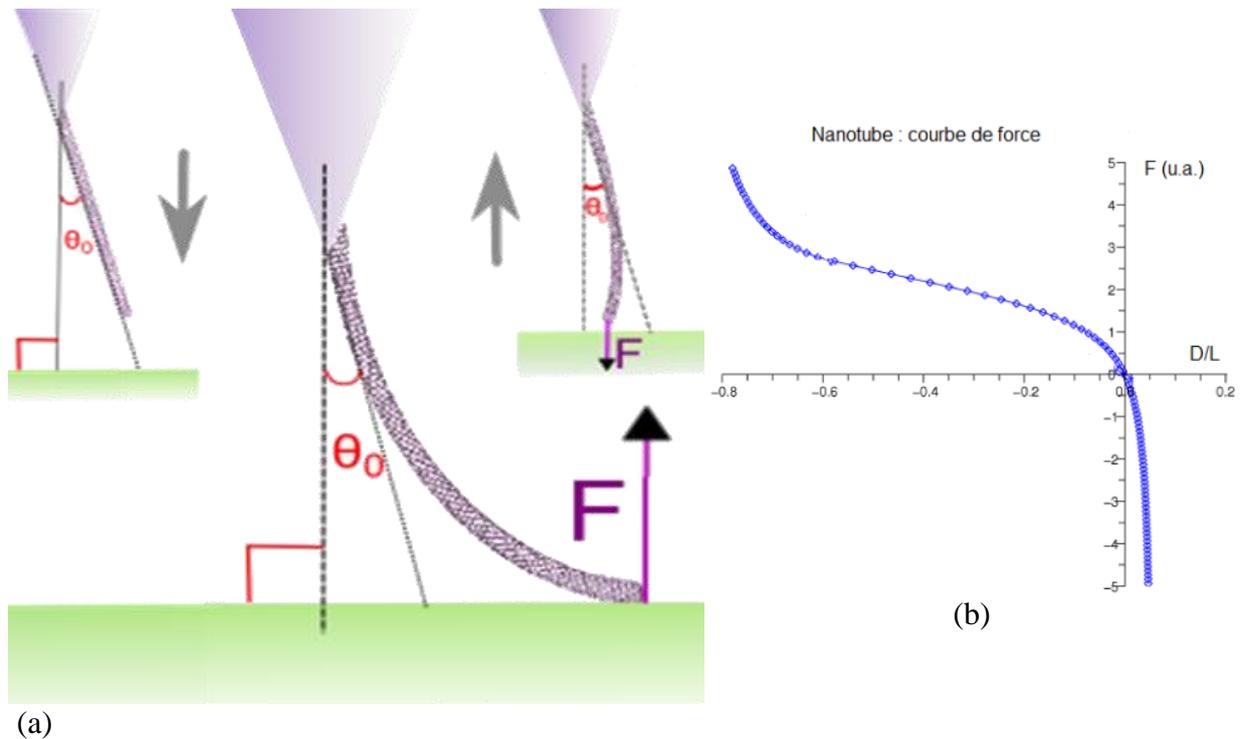


Figure 41 : (a) Géométrie de l'approche du nanotube (en violet) vers la surface (en vert) : le nanotube fait un angle θ_0 avec la perpendiculaire à la surface. Lorsqu'il s'approche et touche la surface, il glisse dessus et se courbe. La surface exerce donc une force F sur l'extrémité libre du CNT. (b) variation de la force (unité arbitraire) exercée sur le nanotube en fonction de la distance normée par la longueur du nanotube: D/L (figure de R. Boisgard).

La raideur locale est définie comme le coefficient directeur de la courbe de force et change de manière significative lorsque l'interaction est attractive (correspondant à des forces négatives). La courbe de force dépend de l'orientation du CNT : plus le nanotube est incliné sur la surface (θ_0 élevé), plus la raideur équivalente sera faible.

iii. Contributions élastiques et adhésives

Pour simplifier ce comportement non linéaire, l'équipe de JP Aimé a proposé une modélisation [151, 152], basée sur deux forces agissant sur le CNT (cf. Figure 42) :

- Une force de volume liée à sa réponse élastique constante noté « k_r ». Elle dépend de la raideur en flexion du CNT ainsi que de son orientation.
- Une force de surface qui décrit l'adhésion du CNT à celle-ci. La pente de la courbe définit une raideur « k_a ». Cette force n'intervient que lorsque le nanotube s'éloigne de la surface, ce qui provoque un phénomène d'hystérésis qui est relié à une dissipation d'énergie.

Cycle mécanique du nanotube

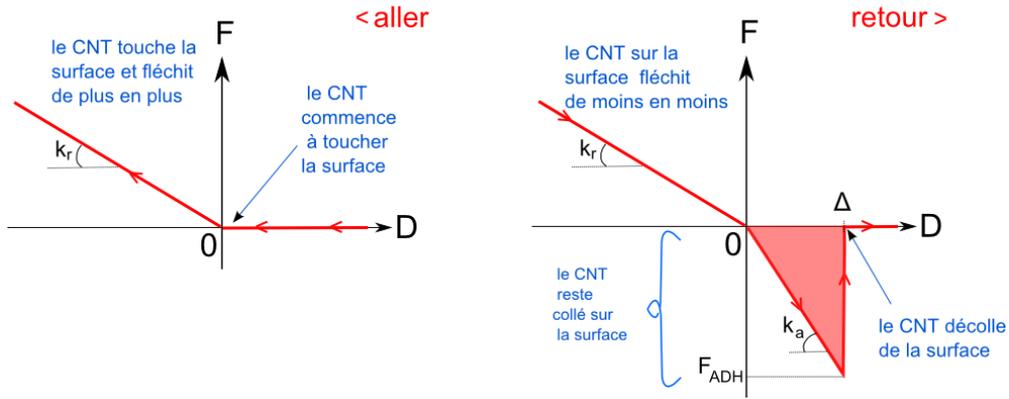


Figure 42: Représentation simplifiée de la force d'un CNT en fonction de la distance D , entre le nanotube et la surface. Le nanotube approche la surface, il fléchit à son contact, avec une raideur k_r , à l'aller comme au retour. Cependant, lorsque le CNT s'éloigne de la surface, il reste collé à celle-ci par une force d'adhésion qui représente la pente de la courbe définie par la raideur k_a . Pendant la phase de rétraction du piézo, le CNT doit parcourir une distance supplémentaire Δ pour se décoller de la surface. L'aire du triangle rouge de ce cycle correspond à l'énergie dissipée pour décoller le CNT de la surface.

La valeur de la distance nécessaire pour décoller le CNT, Δ et la constante d'adhésion, k_a , définissent :

- La force d'adhésion qui correspond à la force nécessaire pour décoller le CNT de la surface : $F_{ADH} = k_a \Delta$
- L'énergie dissipée pour décoller le nanotube : $E_{ADH} = \frac{1}{2} k_a \Delta^2$

iv. Réponse en mode dynamique : modélisation analytique

En mode dynamique (FM ou AM), le levier oscille avec une amplitude A et à une fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$. La force d'interaction $F_i(\theta)$ exprimée en fonction de la variable angulaire $\theta = \omega t$, possède l'expression suivante (cf. Figure 43) :

$$F_i(\theta) = \begin{cases} -k_r(A \cos \theta - D) & \text{pour : } -\theta_r \leq \theta \leq \theta_r \\ -k_a(A \cos \theta - D) & \text{pour : } \theta_r \leq \theta \leq \theta_\Delta \end{cases} \quad (2.28)$$

Où θ_r et θ_Δ sont les angles à partir desquels le nanotube touche la surface et où il commence à s'en décoller. Nous avons alors :

$$A \cos \theta_r - D = 0 \quad \text{soit} \quad \theta_r = \arccos \left(\frac{D}{A} \right) = \arccos (d)$$

et, (2.29)

$$D - A \cos \theta_\Delta = \frac{F_a}{k_a} = \Delta \quad \text{soit} \quad \theta_\Delta = \arccos \left(\frac{D - \Delta}{A} \right) = \arccos (d - \delta)$$

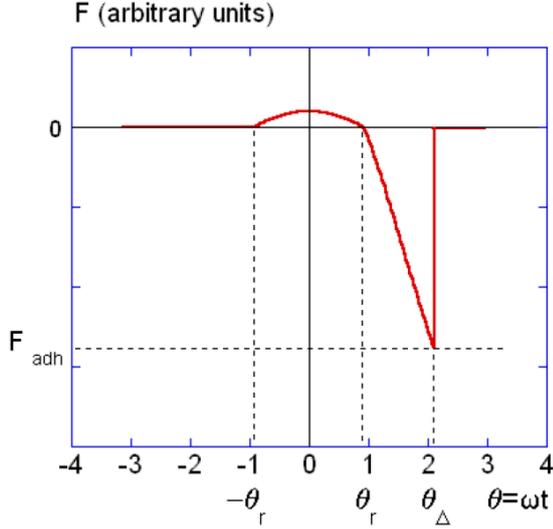


Figure 43: Évolution de la force subie par le CNT en fonction de la variable angulaire $\theta = \omega t$ pendant un cycle d'oscillation. Loin de la surface (sur la partie gauche de la courbe), la force exercée sur le CNT est nulle jusqu'au premier contact à $-\theta_r$, ensuite le CNT est comprimé avec une force proportionnelle à la position, qui varie de manière sinusoïdale. Dans la courbe retour correspondante à $\theta > 0$, le CNT continue d'être comprimé jusqu'à θ_r , puis est étiré jusqu'à θ_Δ . La force est représentée avec une unité arbitraire, où les comparaisons des raideurs $k_r < k_a$ sont respectés.

Le décalage de la fréquence de résonance Δf , causé par les forces conservatives, provient des termes en phase avec l'oscillation, alors que la dissipation supplémentaire engendré par l'hystérésis d'adhésion provient des termes en opposition de phase [152] :

$$\begin{cases} \Delta f = -\frac{f_0}{2k_c A \pi} \int_{-\pi}^{\pi} F_i(\theta) \cos(\theta) dt \\ \gamma_{int} = \frac{1}{2\pi^2 A f_0} \int_{-\pi}^{\pi} F_i(\theta) \sin(\theta) dt \end{cases} \quad (2.30)$$

En remplaçant la force d'interaction par son expression (2. 28), on obtient la relation suivante pour le décalage de la fréquence de résonance :

$$\begin{aligned} \Delta f = \frac{f_0}{2\pi k_c} \left\{ k_r \left(\arccos(d) - d\sqrt{1-d^2} \right) \right. \\ \left. + \frac{k_a}{2} \left(\arccos(d-\delta) - \arccos(d) + d\sqrt{1-d^2} \right) \right. \\ \left. - (d+\delta)\sqrt{1-(d-\delta)^2} \right\} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Nous retrouvons la raideur du levier « k_c » dans les équations (2. 30) et (2. 31). Pour alléger les notations, nous avons mis en variables minuscules, les grandeurs normées par l'amplitude : la distance, $d = D/A$ et la longueur nécessaire pour décoller le CNT, $\delta = \Delta/A$. On reconnaît les deux contributions du décalage de fréquence : le terme des forces répulsives « k_r » et celui de l'adhésion « k_a ».

L'énergie dissipée provoquée par la force d'adhésion est donnée par :

$$E_{int} = \frac{1}{2} k_a \Delta^2 \approx cste \quad (2.32)$$

Remarque : avec un CNT comme sonde, il est possible d'approcher davantage la surface, jusqu'à ce que celui-ci ne la quitte plus et reste en contact avec. Dès que le nanotube reste collé pendant le cycle d'oscillation (c'est-à-dire dès que $D=\Delta A$), la force attractive exercée sur le CNT double car elle est présente sur tout le cycle. Il n'y a donc plus d'hystérésis, ce qui provoque un brusque saut dans le décalage de fréquence et une chute instantanée de la dissipation. Ces deux variations marquent le passage du régime de contact intermittent au permanent.

L'expression du décalage de fréquence devient alors :

$$\Delta f = \frac{f_0}{2\pi k_c} \left\{ k_r \left(\arccos(d) - d\sqrt{1-d^2} \right) + k_a \left(\pi - \arccos(d) + d\sqrt{1-d^2} \right) \right\} \quad (2.33)$$

v. Résultat de la modélisation

La Figure 44 présente la variation du décalage de fréquence normé en (a) et de l'énergie dissipée en (b), en fonction de la distance normée. Ces graphiques sont obtenus avec le modèle de déformation mécanique précédemment décrit.

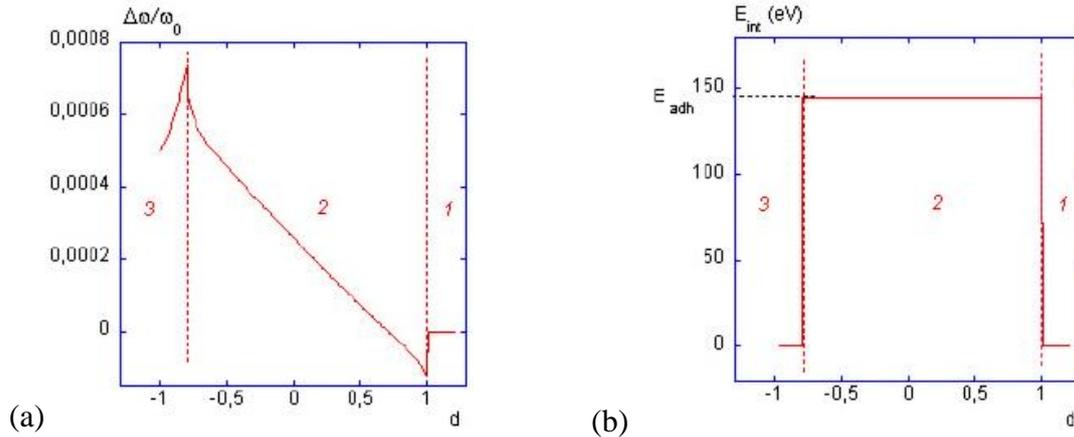


Figure 44 : Résultat du modèle : en (a) variation du décalage relatif de fréquence $\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\Delta f}{f_0}$, et en (b) variation de l'énergie d'interaction E_{in} en fonction de la distance normée $d=D/A$ entre le CNT et la surface [152]. Les valeurs des paramètres sont : $\frac{k_r}{k_c} = 10^{-4}$, $\frac{k_a}{k_c} = 10^{-3}$, $\delta = \frac{\Delta}{A} = 2 \cdot 10^{-1}$ et pour l'énergie dissipée, $k_c = 30N \cdot m^{-1}$ et $A = 200nm$. On différencie :

- 1 : le régime sans interaction entre le nanotube et la surface.
- 2 : le régime de contact intermittent pendant lequel le nanotube touche la surface et s'en décolle à chaque cycle d'oscillation.
- 3 : le régime de contact permanent pendant lequel le nanotube ne quitte plus la surface.

On distingue trois régimes d'interaction :

1. Interaction nulle pour $D > A$, soit $d > I$: le nanotube n'interagit pas avec la surface, le décalage de fréquence est nul et l'énergie dissipée est uniquement l'énergie nécessaire pour faire osciller la sonde.
2. Contact intermittent pour $\delta I < d < I$ (ici $\delta - I = -0,8$): le nanotube touche la surface (il subit une force répulsive) et se décolle de la surface (force attractive) à chaque cycle d'oscillation. La force d'adhésion attractive entraîne un décalage de fréquence négatif, et la force élastique répulsive ajoute un décalage de fréquence positif qui augmente au fur et à mesure que le nanotube s'approche de la surface (lorsque d diminue). La pente de la courbe varie proportionnellement avec le paramètre k_r qui représente la raideur du nanotube. Comme le nanotube se décolle de la surface à chaque oscillation, son interaction dissipe une énergie supplémentaire $E_{int} = E_{ADH}$, causée par l'hystérésis d'adhésion qui est constante¹².
3. Contact permanent pour $d < \delta I$: le nanotube ne quitte plus la surface pendant le cycle d'oscillation. Cela provoque un saut de fréquence et de dissipation à la même distance $D = A - A$.

vi. Dépendance de l'amplitude

Vu que la distance nécessaire pour décoller le CNT normalisé $\delta = A/A$ est présente dans les expressions littérales du décalage de fréquence dans l'équation (2. 31), la réponse en fréquence des CNT est donc dépendante de l'amplitude d'oscillation. Cette dépendance provient de l'adhésion qui varie selon l'amplitude, alors que la réponse élastique est indépendante de A .

Nous avons déjà vu qu'une diminution de l'amplitude d'oscillation (cf. Modes dynamiques) augmente le temps pendant que les forces attractives interviennent dans un cycle d'oscillation, ce qui amplifie leurs contributions, moyennées sur plusieurs périodes.

La Figure 45 représente la réponse en fréquence normée d'un nanotube pour différentes valeurs de δ .

¹² Le régime intermittent existe pour un domaine de distances de $2A - \Delta$. Si la force d'adhésion est très faible par rapport à la force élastique, cela revient à $\Delta = 0$, on retrouve un domaine de distances pour le contact intermittent de $2A$.

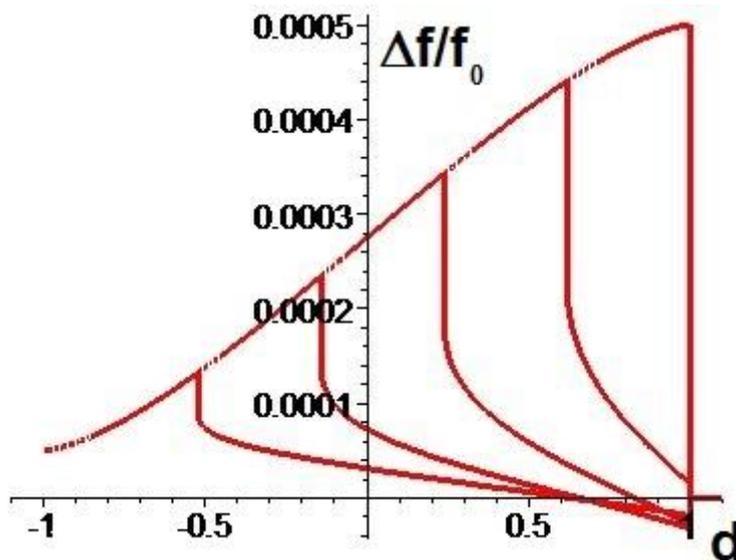


Figure 45: Variation théorique du décalage de fréquence normé en fonction de la distance normée d pour différentes valeurs de $\delta = \Delta/A$ représentant différentes valeurs de l'amplitude d'oscillation A . Les valeurs des paramètres sont $k_r/k_c=0,0001$; $k_a/k_c=0,001$ et $\delta = 0,1$ 0,49 0,87 1,35 et 1,73 (de gauche à droite).

Une diminution de l'amplitude d'oscillation revient à augmenter la proportion de la force d'adhésion sur le comportement mécanique de la sonde CNT. Quand l'amplitude d'oscillation est inférieure à la distance nécessaire pour décoller le CNT ($A < \Delta$), il reste en contact avec la surface. Ce phénomène permet de passer directement du régime de non interaction, au régime de contact permanent. Il guidera notre choix d'amplitude pendant les phases d'approche et de mesure avec une sonde CNT.

e) Application du modèle aux sondes CNT

Ce modèle a été appliqué à la réponse mécanique de plusieurs sondes CNT. Les résultats présentés dans l'article [152] pour un MWCNT et un SWCNT sur du graphite tout juste clivé, pour 4 amplitudes d'oscillation, sont repris dans le tableau ci-dessous.

	r (nm)	L (μm)	k_b ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) *	k_r ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	k_a ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Δ (nm)	F_{ADH} (nN)	E_{int} (eV)
SWCNT	2	0,5	$4\cdot 10^{-4}$	$1\cdot 10^{-4}$	$1\cdot 10^{-2}$	30	1.8	170
MWCNT	30	3,5	$6\cdot 10^{-2}$	$4\cdot 10^{-2}$	$4\cdot 10^{-1}$	75	7.5	2000

* Raideur dans le cas de glissement pur : si le CNT est encastré, la raideur sera 64 fois plus grande. Selon la surface sur laquelle le CNT glisse, sa raideur pourra varier.

Quelques remarques concernant les valeurs des paramètres, nous serviront de guide pour l'établissement d'un protocole expérimental :

- Le modèle donne les valeurs des rapports k_r/k_c , k_d/k_c et $\delta = \Delta / A$: les valeurs des paramètres non normés impose donc une mesure de raideur du levier k_c et un étalonnage de l'amplitude d'oscillation la plus précise possible.
- La raideur k_r donnée par ce modèle dépend de la géométrie du CNT par rapport à la perpendiculaire de la surface : plus θ est grand, plus k_r est faible.
- La distance nécessaire pour décoller Δ sera proportionnelle à cet angle θ .
- Expérimentalement, en régime de contact intermittent, le signal de dissipation n'est pas toujours constant. Il augmente lorsque le CNT s'approche de la surface. Cette dissipation supplémentaire peut provenir d'effets visco-élastiques non considérés dans le modèle. Ces effets varient de CNT en CNT, il est donc difficile d'en déduire une modélisation générale.
- La dissipation du régime de contact permanent ne s'annule pas comme le prédit le modèle. Cependant, elle reste plus faible que la dissipation en régime intermittent, ce qui peut correspondre à une dissipation d'énergie par frottements.

5. Conclusion de nos choix

Actuellement, il existe beaucoup de techniques qui demandent des instruments de mesure de plus en plus complexes pour accéder à la fonctionnalisation d'une surface. Plusieurs techniques de microscopie haute résolution sont en développement [41]. Elles permettent d'obtenir des images avec une très forte résolution des molécules liées à la surface qui représentent la fonctionnalisation [39]. Ces techniques ont besoin de molécules réactives au système de mesure comme des fluorophores, ce qui rajoute des étapes de procédés à la réalisation du dispositif final. La mesure est donc indirecte. Ces instruments sont très onéreux et peu répandus chez les industriels pour des mesures en ligne de production.

La fonctionnalisation de surfaces peut être quantifiée sans utiliser d'étape de marquage par un instrument de mesure : l'AFM. Il sonde la surface avec une résolution spatiale de l'ordre du nm et avec un contrôle de la force de pression très précis. L'utilisation de sonde CNT permet une meilleure caractérisation de surfaces texturées. Elle améliore nettement la durée de vie mécanique et chimique des pointes et apporte une grande sensibilité par rapport à l'état de surface de l'échantillon. De plus, les sondes CNT peuvent avoir une très haute spécificité si le CNT est fonctionnalisé.

Le contrôle de la fabrication des sondes CNT (attache, longueur orientations) et la compréhension de leur comportement mécanique permet l'établissement d'un protocole de caractérisation, de structuration et de fonctionnalisation. Pour faciliter l'interprétation des interactions entre le CNT et la surface, nous utilisons le mode dynamique FM. Il permet d'isoler les contributions des forces conservatives et dissipatives dans les signaux enregistrés.

L'enjeu est de décorrélérer l'interaction topographique 3D de la surface et l'interaction fonctionnelle, par l'intermédiaire de cartographies de courbes d'approche-retrait. Ce nouveau type de mesure permet de limiter certaines interactions causées par l'imagerie.

Dans le chapitre suivant, nous verrons comment optimiser la fabrication et la caractérisation des sondes CNT, qui seront ensuite utilisées avec une méthode spécifique pour permettre de les classer selon différents grades de qualités.

Chapitre 3 :

**Mise en place, optimisation des méthodes
pour des caractérisations et mesures
métrologiques avec des sondes CNT par
FM-AFM**

1. L'optimisation des sondes CNT

Afin d'optimiser la fabrication des sondes CNT, celles-ci sont caractérisées et classées selon différents niveaux de qualité. Pour les applications métrologiques, il est nécessaire que les sondes soient les plus similaires possibles pour permettre des mesures comparables. Les étapes du procédé de fabrication jusqu'à leur caractérisation sont optimisées et les étapes suivantes sont contrôlées: la croissance, la sélection du CNT, la soudure, le contrôle de la structure du CNT par imagerie MEB et la caractérisation mécanique à l'aide d'une courbe d'approche-retrait par AFM.

Cette étude, a permis d'optimiser la soudure et la mise en place de méthodes de caractérisation des CNT. Pour cela, 54 sondes CNT ont été fabriquées et classées. Elles sont répertoriées dans différentes catégories, qui répondent à plusieurs critères de sélection. Seules les pointes qui ont passé tous les tests sont retenues pour des applications métrologiques. Nous avons également défini la méthode de mesure métrologique sur des surfaces fonctionnalisées et de référence. Ces mesures ont produit une grande quantité de données ce qui a nécessité l'automatisation de leur traitement.

a) Méthode de soudure et de caractérisation initiale des CNT

La méthode de soudure a été testée, puis optimisée, pour améliorer la reproductibilité du procédé afin d'obtenir des sondes CNT les plus similaires possible.

i. Première méthode de soudure

La procédure de soudure d'un CNT sur une pointe AFM en silicium, a été décrite dans le chapitre 2. La Figure 46 résume les points clefs de cette méthode.

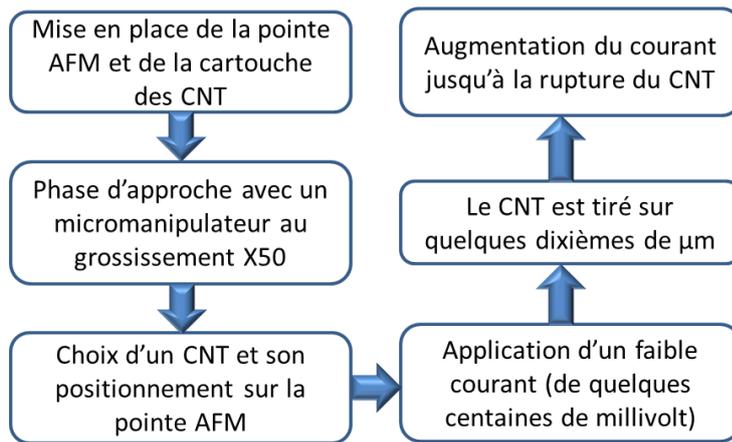


Figure 46 : Diagramme de blocs des étapes clés de la méthode de base de soudure d'un CNT

ii. Caractérisation MEB des sondes CNT

Les sondes CNT issues du procédé de soudure du début de ma thèse ont été caractérisées par MEB pour vérifier la présence d'un CNT. Ces observations permettent de sélectionner les sondes CNT qui peuvent être utilisées. Cependant, la comparaison des clichés des différentes sondes CNT n'est que qualitative, elles sont représentées dans la Figure 47. On peut remarquer qu'elles ont peu de similarité les unes avec les autres malgré la prise en main du procédé. On comprend ainsi que des mesures métrologiques par AFM vont être difficiles à réaliser pour chaque sonde fabriquée.

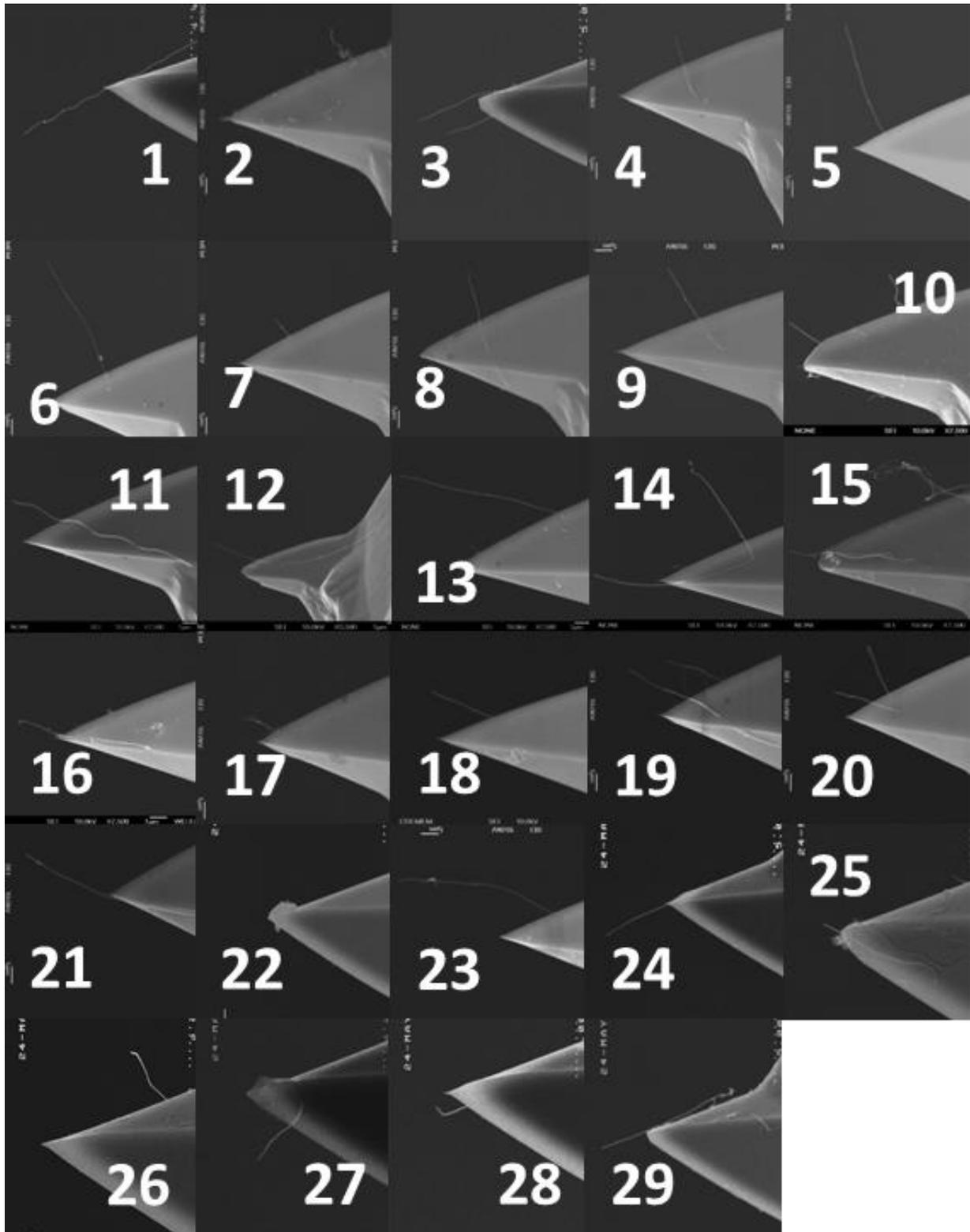


Figure 47 : Cliché MEB des sondes CNT à différents grossissements avec la première méthode de soudure et d'imagerie MEB

iii. Résultats et classifications des sondes CNT

Le choix des sondes pour la mesure AFM est basé sur les critères qualitatifs suivants :

- Le premier est la présence ou non de CNT sur la pointe AFM.
- Le second est la longueur du CNT qui doit dépasser de l'apex de la pointe.
- Le troisième est l'orientation du CNT par rapport à la pointe : il faut que l'extrémité du CNT soit alignée avec l'axe de la pointe pour qu'il soit perpendiculaire à la surface.
- Le quatrième dépend de la morphologie de l'extrémité du CNT observée sur un cliché MEB. Elle ne doit posséder aucun défaut (CNT plié, chevelu, en forme de pied, etc. illustrés Figure 56).
- Le cinquième est basé sur la longueur de la soudure. Il est nécessaire que le CNT soit soudé sur une partie de la longueur et non en un seul point. Si c'est le cas il y aura une variabilité de la réponse mécanique des sondes. Les sondes n°1 et n°29 de la Figure 47 sont deux bons exemples de sondes ne respectant pas ce critère. La longueur de soudure du CNT sur la pointe est difficile à mesurer car un film de nickel la recouvre.
- Le sixième et dernier critère prend en compte plusieurs paramètres :
 - Le premier est la présence de plusieurs CNT sur l'extrémité de la pointe AFM. Elles peuvent être retenues, seulement si un seul CNT a une orientation qui permet un contact avec la surface. Si plusieurs CNT touchent la surface, ou s'ils sont en interaction entre eux, la sonde ne sera pas retenue. Par exemple, la sonde n°19 possède deux CNT qui sont liés par un troisième. Cette pointe n'est donc pas sélectionnée car la réponse des CNT est additionnée l'un avec l'autre.
 - Le second concerne la partie libre du CNT : s'il est trop court (moins de 1 μm), il est trop rigide pour nos mesures.
 - Le troisième et dernier critère prend en compte la forme du CNT : s'il est très déformé, plié en un ou plusieurs endroits, le CNT n'est pas sélectionné.

Une fois la caractérisation et la classification effectuées, les sondes qui ne répondent pas aux critères de caractérisation MEB sont rejetées. Seulement 6 sondes sur 29 ont passé le premier test (cf. Tableau 5).

	n° de sonde	Présence de CNT	Dépassement apex Si	Alignement CNT pointe	Qualité extrémité CNT	longueur de soudure	Divers
méthodologie soudure n°1	1	oui	oui	ok	ok	pas ok	
	2	non	non	pas ok	pas ok	pas ok	
	3	oui	oui	ok	ok	ok	Deux CNT
	4	oui	non	pas ok	ok	pas ok	
	5	oui	oui	pas ok	ok	pas ok	
	6	oui	oui	pas ok	ok	pas ok	
	7	oui	non	pas ok	ok	pas ok	
	8	oui	non	pas ok	ok	ok	
	9	oui	non	pas ok	ok	pas ok	
	10	oui	oui	ok	ok	pas ok	
	11	oui	oui	ok	ok	ok	
	12	oui	oui	ok	ok	ok	
	13	oui	oui	ok	ok	ok	
	14	oui	oui	ok	pas ok	ok	
	15	oui	oui	ok	ok	ok	
	16	oui	oui	ok	pas ok	pas ok	
	17	oui	oui	ok	pas ok	pas ok	
	18	oui	non	ok	ok	ok	
	19	oui	oui	ok	ok	ok	Deux CNT
	20	oui	oui	ok	ok	pas ok	
	21	oui	oui	ok	pas ok	ok	
	22	non	non	pas ok	pas ok	pas ok	
	23	oui	oui	ok	ok	ok	
	24	oui	oui	ok	ok	ok	
	25	oui	oui	ok	ok	ok	Trop court
	26	oui	non	pas ok	pas ok	pas ok	
	27	oui	non	pas ok	ok	pas ok	
	28	oui	oui	pas ok	pas ok	pas ok	Déformé
	29	oui	oui	ok	ok	pas ok	

Tableau 5 : Classification des sondes CNT par des critères qualitatifs de la méthodologie 1

b) Méthode de soudure et de caractérisation finale des CNT

i. Optimisation de la méthode de soudure

Cette nouvelle méthode est similaire à la précédente, quelques modifications (en orange) sont résumées dans la Figure 48. Nous verrons que ces modifications ont permis une augmentation de la quantité de sondes CNT utilisables pour la métrologie.

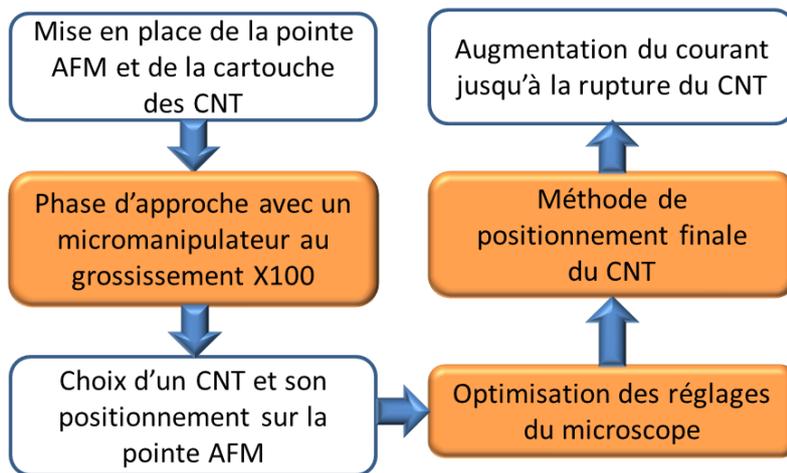


Figure 48 : Diagramme de blocs des étapes clés de la méthode optimisée de soudure d'un CNT

Le grossissement du microscope a été modifié, l'objectif X 50 (ouverture numérique 0,5) a été remplacé par un objectif X 100 (ouverture numérique 0,75). Cette modification a permis d'obtenir une augmentation de la résolution d'environ 1,5 fois pour améliorer le positionnement du CNT sur la pointe AFM. La procédure d'approche a été modifiée pour utiliser ce nouvel objectif, plus long que l'ancien.

Les réglages du microscope ont ensuite été optimisés grâce aux deux diaphragmes disponibles. Le but a été de créer une distorsion optique appelée : aberration de barillet illustrée Figure 49. Cette optimisation a permis d'obtenir un contraste, une brillance et un grossissement un peu plus important pour l'observation du CNT et de la pointe.

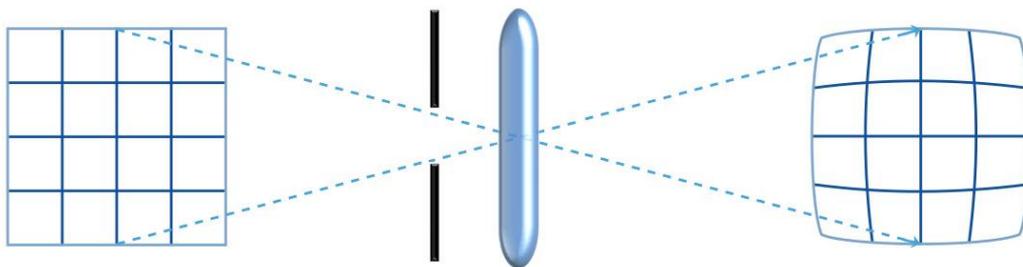


Figure 49 : Schéma d'une distorsion optique appelée « aberration de barillet » avec, à gauche une image d'une grille qui est déformée par la lentille et le diaphragme au centre du schéma pour donner la grille de droite.

La modification la plus importante concerne le positionnement du CNT sur la pointe avant la soudure. Le protocole initial utilisait un courant de faible intensité pour éviter le déplacement du CNT sur la pointe, une fois le contact réalisé. Celui-ci utilise seulement les forces électrostatiques et rend l'étape délicate. Le CNT doit être mis en place de manière à être aligné avec l'arête de la pyramide de la pointe comme nous pouvons le voir dans la Figure 50.

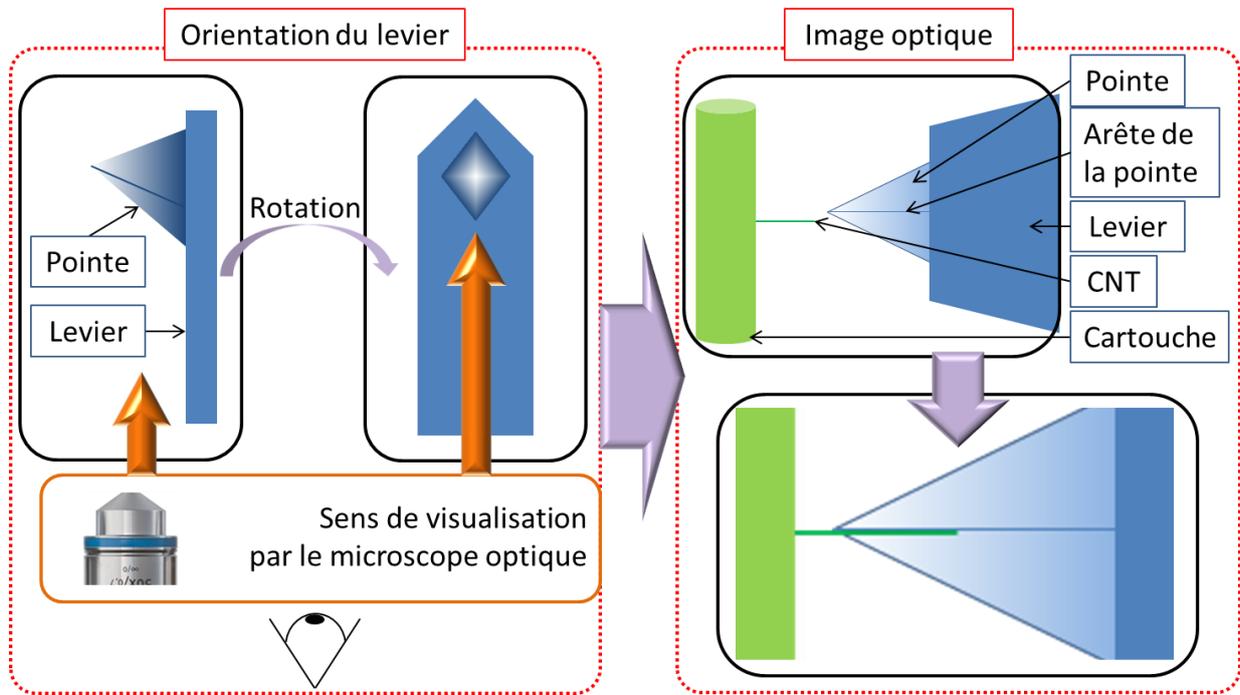


Figure 50 : Schéma de positionnement du CNT vis-à-vis de la pointe en silicium sous microscope optique inversé. Dans la partie « Orientation du levier », la vue de côté d'une pointe en silicium (**à gauche**) ainsi que celle de la pointe du levier (**à droite**), permet de comprendre son orientation lors de la soudure. La phase d'approche du CNT est schématisée dans la partie « Image optique » avec la pointe et le positionnement du CNT sur son arête.

Un exemple de CNT soudé enregistré par le microscope optique inversé, est représenté Figure 51.a. L'image de la caméra du microscope possède une meilleure brillance mais un contraste et une résolution plus faible que celle vue à travers l'objectif. Un cliché MEB de cette même sonde CNT n°13 est représenté Figure 51.b.

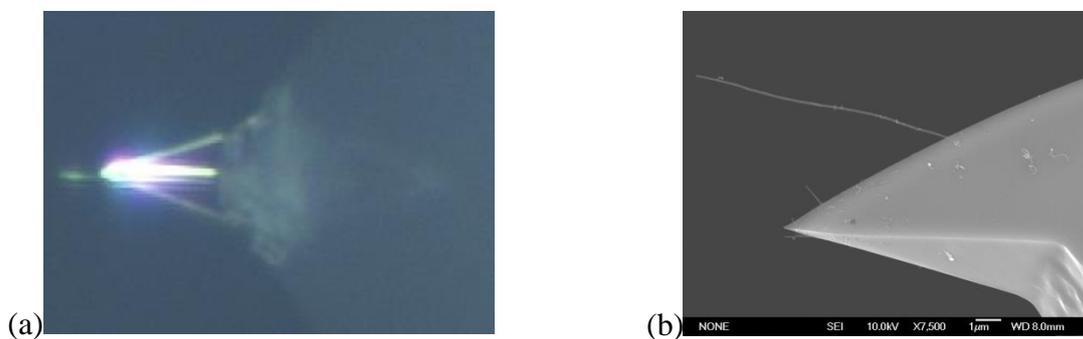


Figure 51 : (a) Cliché de la caméra du microscope optique inversé, de la sonde CNT n°13 après soudure avec la même orientation que la Figure 52 et (b) cliché MEB de cette même sonde à un grossissement de X 7500 vu de profil.

ii. Application de la méthode pour la caractérisation des sondes CNT au MEB

Après avoir été soudées, les sondes CNT sont caractérisées par MEB (Hitachi S 4100), selon la méthode développée ci-dessous. Celle-ci permet d'obtenir des mesures des caractéristiques géométriques de chaque CNT telles que : l'orientation des CNT par rapport à la surface, leur longueur et leur diamètre.

La première méthode de caractérisation MEB a révélé plusieurs limites :

- L'orientation complète du CNT ne peut pas être mesurée en utilisant une seule projection.
- Les évaluations des paramètres (essentiels pour la métrologie), comme la longueur, le diamètre du nanotube et son angle par rapport à la pointe, ne sont pas reproductibles. Un seul cliché ne permet pas de corriger les effets de projection.

Pour remédier à ces limites, nous avons choisi de procéder par étapes, avec plusieurs prises de vues. Nous avons commencé, avec un faible grossissement, pour aligner la puce en silicium avec le faisceau d'électrons du MEB en observant la face arrière du levier. Cet alignement définit un référentiel commun pour chaque sonde (cf. Figure 52). Dans ce référentiel, lorsque la sonde est bien orientée, nous pouvons observer deux projections : à 0° , la projection selon l'axe Oy dans le plan zOx et à 90° , la projection selon l'axe Ox dans le plan yOz . Les images MEB prises selon ces deux orientations à plus fort grossissement, ont permis de réduire les changements d'orientation de la pointe entre chaque mesure MEB, et ainsi d'obtenir des mesures comparables.

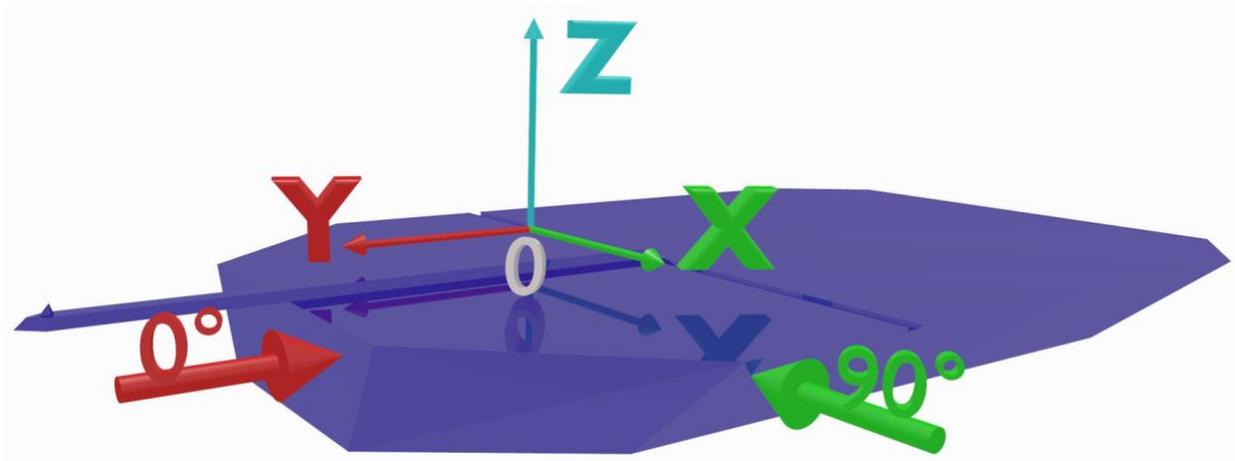


Figure 52 : Schéma 3D représentant la géométrie d'une puce AFM en silicium ainsi que les référentiels de positionnement pour la vue MEB à 90° pour la direction Ox , et à 0° pour la direction Oy .

Nous avons également optimisé le porte échantillon compatible avec un environnement UHV (Ultra Haut Vide) sans limiter les rotations du support MEB. Pour cela, nous avons réalisé un porte-échantillon en silicium suffisamment épais¹³ pour résister aux contraintes mécanique de la pince du support MEB qui permet de le coincer (cf. Figure 53). Le MEB utilisé, permet de mettre jusqu'à cinq sondes sur le même support, pour une mesure avec un angle à 90° et jusqu'à huit sondes dans l'autre orientation.

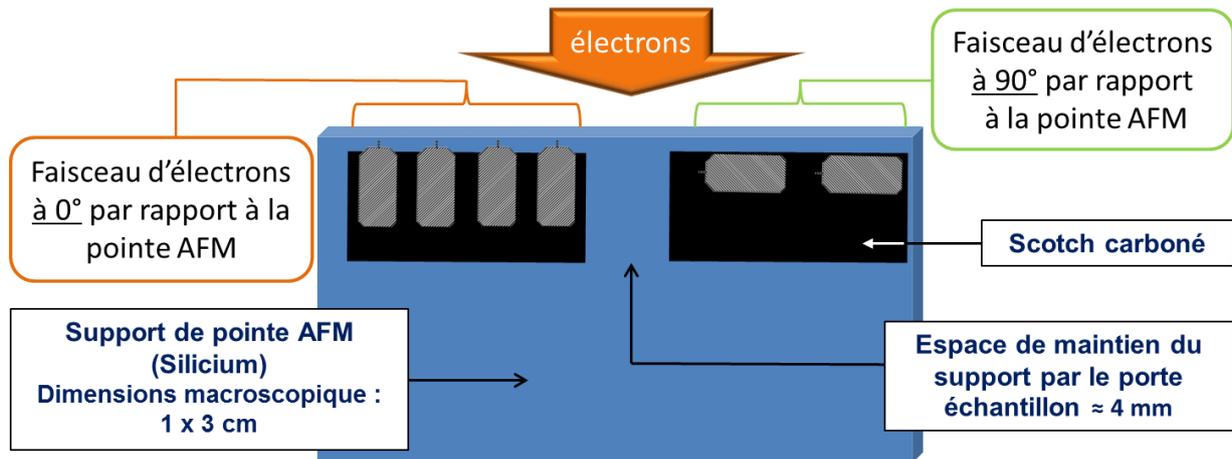


Figure 53 : Représentation 3D du support en silicium utilisé pour le porte échantillon du MEB 4100

Nous avons choisi de travailler avec une faible tension d'accélération des électrons pour limiter les dommages sur les CNT [153-157]. Nous utilisons une tension d'accélération de 10 keV avec un courant de 10 μ A. Il a donc été nécessaire de réaligner la colonne à cette tension afin d'avoir des clichés nets.

Pour chaque orientation (90° et 0°) une image est réalisée pour chaque grossissement :

- X 3 500 (mesure d'angles),
- X 7 000 (mesure du diamètre et de la longueur),
- X 40 000 (observation de l'extrémité du CNT).

La Figure 54 montre le positionnement du CNT dans les deux projections (90 et 0°). Pour mesurer l'angle du CNT, il est nécessaire de réaliser la projection de sa face arrière translaturée à l'extrémité du CNT, qui représente de façon virtuelle la surface de l'échantillon (celle-ci est épaisse, doublée et rouge dans la Figure 54). L'angle est ensuite mesuré par le dessous du CNT et est représenté par les arcs de cercles verts et les pointillés noirs de la Figure 54. Pour l'orientation des clichés à 90°, il est nécessaire de prendre en compte l'angle de tilt (de 10°) du levier et de l'ajouter à la mesure.

¹³ 750 μ m d'épaisseur d'un wafer de 200 mm est suffisant

La mesure de l'angle du CNT est réalisée en utilisant deux méthodes pour chaque orientation :

- Première méthode : elle consiste à mesurer l'angle en utilisant toute la longueur du CNT (de l'extrémité soudé à l'extrémité libre – mesure en pointillés noirs de la Figure 54).
- Deuxième méthode : elle consiste à mesurer l'angle du CNT seulement sur la dernière partie linéaire de l'extrémité libre du CNT (mesure verte de la Figure 54). C'est cette partie du CNT qui sera amené à toucher la surface étudié en premier.

Chaque mesure d'angle est réalisée dix fois. L'écart moyen est calculé pour chacune afin d'avoir un premier suivi de variabilité, puis elle est corrigé par le facteur de Student [38] (cf. chapitre 1 note de bas de page 8, p29). Nous avons utilisé un intervalle de confiance de 95 %. Cette évaluation de la variabilité de mesure ne prend en compte qu'une méthode réalisée par une seule personne.

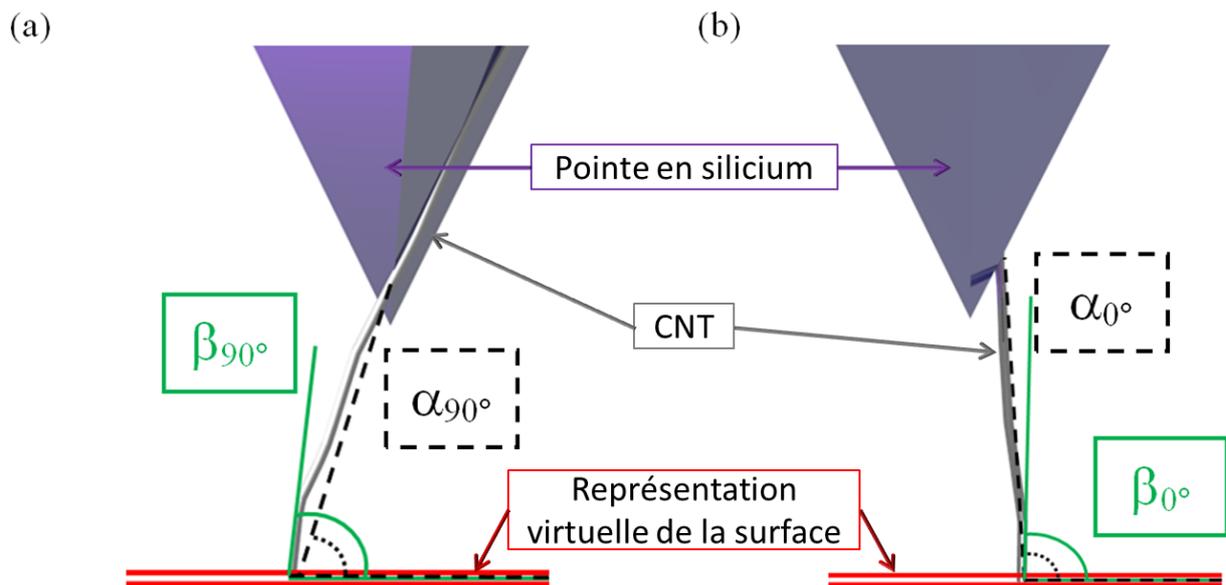


Figure 54 : Représentation 3D d'une sonde CNT. En (a), vue à 90°, en (b), vue à 0° avec les repères de mesure d'angle en double trait rouge verticale. L'angle du CNT mesuré est en pointillés noirs sur toute sa longueur : α_{90° , α_{0° et en vert pour son extrémité linéaire avant la surface : β_{90° , β_{0° .

Le diamètre et la longueur des CNT sont mesurés avec les clichés MEB obtenus avec un grossissement X 7 000 qui permet d'observer certains défauts du CNT.

Dix mesures du diamètre sont effectuées le long des CNT. C'est un diamètre moyen mesuré à plusieurs endroits (cf. Figure 55). Ainsi, l'incertitude exprimée tient compte de l'incertitude de mesure et de la variabilité du diamètre du CNT.

La longueur est aussi mesurée dix fois entre l'extrémité libre du CNT et le point de soudure (cf. Figure 55). Le point de soudure du CNT est vérifié avec la vue à 0°.

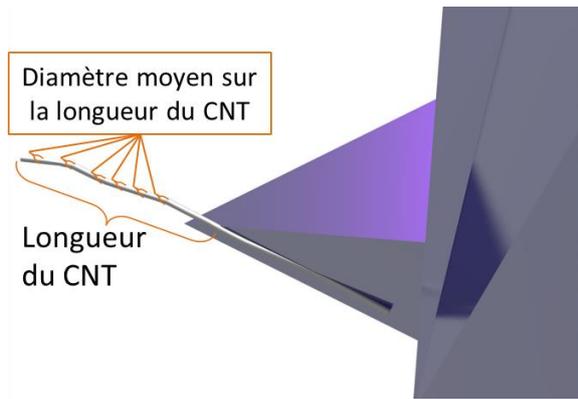


Figure 55 : Représentation 3D des mesures de longueur et diamètre des CNT sur les sondes

L'image obtenue avec un grossissement de X 40 000 est utilisée pour avoir un meilleur aperçu de l'extrémité du CNT. On peut observer certaines extrémités de CNT de la Figure 56 qui présentent des défauts et les rendent inutilisables.

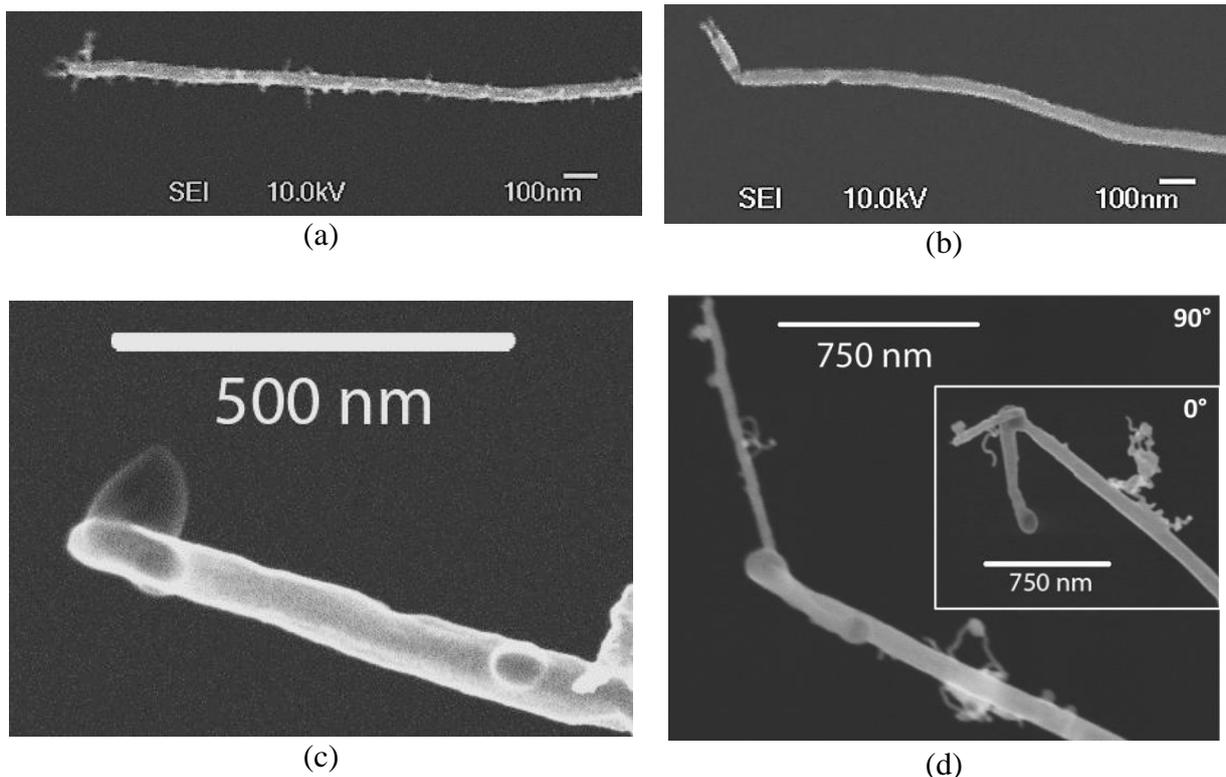


Figure 56 : Clichés MEB à x40 000 des sondes CNT n°1 (a) et n°2 (b) obtenus avec la méthode de soudure finale, puis avec l'initiale pour la sonde CNT n°14 (c) à un grossissement de x100 000 et la sonde CNT n°21 (d) pour un grossissement de x40 000.

iii. Résultats et classification des sondes CNT

Les résultats de la caractérisation MEB à 90° (sauf pour la sonde numéro 11 à 0°) de l'ensemble des sondes soudées avec ces nouvelles méthodes sont représentées Figure 57 ci-dessous.

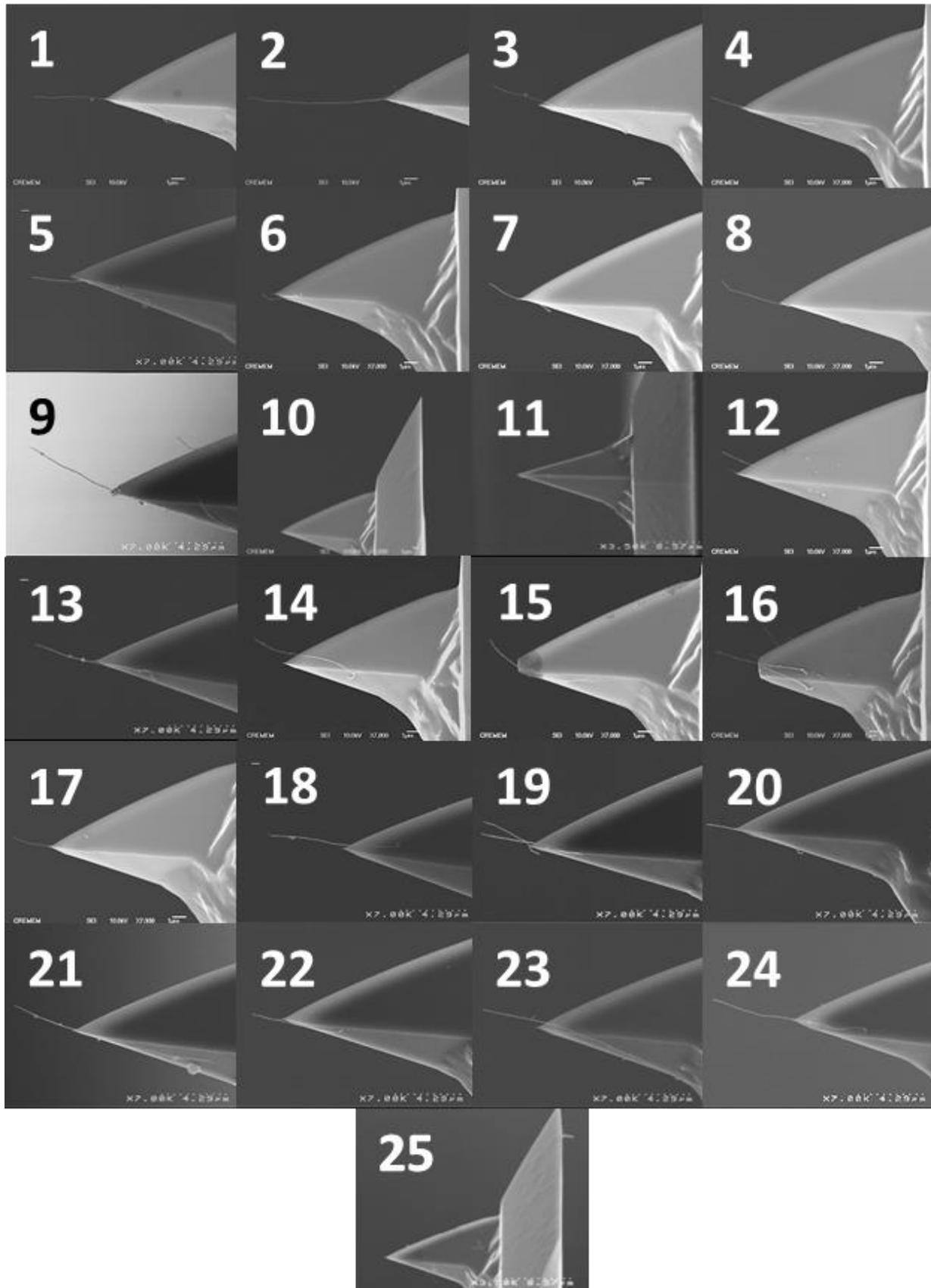


Figure 57: Clichés MEB des sondes CNT avec la nouvelle méthodologie de soudure et d'imagerie MEB à un grossissement de x7000 pour les sondes avec un CNT et X 3500 pour les sondes sans CNT

Le Tableau 6 regroupe la synthèse des résultats, avec une modification du premier critère de sélection : la présence d'un seul CNT sur l'apex des pointes en silicium.

	n° de sonde	Présence d'un seul CNT	Dépassement apex Si	Alignement CNT pointe	Qualité extrémité CNT	longueur de soudure	Divers
méthodologie soudure n°2	1	oui	oui	ok	pas ok	ok	
	2	oui	oui	ok	pas ok	ok	
	3	oui	oui	ok	ok	ok	
	4	oui	oui	ok	ok	ok	
	5	oui	oui	ok	ok	ok	
	6	oui	oui	ok	ok	pas ok	CNT déformé
	7	oui	oui	ok	ok	ok	
	8	oui	oui	ok	ok	ok	
	9	oui	oui	ok	ok	ok	
	10	non	non	pas ok	ok	ok	
	11	non	non	pas ok	pas ok	pas ok	
	12	non	oui	ok	ok	ok	Deux CNT
	13	oui	oui	ok	ok	ok	
	14	oui	oui	ok	ok	ok	
	15	oui	oui	pas ok	pas ok	ok	
	16	oui	oui	ok	ok	ok	
	17	oui	oui	ok	ok	ok	
	18	oui	oui	ok	ok	ok	
	19	non	oui	ok	ok	ok	Deux CNT
	20	oui	oui	ok	ok	ok	
	21	oui	oui	ok	ok	ok	
	22	oui	oui	ok	ok	ok	
	23	oui	oui	ok	ok	ok	
	24	oui	oui	ok	ok	pas ok	Visulisé à 0°
	25	non	non	pas ok	pas ok	pas ok	

Tableau 6 : Classification des sondes CNT par des critères qualitatifs de la méthodologie 2

Le taux de réussite de cette méthode de soudure par rapport à la précédente est supérieur : 15 sondes CNT sur 25 sont valides. Nous avons également relevé l'importance des images complémentaires aux orientations 0° et 90°. Dans certains cas, on peut penser que le CNT est bien soudé tout le long (cf. Figure 58.a) alors qu'une observation dans l'autre direction (cf. Figure 58.b) montre qu'il ne l'est pas.

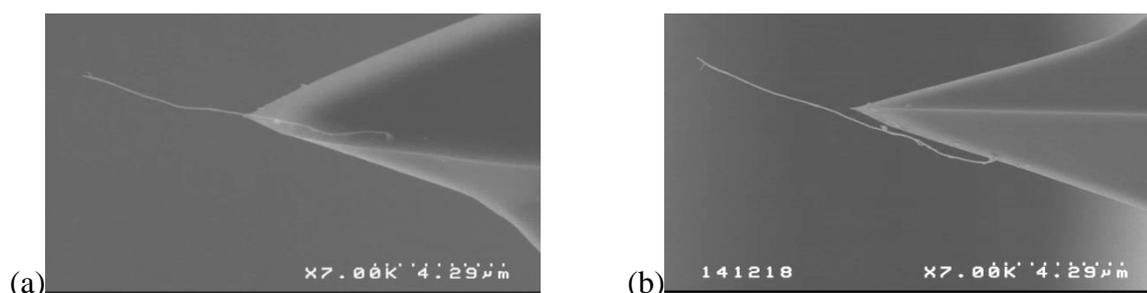


Figure 58 : Cliché MEB dans les deux référentiels (a) 90° et (b) 0° de la sonde CNT n°24 à un grossissement x 7 000

Une synthèse des caractéristiques (longueurs, diamètres, angles) des CNT obtenues avec cette nouvelle méthode est présentée sous forme d'histogrammes Figure 59.

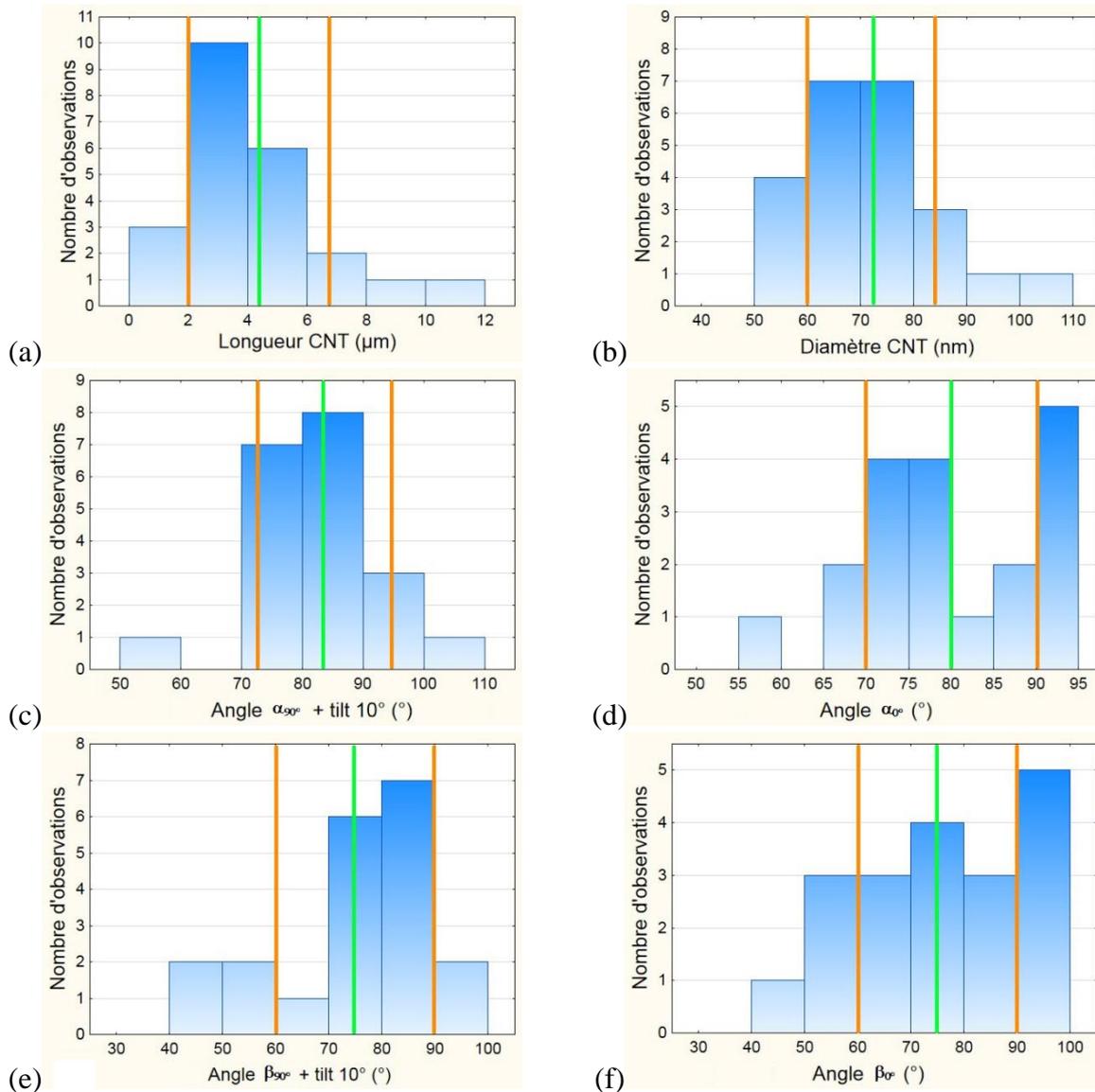


Figure 59 : Représentation de la population des sondes CNT avec la méthode finale des histogrammes de longueurs (a), de diamètres (b), d'angles α_{90° (c) et α_{0° (d), ainsi que β_{90° (e) et β_{0° (f). Pour chaque histogramme, on représente une barre verte et deux barres oranges, qui représentent respectivement la moyenne des mesures et leurs écarts type.

Ces histogrammes confirment que la majorité des nanotubes soudés sont perpendiculaires à la surface dans la direction d'observation à 90° . Cependant, les paramètres mesurés montrent une variabilité non négligeable qui impacte la quantité de sondes utilisables pour la métrologie. Ces comparaisons, confirme la nécessité de continuer à améliorer le procédé de soudure des CNT pour réduire cette variabilité. Le Tableau 7 rassemble les valeurs mesurées avec des incertitudes estimées par l'écart type, qui est corrigé par le facteur de Student (avec un indice de confiance de 95 %). Ces incertitudes ne comprennent pas les erreurs systématiques des prises de vue des images MEB, mais seulement l'incertitude de la valeur mesurée. L'incertitude sur le diamètre est liée à l'erreur aléatoire des mesures qui sont moyennées sur le long du CNT. L'orientation des sondes n° 6, 10 et 12 n'est pas reportée car elles ne possèdent pas une longueur de soudure adaptée. La pointe n°16 a été analysée par MEB et par AFM afin d'étudier la réponse mécanique d'un CNT possédant une soudure non-homogène.

	n° sonde	Longueur (μm)	δL (μm)	Diamètre (nm)	δD (nm)	L/D (-)	δL/D (-)	Angle CNT* α90° (°)	δ α90° (°)	Angle CNT* β90° (°)	δ β90° (°)	Angle CNT α0° (°)	δ α0° (°)	Angle CNT β0° (°)	δ β0° (°)	
méthodologie 2	1	5,02	0,02	54	6	93	6	97	1	97	2	76	1	73	3	
	2	9,95	0,08	67	7	148	7	102	1	49	11	95	1	44	7	
	3	5,29	0,03	59	9	90	9	80	1	73	4	86	1	96	5	
	4	3,95	0,02	106	14	37	14	83	1	80	5	90	1	93	3	
	5	3,92	0,18	67	7	59	7	96	1	92	3	71	1	70	1	
	6	1,69	0,01	64	5	26	5									
	7	2,47	0,06	71	10	35	10	70	2	72	6	80	1	76	5	
	8	5,56	0,02	73	10	76	10	75	1	54	5	80	1	54	5	
	9	7,06	0,07	60	7	118	7	72	1	71	3	93	1	81	5	
	10	1,12	0,09	87	4	13	4									
	12	2,40	0,01	75	9	32	9									
	13	5,44	0,10	65	6	84	6	84	1	78	1	71	1	85	7	
	14	3,38	0,03	58	5	58	5	79	1	69	3	77	1	88	3	
	15	2,94	0,04	85	10	35	10	56	2	41	6	57	1	57	1	
	16	3,34	0,04	88	10	38	10	85	2	85	2					
	17	2,72	0,11	72	8	38	8	87	2	82	5	68	1	68	1	
	18	5,57	0,03	64	9	87	9	92	1	60	5	73	1	73	1	
	19	3,44	0,04	72	15	48	15	73	1	82	3	95	2	90	6	
	20	1,88	0,01	66	4	29	4	87	2	87	2	94	2	94	2	
	21	4,93	0,13	78	7	64	7	79	1	75	2	91	1	95	1	
	22	2,78	0,05	70	11	40	11	85	1	85	1	79	2	74	5	
	23	6,64	0,12	92	13	72	13	86	1	89	1	73	1	65	4	
	24	10,37	0,07	65	8	160	8	88	1	89	6	69	1	58	3	
	moyenne		4,43		72		64		83		75		80		76	
ecart type		2,40		12		39		11		15		11		15		

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des paramètres géométriques de chaque sonde de la méthode de soudure finale. Les valeurs des écarts de confiance sont toutes définies avec un intervalle de confiance de 95%.

*l'angle du CNT prend en considération le tilt de la pointe AFM, une valeur de 10° a été ajoutée à celle du CNT.

La croissance et le processus de soudure ont été améliorés, et la méthode de caractérisation par MEB des sondes a été établie. Nous disposons donc de pointes adaptées pour la suite de nos expériences.

c) Méthode de mesure AFM pour la classification des sondes

Une fois la caractérisation MEB effectuée, les sondes CNT qui ont validé cette première étape sont analysées par AFM. Au cours de ce travail, nous avons établi une nouvelle procédure de caractérisation mécanique basée sur différentes mesures, (courbes d'approche retraités, imagerie de surfaces modèles) auparavant traitées au CBMN séparément, et de manière non systématique. Cette méthode d'analyses mécaniques permet de déterminer si les sondes testées sont utilisables pour des mesures métrologiques.

Les différentes étapes de cette caractérisation sont résumées Figure 60. Dans ce paragraphe, nous traiterons la partie expérimentale AFM ainsi que l'analyse des images. Le traitement des courbes d'approche sera détaillé dans un autre paragraphe.

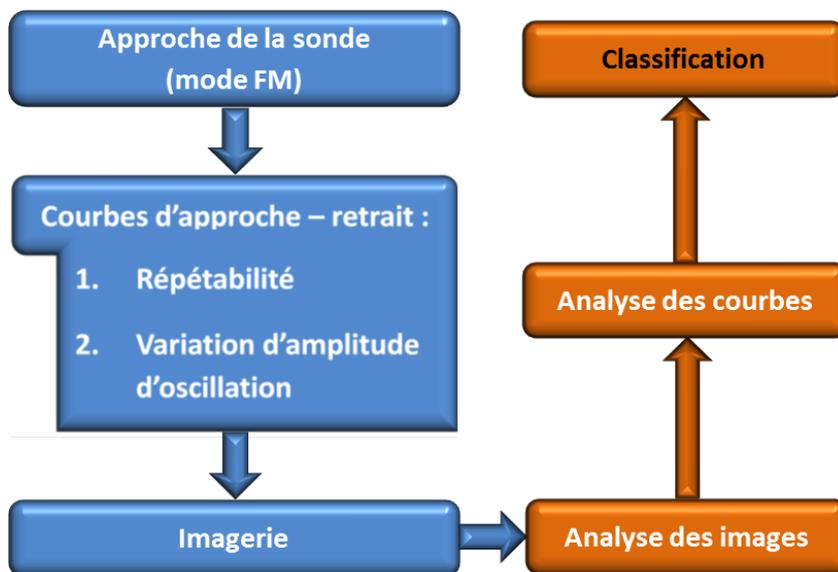


Figure 60 : Diagramme de blocs de la caractérisation mécanique des sondes par AFM : en bleu, les expériences AFM et en orange, l'analyse des données

i. Approche de la sonde CNT vers la surface

La première étape de toute analyse AFM est d'approcher la pointe de la surface en utilisant la procédure automatique fournie avec l'équipement (AFM Dimension Icon). Cette procédure a été mise en œuvre sous atmosphère contrôlée en mode FM en utilisant une électronique externe (Nanonis®). Notre échantillon de référence est un morceau de silicium (1 x 1 cm) avec un oxyde natif.

Les paramètres permettant l'engagement de la pointe sont :

- Le choix d'une l'amplitude d'oscillation adaptée pour des sondes CNT
- Le choix d'une consigne d'engagement de décalage de fréquence adaptée.

Nous avons choisi une amplitude d'oscillation de 43 nm. Une vibration suffisamment importante est nécessaire pour que les sondes CNT ne viennent pas adhérer à la surface pendant la phase d'approche. La consigne (setpoint) d'engagement de décalage de fréquence est de 4 Hz. Elle doit être positive et la plus faible possible afin que l'arrêt de la phase d'approche se fasse sur l'extrémité du CNT.

ii. Les courbes d'approche-retrait

Cette méthode consiste à étudier le comportement mécanique du CNT par une série de courbes d'approche-retrait en mode FM [152, 158]. Comme expliqué dans le chapitre 2, en mode FM, on enregistre les variations du décalage de fréquence et la dissipation en fonction du déplacement du piézo. Il permet de dissocier les forces conservatives (dans le décalage de fréquence) des forces dissipatives (dans le signal de dissipation). Le décalage de fréquence est décrit par les expressions (2. 31) et (2. 33) du régime de contact intermittent. Pour nous affranchir des comportements mécaniques complexes de la phase de retrait, nous nous limiterons à l'approche.

a. Courbe d'approche-retrait typique d'un nanotube

La Figure 61 représente une courbe d'une réponse typique d'une sonde CNT qui vient interagir avec la surface.

Au départ, lorsque $D > 0$, le CNT est éloigné, aucune force n'agit dessus, la fréquence de résonance du levier ne change pas : $\Delta f = 0$. Nous avons appelé ce régime : sans interaction (NI pour No Interaction). Dans celui-ci, le signal de dissipation est proportionnel à l'énergie qu'il faut fournir pour maintenir le levier en oscillation. Dans la Figure 61.b, ce signal est soustrait (1,8 V) afin de prendre en compte uniquement la partie de dissipation causée par l'interaction du CNT avec la surface.

Lorsque la distance $D \approx 0$, l'extrémité du CNT est soumise à une force attractive qui diminue la fréquence de vibration ($\Delta f < 0$). Dès que le CNT touche la surface ($D = 0$), une force répulsive intervient en plus des forces attractives. Par conséquent, la fréquence augmente, il est donc nécessaire d'utiliser plus d'énergie pour décoller le CNT à chaque cycle

d'oscillation, ce qui provoque un saut de dissipation. Lorsque la distance D diminue, le CNT touche la surface pendant une fraction de temps de plus en plus longue, ce qui entraîne une augmentation de la contribution de la force répulsive. Contrairement au modèle, la dissipation augmente aussi de façon continue, ce qui peut être causé par une contribution des forces de frottement (non prises en compte dans le modèle).

Pour une distance $D \approx -300$ nm, on observe une augmentation soudaine de la fréquence accompagnée d'une diminution de la dissipation. Cette distance correspond à celle où le CNT est en contact permanent avec la surface.

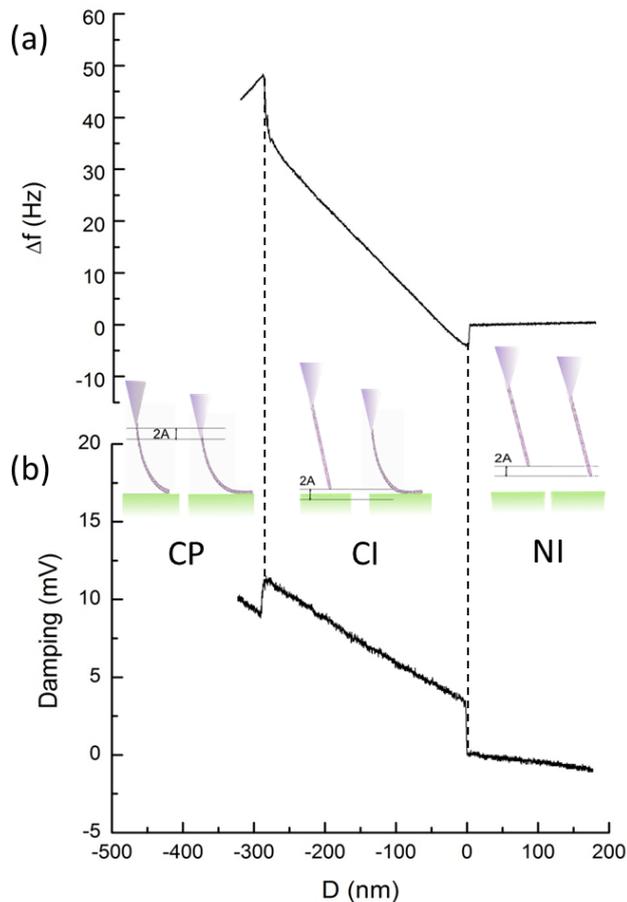


Figure 61 : Exemple de réponse mécanique d'un nanotube sur une surface de graphite pour une amplitude d'oscillation de 86 nm. La variation du décalage de fréquence Δf en Hertz (a) et la variation du signal de dissipation a_{exc} (b) en fonction de la distance D nanotube-surface en nanomètre. On distingue trois régimes d'interaction différents correspondant à trois domaines:

- Sans interaction (No Interaction) « NI » lorsque le nanotube n'interagit pas
- Contact intermittent « CI » lorsque le CNT touche la surface et s'en décolle
- Contact permanent « CP » lorsque le CNT ne se décolle plus de la surface.

Tous les leviers utilisés sont du même type (avec une fréquence de résonance d'environ 150 kHz), les exemples de courbes d'approche ne seront donc pas normalisés dans cette partie de manuscrit, afin de situer les ordres de grandeurs des signaux mesurés et permettre des comparaisons entre les sondes CNT.

b. Répétabilité de la réponse mécanique

Avec cette méthode, les courbes d'approche-retrait sont répétées dix fois au même endroit de la surface étudiée. Différentes études de ce type ont été réalisées pour des SWCNT [159], des MWCNT [160, 161] et plusieurs CNT couplés entre eux [162, 163]. Nous trouvons des exemples de résultats expérimentaux dans la Figure 62, obtenus avec deux

sondes CNT (la n°3 et la n°5), sur une surface de silice à une amplitude d'oscillation de 43nm.

Dans la Figure 62.a, nous observons une diminution rapide de la fréquence (au saut au contact), puis une augmentation régulière, suivi d'un pic de croissance pour un maximum d'environ 300 Hz et une diminution. Dix courbes de répétabilité réalisées au même endroit sont représentées sur ce graphique et se superposent. Ce CNT passe le test de répétabilité.

La Figure 62.b montre le décalage de fréquence de la sonde CNT n°5 qui présente un saut de fréquence positif important (800 Hz) dès le début de l'interaction avec la surface. Ce type de réponse indique que le nanotube reste sur la surface grâce aux forces d'adhésion. Dans ces conditions, le régime de contact intermittent n'est pas visible. La distance nécessaire pour décrocher le CNT, est donc supérieure à l'amplitude d'oscillation (de 43 nm). Les courbes ne sont pas répétibles et la sonde n'a pas été sélectionnée.

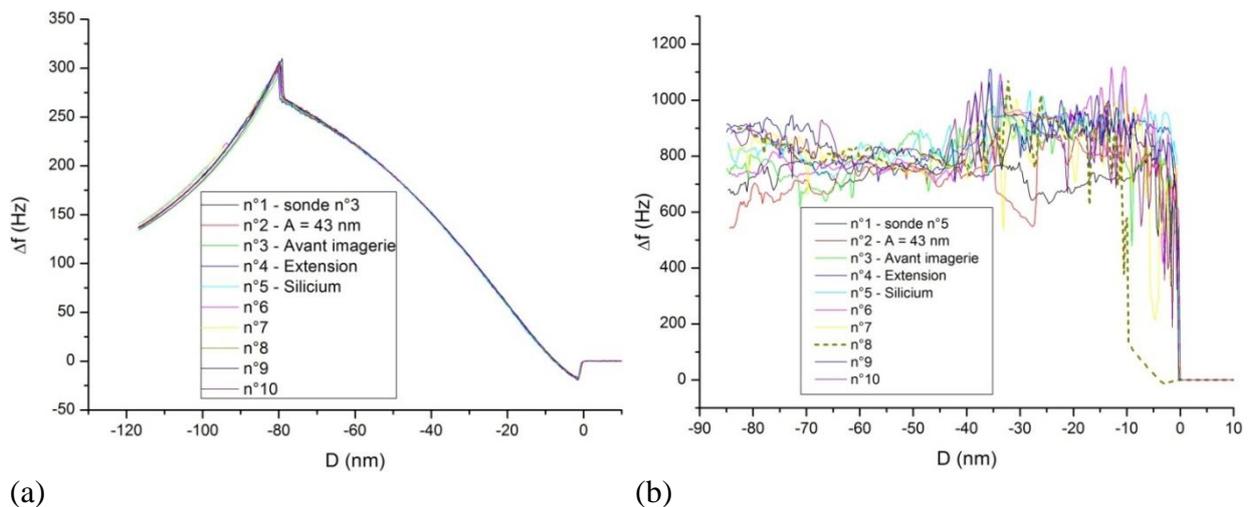


Figure 62 : Répétabilité valide (a) et non valide (b) de la réponse mécanique des sondes CNT respectivement n°3 et n°5 mesurée par des courbes d'approche en mode FM du signal de décalage de fréquence à la même amplitude d'oscillation (43 nm) sur du silicium avec un oxyde natif sous atmosphère contrôlée. Les paramètres respectifs des sondes CNT n°3 et n°5 sont : longueur L 5,29 et 3,92 μ m, diamètre 59 et 67nm, β_{90° 73 et 92°, β_0 96 et 70°.

c. Variation de l'amplitude d'oscillation

Une fois que les sondes CNT ont validés l'étape de reproductibilité, une série de dix courbes d'approche-retrait, à différentes amplitudes d'oscillation est réalisée (cf. Figure 63). L'amplitude choisie pour l'imagerie varie en fonction de la forme de la réponse mécanique, qui doit être la plus linéaire possible dans la région de contact intermittent. Ce régime s'apparente au mode « Tapping[®] » avec un contrôle plus précis de la force d'appui. Généralement, les amplitudes choisies sont faibles et proches de l'amplitude minimale à partir de laquelle le CNT colle sur la surface (cf. Figure 63, amplitude $A=5$ nm).

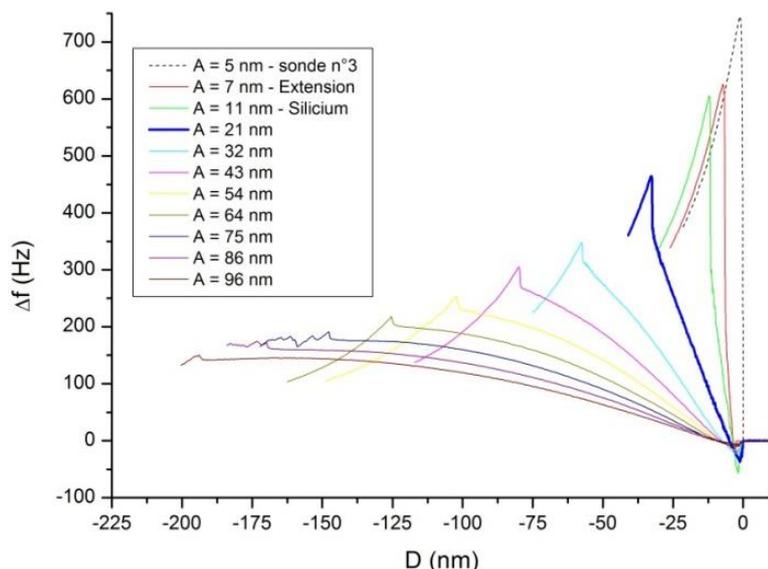


Figure 63 : Variation d'amplitude de la sonde CNT n°3 mesurée par des courbes d'approche en mode FM du canal de décalage de fréquence sur du silicium oxyde natif.

iii. La réalisation d'image

Un dernier contrôle est accompli par la réalisation d'une image de hauteur sur la même surface que précédemment. L'image est réalisée sur une zone non contaminée qui n'a pas été modifiée par les allers et retours du CNT.

Nous avons fixé la taille des images à $1 \times 1 \mu\text{m}$ pour 512×512 pixels avec une fréquence de balayage de 0,3 Hz. La sonde met donc 3,33 secondes pour balayer une ligne de 512 pixels et le temps d'établissement par pixel est d'environ 6,5 ms. Ce temps doit être choisi de façon à ce que l'oscillateur puisse atteindre un état stationnaire [164]. En pratique, après une perturbation de la pointe, la contribution du transitoire peut être considérée comme négligeable à partir de 3τ . Nos leviers (de type NCL) ont une fréquence de résonance moyenne d'environ 155 kHz et un facteur de qualité moyen de 464, qui conduit à un temps d'établissement $\tau = \frac{2Q}{f_0}$ de $\tau \approx 6$ ms. Le temps passé par pixel doit donc être de 18 ms. La réalisation d'une image de 512×512 pixels a donc un temps d'acquisition d'une heure et vingt-quatre minutes, ce qui est trop lent pour des mesures de métrologie en ligne de production. Nous avons donc choisi un compromis avec un temps d'établissement égal à τ , pour nous permettre de balayer plus rapidement (à 0,3 Hz) avec un temps d'imagerie d'environ 28 minutes. De plus, quand le levier est proche de la surface, le facteur de qualité diminue ce qui provoque une diminution de τ et tend vers l'état stationnaire.

Pour la réalisation des images de hauteur, il faut choisir un setpoint (en Hertz) adapté pour contrôler la longueur du CNT mis en interaction avec la surface.

Pour obtenir la meilleure résolution avec un nanotube, l'image doit être réalisée avec l'extrémité du CNT. Ce qui conduit à un choix de consigne de régime attractif dominant, soit

$\Delta f < 0$: la somme moyenne des forces est attractive, le CNT touche alors très peu la surface comme nous pouvons le voir sur la Figure 64.

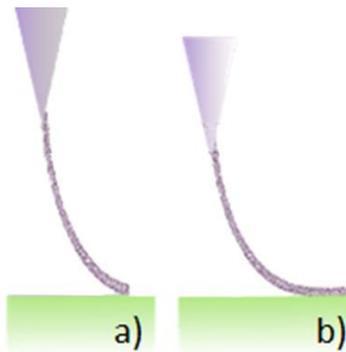


Figure 64 : Schéma d'un CNT qui interagit avec la surface dans le cas d'une consigne en fréquence faible **a)** ou forte **b)**. Lorsque le CNT s'approche de la surface, il commence à interagir avec celle-ci (en régime attractif dominant), puis la touche de façon intermittente, ce qui correspond à la situation **a)**. Si on augmente encore le décalage de fréquence, le CNT va interagir avec la surface sur une plus grande longueur, comme la situation **b)**. Cette situation n'est pas favorable pour obtenir la meilleure résolution.

La réponse en fréquence des CNT ne comporte pas toujours de valeur négative mais cela peut être le cas lorsque l'amplitude d'oscillation A est inférieure à la distance Δ nécessaire pour décoller le CNT. Dès son premier contact avec la surface, le CNT colle (cf. Figure 62.b toutes les courbes sauf la n°8 et la Figure 63.b amplitudes 32 et 43 nm). Si l'amplitude est suffisamment élevée, les forces attractives deviennent très faibles par rapport aux forces répulsives. En moyenne, sur plusieurs périodes d'oscillation, la force sera répulsive et le décalage de fréquence positif. C'est le cas pour la sonde CNT n°3 dans la Figure 63.b pour les amplitudes de 64 nm à 96 nm.

Pour imagier avec une consigne la plus faible possible, il faut prendre en compte que la mesure est rendue instable. Nous avons choisi comme valeur optimale de consigne un décalage de fréquence nul. Un compromis a été fait entre un décalage de fréquence négatif (pas toujours possible) et un décalage de fréquence positif important (qui amenait un contact avec la surface sur une trop grande longueur du CNT).

Cette consigne est couplée à une amplitude d'oscillation optimale pour le CNT. Elle est la plus faible possible (pour une meilleure résolution) mais suffisamment élevée pour éviter que le CNT adhère à la surface lors du balayage de l'image. L'amplitude d'oscillation de 21 nm (en bleu) de la Figure 63 est un bon compromis. L'image de la Figure 65.b a été enregistrée avec cette amplitude d'oscillation.

Une image de silice réalisée avec une pointe standard en silicium (BS-TAP300) est représentée Figure 65.a. Une image considérée comme valide d'une mesure avec un CNT est représentée Figure 65.b et une image non valide Figure 65.c. Les aspects des images réalisées avec une pointe standard en silicium et la sonde CNT n°3 sont similaires. Cependant, la Figure 65.a possède, par simple comparaison, une taille de grain plus petite que la Figure 65.b obtenue avec une sonde CNT. Ceci signifie que l'extrémité de la pointe en silicium est plus fine que la sonde CNT n°3.

L'image non valide est anisotrope et révèle des instabilités pendant son acquisition. La consigne initiale de mesure (setpoint à 0 Hz) n'a pas pu être maintenue, elle a dû être augmentée de 4 Hz pour que le CNT appuie plus fort sur la surface de façon à garantir une stabilité mécanique.

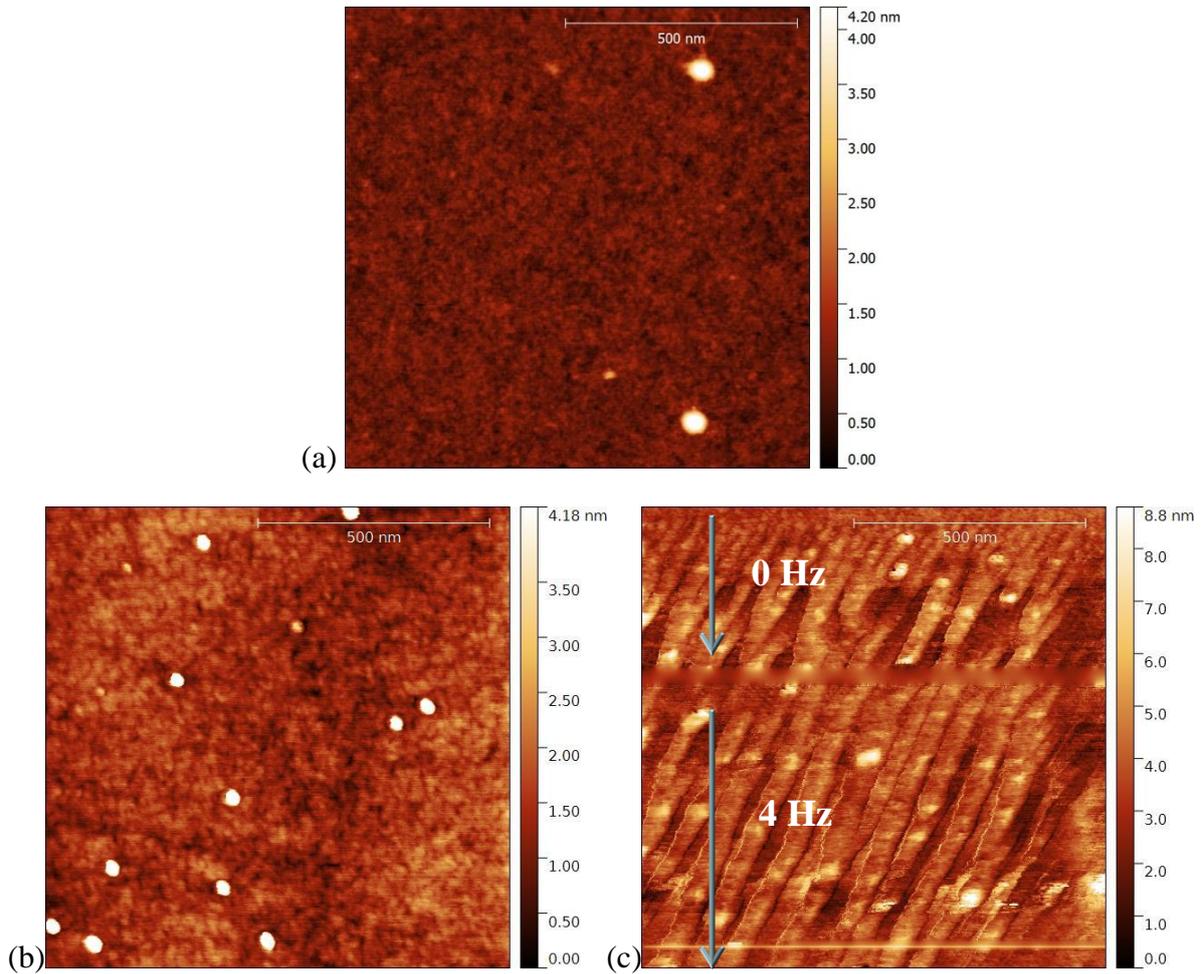


Figure 65 : Image de silicium avec son oxyde natif réalisée en (a) par une pointe standard en silicium (BS-TAP 300) puis en (b) avec la sonde CNT n°3 à une vitesse de balayage de 0,3Hz pour 512x512 pixels, un Z-limit de 1 μm et une consigne de mesure à 0 Hz, pour une amplitude d'oscillation de 21 nm, avec des gains intégrales et proportionnels respectifs de 0.1 et 0.3. En (c) image non valide de 1x1 μm réalisée avec la sonde CNT n°5 à une vitesse de balayage de 0,3Hz, pour 512x512 pixels, un Z-limit de 1 μm et une consigne de 0 et 4 Hz a une amplitude d'oscillation de 96 nm, avec des gains intégrales et proportionnels respectifs de 0.2 et 0.6.

iv. Analyse d'image par PSD

L'isotropie de la mesure d'imagerie est étudiée par comparaison de la densité spectrale de puissance (PSD) des deux directions x et y des images. Ces PSD sont calculées en utilisant le logiciel Gwyddion [76, 165-172]. Les PSD des images AFM de la Figure 65 sont représentées dans Figure 66.

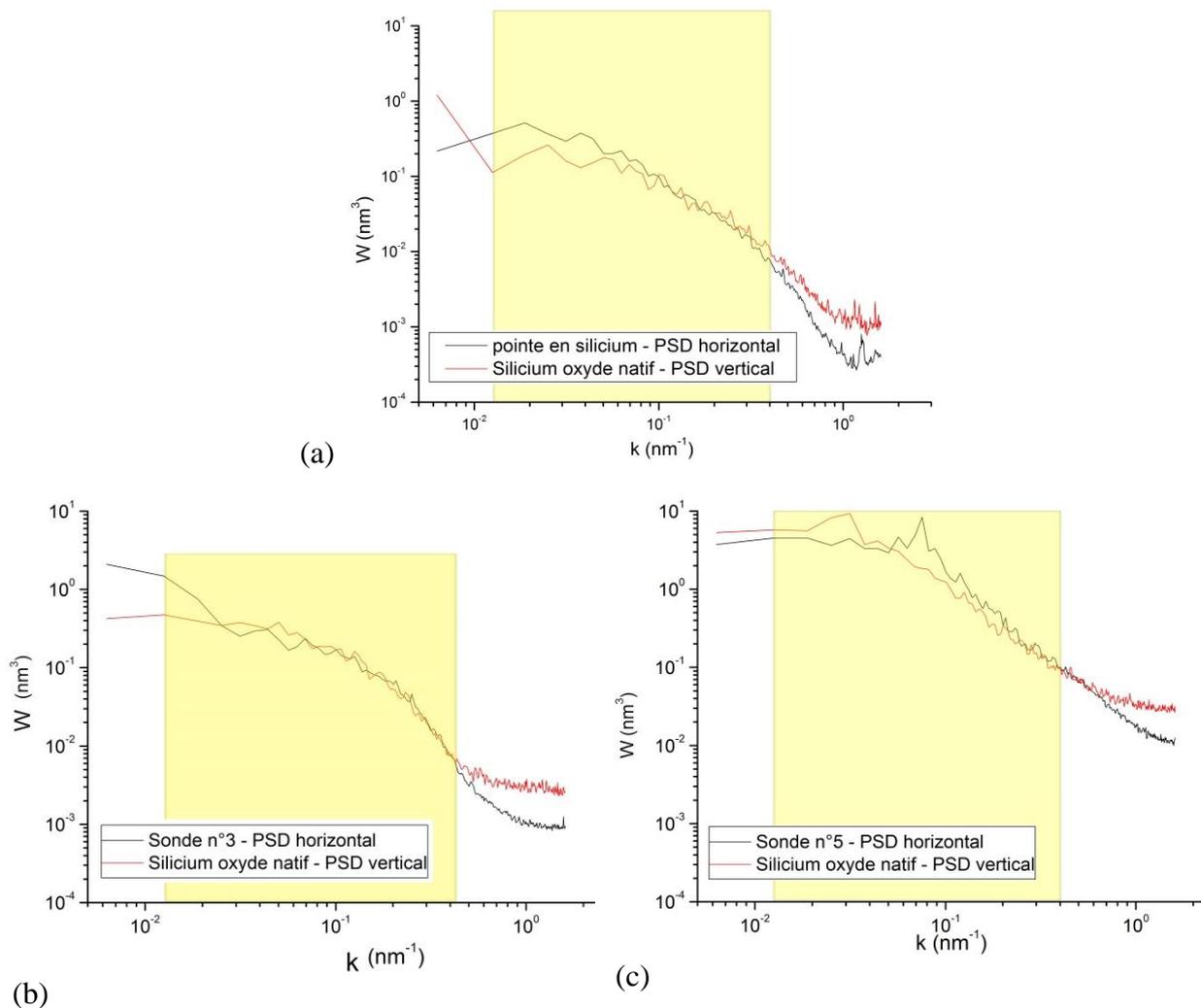


Figure 66 : Etude des composantes fréquentielles comprises dans les zones délimitées en jaune : PSD horizontale et verticale de l'image obtenue avec une pointe en silicium (a), la sonde CNT n°3 (b) et la sonde CNT n°5 (c) sur silicium avec oxyde natif.

Les fréquences spatiales qui composent les images de la Figure 66 sont des PSD extraites d'images AFM d'une taille de $1 \times 1 \mu\text{m}$ et vont de 5.10^{-2} à 2 nm^{-1} . Les grandeurs caractéristiques de rugosité correspondantes vont de 20 nm à $0,5 \text{ nm}$. Les basses fréquences spatiales correspondent aux grandes tailles et inversement. Pour étudier l'anisotropie, on compare le rapport des différentes fréquences spatiales moyennées sur l'axe horizontal et sur l'axe vertical.

Pour les deux sondes CNT utilisées et la pointe en silicium, les hautes fréquences (à droite des courbes, autour de $k = 1 \text{ nm}^{-1}$) sont très différentes entre le sens vertical (rouge) et horizontal (noir). Ces différences peuvent avoir plusieurs origines :

- la géométrie de l'apex (des sondes et pointes) ainsi que la différence de vitesse entre les directions x et y de balayage peuvent contribuer à des changements dans les hautes fréquences.
- la forme de cette extrémité peut varier dans le temps en fonction des interactions avec la surface.
- la différence de vitesse entre le sens rapide du balayage x et le sens lent en y .

Les basses fréquences ne sont pas prises en compte car elles sont représentatives des erreurs non reproductibles comme : les corrections de l'image, des structures longues distances de la surface, des erreurs piézo, etc.

Pour toutes ces raisons, l'étude des différences d'anisotropie et de rugosité entre les images AFM est effectuée en considérant seulement les centres des courbes PSD, qui sont représentés par les rectangles jaunes de la Figure 66.

Les Figure 66.a et b montrent que les PSD obtenues dans les deux directions sont presque superposables. Cela prouve que la rugosité des surfaces est isotrope, ce qui n'est pas le cas des PSD de la Figure 66.c qui révèlent une réponse différente selon le sens de balayage, et sont donc non superposables. On peut observer une autre différence : l'intensité de la PSD dans la Figure 66.a et .b est comprise entre 1 et 10^{-3} nm^3 alors que pour la Figure 66.c elle est comprise entre 10^1 et 10^{-2} nm^3 . La surface d'oxyde de silicium « isotrope » est donc mesurée de manière « anisotrope » avec la sonde CNT n°5. Cette sonde est donc inutilisable pour des mesures métrologiques.

Le diagramme de la Figure 67 détaille la procédure de caractérisation des sondes CNT.

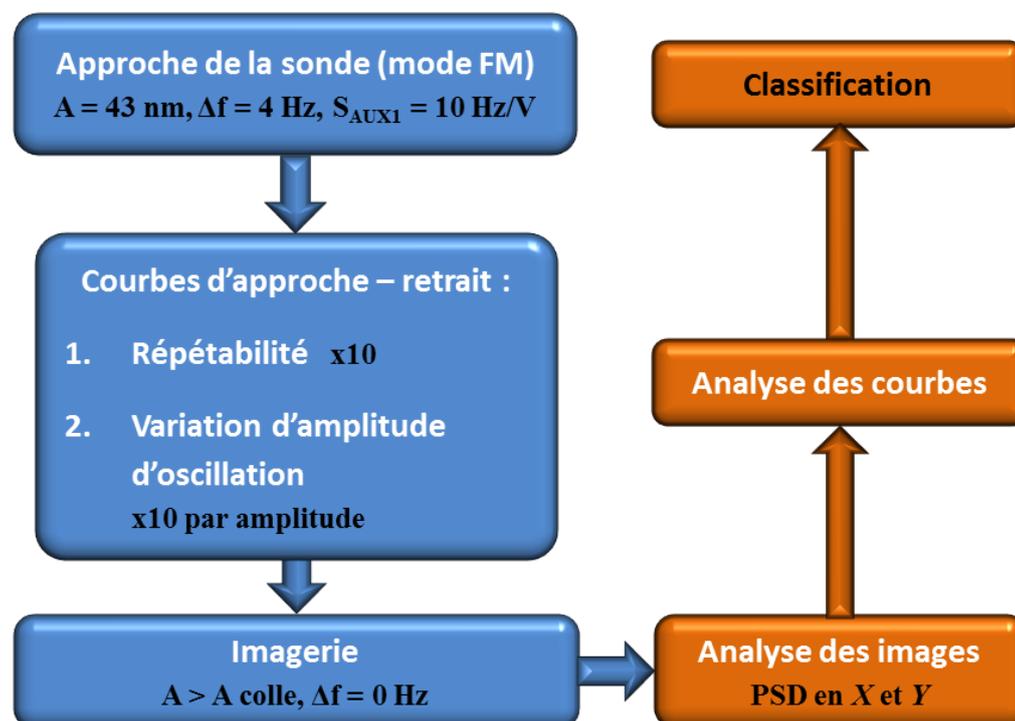


Figure 67 : Diagramme de blocs de la caractérisation mécanique des sondes par AFM : expérience AFM (en bleu) avec l'approche de la sonde sur la surface, la répétition de plusieurs courbes d'approche–retrait à un endroit et l'enregistrement de courbes à différentes amplitudes suivies d'une image de hauteur. Puis, (en orange), l'analyse spectrale de densité de puissance de l'image (Power Spectral Density) et le traitement des courbes d'approche-retrait, pour arriver à une classification plus fine des sondes.

Cette procédure de caractérisation AFM génère une quantité importante de données brutes. Pour illustrer cet aspect, 25 sondes CNT conduisent au traitement de 5500 courbes d'approche à traiter, qui rend nécessaire l'automatisation de leur traitement. Nous en parlerons dans la prochaine partie.

2. Le traitement et l'analyse des données

Chaque courbe d'approche-retrait contient deux signaux, soit deux courbes différentes (fréquence et dissipation en fonction du déplacement du piézo) à exporter manuellement avec le logiciel de l'expérience Nanoscope Analysis. On obtient deux fichiers au format texte que l'on peut exploiter avec un tableur. Nous avons choisi Origin[®] afin de réaliser les conversions, normalisations et ajustements du modèle de déformation mécanique des CNT.

Différentes optimisations ont été réalisées afin de réduire le temps d'analyse. La Figure 68 illustre les différentes étapes du processus de traitement des données.

Nous avons scindé le problème en deux parties :

- l'extraction des données brutes en fichier texte et le traitement d'images,
- le traitement des données afin que celles-ci soient automatiquement converties et normalisées avec l'extraction et le stockage des paramètres de suivi.

Une cartographie de $n \times m$ points, où n représente le nombre de courbes d'approche-retrait réalisées par ligne, et m leurs nombres par colonnes, permet de réaliser une représentation multi-données (cf. Figure 68 en bas à droite). Elle est construite par combinaison de la topographie avec les paramètres caractéristiques de la réponse mécanique. L'objectif est l'identification des variations de la fonctionnalisation de surface par corrélation des données topographiques et mécaniques.

On peut imaginer deux cas de figure :

- toutes les courbes sont identiques ainsi que l'interaction du CNT sur toute la surface. Le CNT ne détecte donc pas de changement d'état fonctionnel. Le contraste de l'image de hauteur est donc seulement occasionné par la topographie de la surface.
- la surface est parfaitement plane, mais la réponse mécanique du CNT n'est pas uniforme sur la surface. Le contraste sera donc produit uniquement par des variations de l'état chimique de la fonctionnalisation.

Afin de minimiser les temps de calcul nous avons partiellement automatisé le traitement des données. Seule la partie entourée en noir dans la Figure 68 a donc été automatisée et sera décrit par la suite.

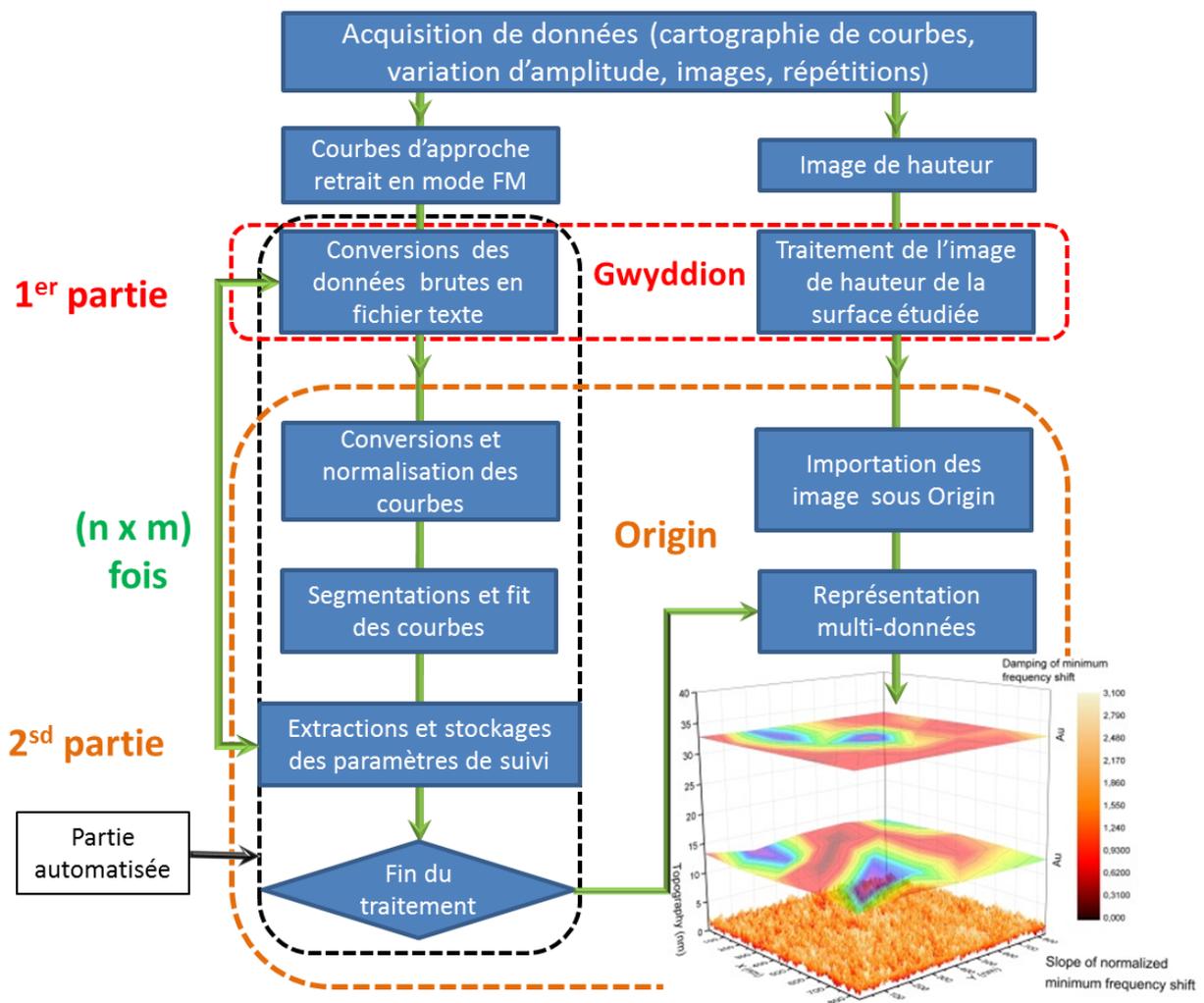


Figure 68 : Représentation schématique par un diagramme de block des différentes étapes du traitement de donnée

a) Conversion des données brutes en fichier texte

Les données des courbes d’approche–retrait sont enregistrées dans un format différent pour chaque fabricant d’AFM. La première étape du traitement consiste donc à convertir les données brutes en format texte. Cette étape est réalisée avec le logiciel Nanoscope qui demande de réaliser manuellement plusieurs étapes, ce qui n’est pas possible pour les traitements de gros volumes de données.

Afin d’automatiser la transformation des fichiers bruts en fichiers textes, nous utilisons le logiciel Gwyddion[®] [167, 173], développé et adapté par des chercheurs en métrologie du *Czech Metrology Institut*. Une collaboration a été mise en place afin d’extraire automatiquement tous les canaux des courbes d’approche-retrait et les transformer en format texte.

b) Conversion et normalisation des courbes

La deuxième étape du traitement des données, effectuée avec Origin, se décompose en plusieurs étapes (cf. Figure 68). La première est la conversion et la normalisation des données. Les données expérimentales (décalage de fréquence et déplacement du piézo) sont exprimées en volts et doivent être converties en unités physiques (fréquence et longueur) en utilisant des coefficients d'étalonnage.

Dans un premier temps, il est nécessaire de récupérer les coordonnées du changement de régime sur chaque courbe d'approche (cf. Figure 69).

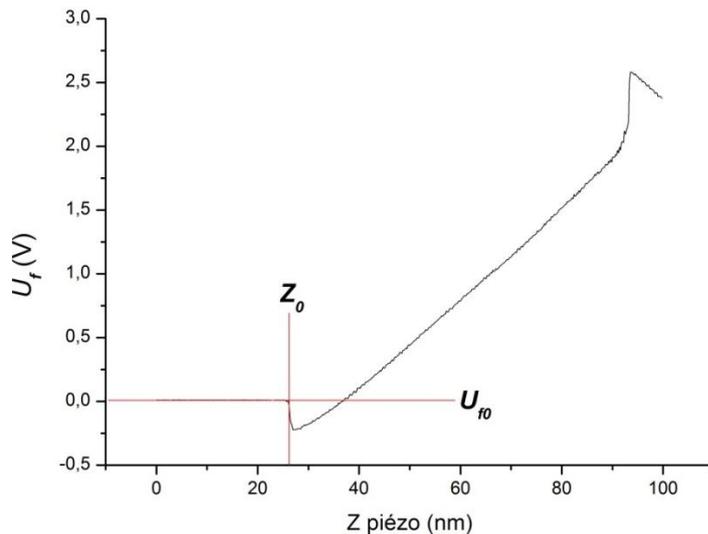


Figure 69 : Courbe d'approche en mode FM du canal de fréquence mettant en avant la position Z_0 et U_{f0} du saut au contact intermittent

i. L'abscisse

La conversion de l'abscisse du déplacement Z du piézo en distance normé d peut être synthétisé par l'expression suivante :

$$d = \frac{D}{A} = - \frac{(Z - Z_0 + A)}{A} \quad (3.1)$$

où Z_0 est l'abscisse à partir de laquelle l'interaction attractive devient effective ; A est l'amplitude d'oscillation du levier ; Z est le déplacement du levier par le piézo vertical.

Ces ajustements nécessitent une connaissance de la valeur d'amplitude d'oscillation A . Nous devons donc convertir la mesure initiale d'amplitude en *Volts en nm*, qui nécessite la connaissance de deux coefficients d'étalonnage :

- Le premier facteur est obtenu en effectuant une courbe d'approche-retrait en mode dynamique AM sur une surface dure (cf. Figure 70). Il est possible de montrer que les

leviers raides ont une diminution d'amplitude égale au déplacement du levier. Le facteur de conversion, exprimé en nm/V, est le coefficient directeur de la droite qui ajuste les courbes. Ce coefficient a été obtenu pour des leviers AFM de type NCLR recouverts de 15 nm de Nickel. Une série de cinq mesures donne un facteur de conversion égal à 98.9 ± 0.9 nm/V avec un intervalle de confiance de 95%.

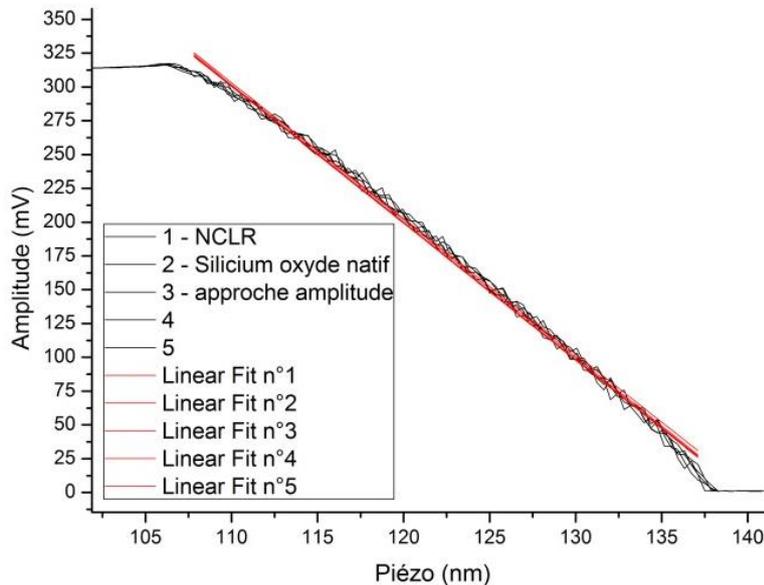


Figure 70 : Cinq courbes d'approche (canal d'amplitude **en noir**) en fonction du déplacement du piézo d'une pointe NCLR recouverte d'une couche de Nickel sur une surface de silicium oxyde natif et les ajustements linéaires de chaque décroissance d'amplitude (**en rouge**).

- Le deuxième facteur de conversion vient du fait que les amplitudes sont mesurées avec l'électronique interne du Nanoscope, alors que nous utilisons l'électronique Nanonis pour le mode FM. Un facteur de conversion entre l'électronique Nanonis et Nanoscope est donc nécessaire (cf. Figure 71). Ce coefficient est égal au rapport des amplitudes obtenues en appliquant le même signal d'excitation au piézo. Les amplitudes d'oscillation sont mesurées avec un oscilloscope. Nous avons obtenu un rapport égal à 1,105.

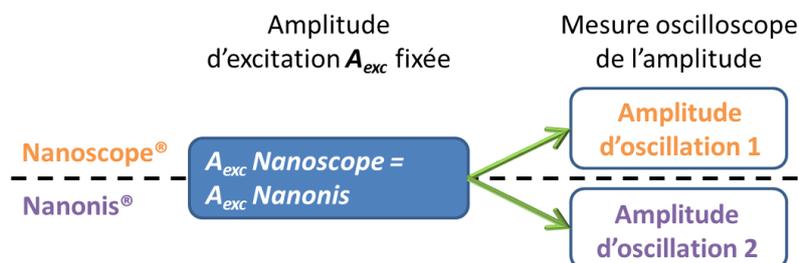


Figure 71 : Schéma de principe de la mesure du facteur de conversion entre les deux électroniques de l'AFM.

En conclusion, le premier facteur de calibration en nm/V est multiplié par ce nouveau facteur de conversion lui donnant une nouvelle valeur de 109 ± 1 nm pour un intervalle de confiance de 95%.

ii. L'ordonnée

Pour l'ordonnée, on transforme le signal enregistré U_f en volts en décalage de fréquence normé u avec l'expression suivante :

$$u = \left(\frac{(U_f - \gamma_{\text{saut contact}}) S}{\nu_0} \right) \quad (3.2)$$

Pour assurer que le décalage de fréquence soit nul lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre la pointe et la surface, on soustrait la valeur de fréquence juste avant l'interaction U_{f0} . On convertit la différence de tension en fréquence par le facteur de sensibilité S (en Hz/V), en fonction de la gamme choisie avec l'électronique Nanonis. Enfin, on normalise le signal avec la fréquence d'oscillation du levier proche de la surface ν_0 .

iii. La courbe finale

Une fois les deux axes traités, nous obtenons la courbe finale représentée Figure 72.

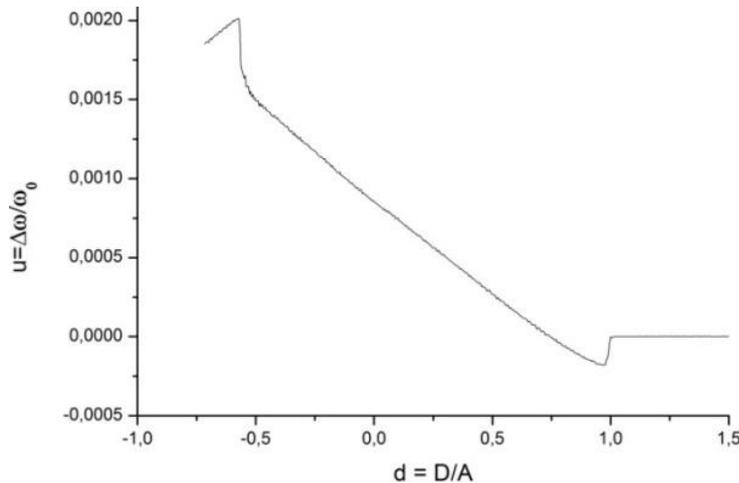
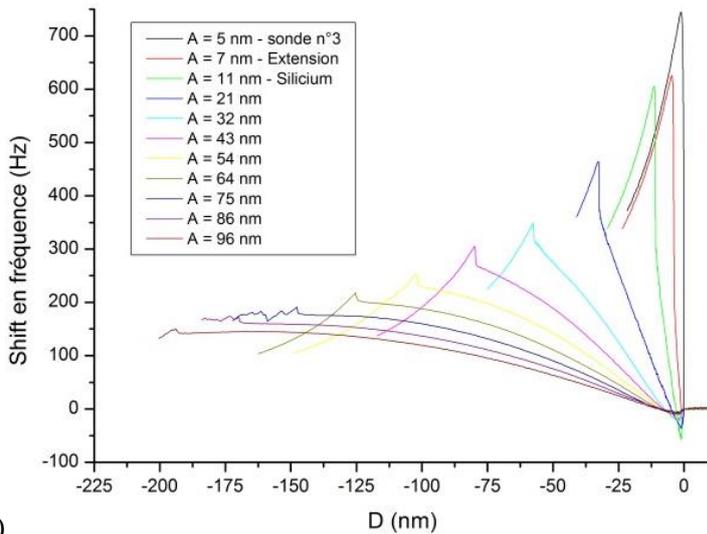


Figure 72 : Courbe d'approche en mode FM du canal de fréquence converti et normalisé par l'amplitude d'oscillation A et la fréquence d'oscillation ν_0 : **Variation de la fréquence ou de la pulsation normée en fonction du déplacement normé.** On vérifie que pour $d > 1$, le décalage de fréquence normé est nul et qu'en $d = 1$ ($D = A$), l'interaction commence avec le saut en fréquence. Les décalages de fréquence typiques sont de l'ordre de quelques centièmes de la fréquence de résonance.

La Figure 73 compare la représentation des données expérimentales en valeurs converties et normalisées pour la sonde CNT n° 3 sur silicium. La représentation en données normées est comparable aux résultats théoriques attendus (cf. Figure 45 du chapitre 2). Le régime de contact intermittent des courbes d'approche de faible amplitude est mieux visible, ainsi que la différence de comportement entre l'amplitude où le CNT reste collé à la surface ($A = 5 \pm 1$ nm cf. Figure 73.b) et l'amplitude suffisante pour commencer à décoller le CNT ($A = 7 \pm 1$ nm cf. Figure 73.b).

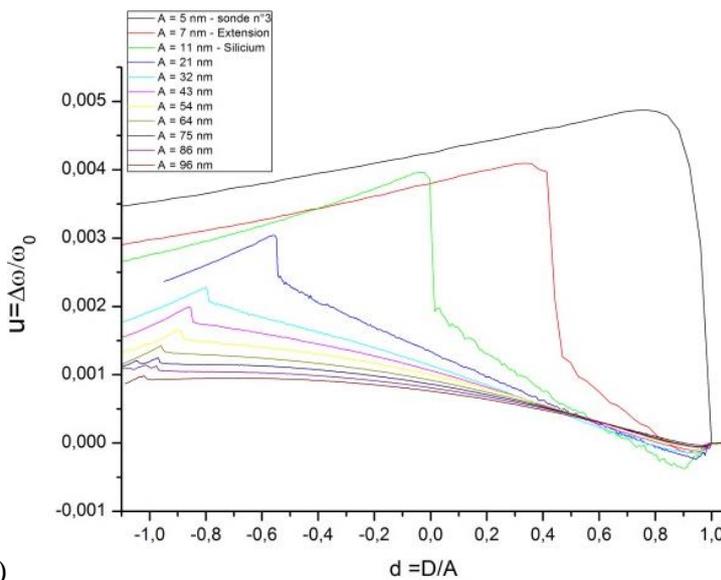
Dans le cas d'un nanotube ayant une contribution attractive très faible par rapport à sa contribution répulsive, la représentation de u en fonction de d permet la réalisation d'une superposition de toutes les courbes qui permet de comparer deux sondes entre elles, indépendamment de la fréquence de résonance des leviers.



(a)

Figure 73 : Comparaison du mode de représentation des courbes d'approche en mode FM à différentes amplitudes d'oscillation de la sonde CNT n°3 sur silicium avec son oxyde natif :

(a) variation du décalage de fréquence en fonction du déplacement Z du piézo (le début d'interaction de toutes les courbes a été fixé en Z=0)



(b)

(b) variation du décalage de fréquence normalisé en fonction de la distance normalisée (le début d'interaction de toutes les courbes a été fixé en d=1)

Ces conversions et normalisations ont été semi-automatisées pour permettre l'utilisation du modèle de déformation mécanique d'un CNT décrit dans le chapitre précédent. Dans le cas de mesure de répétabilité (dix courbes au même endroit sur un court laps de temps), la valeur du saut au contact de la première courbe de la série est mesurée puis appliquée pour toutes les autres courbes. Un script non optimisé de cette conversion est disponible en annexe.

c) Traitement des données normalisées

Les courbes converties et normalisées, peuvent être exploitées pour extraire des paramètres empiriques (coefficient directeur de l'ajustement de la partie linéaire et la valeur de la dissipation) ou ajuster les courbes d'approche avec un modèle de déformation mécanique du CNT. Un digramme de blocs des différentes étapes des traitements de données

est représenté Figure 74. Nous utiliserons le suivi des paramètres empiriques car leurs extractions peuvent être automatisées simplement. Dans un premier temps, il faut déterminer le domaine où la réponse en fréquence est linéaire et correspond au régime de contact intermittent.

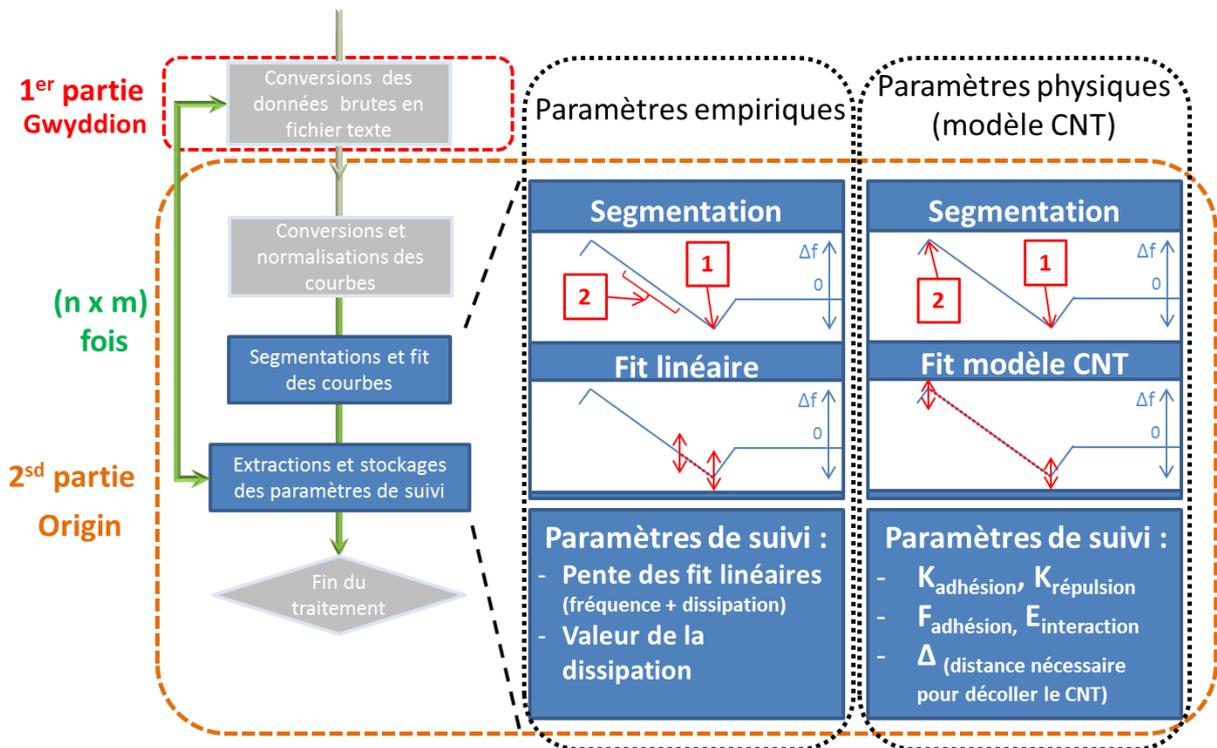


Figure 74 : Diagramme de blocs de la figure 19 ne représentant que les étapes automatisées avec un focus sur la procédure du traitement de données automatique selon deux voies (empirique et physique)

La borne inférieure (n° 1) est la valeur minimale du décalage de fréquence. La borne supérieure (n° 2) est déterminée par le nombre de points, utilisé pour l'ajustement. Nous avons choisi de limiter l'exploitation aux parties linéaires des deux courbes.

Grâce à cette méthode, on obtient les paramètres d'ajustements suivants : la distance du saut au contact intermittent, la valeur minimum du glissement de fréquence négatif (qui correspond à l'amplitude du saut au contact intermittent) et le coefficient directeur de la droite du fit de la fréquence normée. Pour le canal de dissipation, on peut extraire sa valeur au niveau du saut au contact intermittent ainsi que le coefficient directeur du fit. Ce script de traitement de données est disponible en annexe.

Il est aussi possible de traiter les données en utilisant le modèle de déformation des CNT [152]. Comme précédemment, l'automatisation demande de trouver les bornes. La borne n°1 est toujours cherchée à la valeur minimum du décalage de fréquence. La deuxième est située à l'endroit du saut de transition entre le contact intermittent et le contact permanent.

Cette deuxième méthode d'analyse automatique n'était pas encore développée pendant la rédaction de ce chapitre. Le script a été fini et validé en même temps que la rédaction du chapitre 4. Il y aura donc un seul exemple présenté dans le prochain chapitre avec cette méthode d'analyse.

3. Classification des sondes CNT produites

Une fois les sondes caractérisées au MEB puis à l'AFM, elles sont classées en trois catégories. Cette classification a été réalisée avec le plus de sondes possible. Certaines sondes, non valides lors de l'étape de caractérisation MEB, ont été tout de même caractérisées par AFM, pour obtenir une plus grande base de données de réponses mécaniques. Une autre étude, basée sur la comparaison de la résolution des sondes mono-paroi [174] montre l'intérêt d'avoir une base de données importante. Les caractérisations AFM des sondes initialement non valides, ont permis de comparer leurs comportements mécaniques avec ceux des pointes valides. Cela nous a offert la possibilité d'ajouter de nouveaux critères de sélections lors du choix par MEB et prédire plus facilement le comportement mécanique des pointes. Le Tableau 6 a été revu suite à l'ajout des nouveaux critères de sélections. Ils ont fortement impacté la quantité des sondes valides de la méthode de soudure finale. Le Tableau 8 les récapitule : initialement 15 sondes CNT étaient valides pour les mesures AFM, elles sont passées à 7 après la modification des critères de sélection. L'ajout de nouveaux critères dans la colonne « Divers » du Tableau 8 a été nécessaire pour les sondes initialement valides qui ne l'étaient plus pour des raisons imprévisibles. Ces nouveaux critères seront expliqués par des exemples dans la partie « Sonde de grade C » et « Cas particuliers de sonde ».

	n° de sonde	Présence d'un seul CNT	Dépassement apex Si	Alignement CNT pointe	Qualité extrémité CNT	longueur de soudure	Divers
méthodologie soudure n°2	1	oui	oui	ok	pas ok	ok	
	2	oui	oui	ok	ok	ok	extrémité CNT tordu
	3	oui	oui	ok	ok	ok	
	4	oui	oui	ok	ok	ok	Trop court
	5	oui	oui	ok	ok	ok	CNT trop proche apex
	6	oui	oui	ok	ok	pas ok	CNT tordu
	7	oui	oui	ok	ok	ok	CNT trop proche apex
	8	oui	oui	ok	ok	ok	extrémité CNT tordu
	9	oui	oui	ok	ok	ok	
	10	oui	non	pas ok	ok	ok	
	11	non	non	pas ok	pas ok	pas ok	
	12	non	oui	ok	ok	ok	Deux CNT
	13	oui	oui	ok	ok	ok	
	14	oui	oui	ok	ok	ok	
	15	oui	oui	pas ok	pas ok	ok	
	16	oui	oui	ok	ok	pas ok	
	17	oui	oui	ok	ok	ok	
	18	oui	oui	ok	ok	ok	
	19	non	oui	ok	ok	ok	Deux CNT
	20	oui	oui	ok	ok	ok	Trop court
	21	oui	oui	ok	ok	ok	
	22	oui	oui	ok	ok	ok	Trop court
	23	oui	oui	ok	ok	ok	CNT trop proche apex
	24	oui	oui	ok	ok	pas ok	Visulisé à 0°
	25	non	non	pas ok	pas ok	pas ok	

Tableau 8: Classification des sondes CNT avec les nouveaux critères qualitatifs de la méthode de soudure finale

a) Sonde de grade A

La première catégorie est nommée « sonde de grade A », elle contient des sondes CNT qui ont validé toutes les étapes de caractérisation par AFM. Elles possèdent une réponse mécanique répétable et indépendante de l'amplitude d'oscillation, ainsi qu'une imagerie valide selon les critères décrits précédemment.

L'exemple de la sonde CNT n° 3 des Figure 62, Figure 63 et Figure 65 est un bon modèle. Un autre exemple qui représente clairement les caractéristiques des réponses attendues d'une sonde de grade A est représenté avec la sonde CNT n° 14 Figure 75.

Toutes les courbes de la sonde CNT n° 14 présentées dans cette partie sont normalisées selon la méthode décrite précédemment. La Figure 75.a illustre la répétabilité de la réponse mécanique, la Figure 75.b représente les réponses de déformation mécanique en fonction des variations d'amplitude d'oscillation, la Figure 75.c montre une image topographique d'une surface de silice de $1 \times 1 \mu\text{m}$ avec une amplitude de travail de $11 \pm 1 \text{ nm}$ et la consigne de décalage fréquence fixé à 0 Hz. Les PSD de l'image obtenue le long des deux directions orthogonales, confirment l'isotropie de la rugosité de la surface mesurée (cf. Figure 75.d).

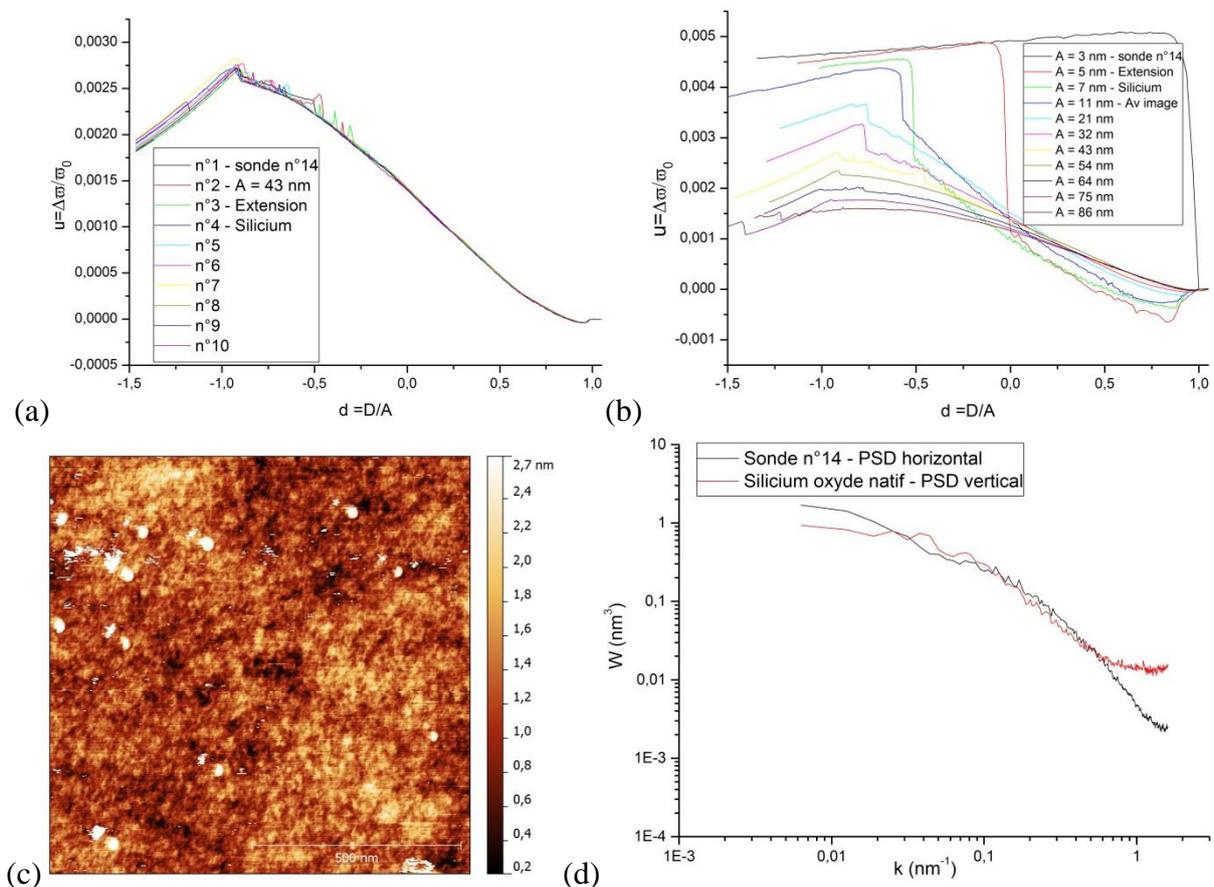


Figure 75 : Représentation des différentes étapes de validation de la sonde n° 14 de grade A. En (a), la répétabilité de la réponse mécanique du CNT sur dix courbes d'approche en mode FM. En (b), cette même répétabilité à différentes amplitudes d'oscillation. En (c), l'image de hauteur d'une surface de silice avec une consigne d'imagerie à 0 Hz et une amplitude d'oscillation de 11 nm et en (d), les PSD horizontale et verticale de l'image (c).

Seulement 6 sondes CNT sur les 50 soudées présentant un ou plusieurs CNT sont de grade A. Cinq d'entre elles ont été obtenues avec la nouvelle méthode de soudure des CNT. Le Tableau 9 récapitule les paramètres géométriques et les réponses AFM (paramètres empiriques). Nous avons choisi de comparer les tailles des CNT par le rapport d'aspect (Longueur/Diamètre) des CNT. Plus il est faible/élevé plus le CNT doit être raide/souple. Les angles des CNT ont un impact très important sur les mesures [134, 175], ils sont exprimés en fonction de l'angle β (cf. Figure 54).

n° sonde	Longueur (μm)	Diamètre (nm)	L/D (-)	$\delta L/D$ (-)	Angle CNT* β_{90° (°)	Déviat° β_{90° (°)	$\delta \beta_{90^\circ}$ (°)	Angle CNT β_{0° (°)	Déviat° β_{0° (°)	$\delta \beta_{0^\circ}$ (°)	Somme angle β_{90° et β_{0°	δ relatif pente du fit de Δf ** (%)
3	5,3	59	90	9	73	17	4	96	6	5	169	12
9	7,1	60	118	7	71	19	3	81	9	5	152	15
14	3,4	58	58	5	69	21	3	88	2	3	157	16
17	2,7	72	38	8	82	8	5	68	22	1	150	21
21	4,9	78	64	7	75	15	2	95	5	1	170	21

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des paramètres géométriques des sondes de grade A. Toutes les incertitudes (standard ou relatif) δ du tableau sont corrigées pour un intervalle de confiance de 95%. Les déviations β_{90° et β_{0° sont des différences par rapport à une perpendiculaire sur une surface donnée.

* L'angle du CNT prend en considération le tilt de la pointe AFM, une valeur de 10° a été ajoutée à celle du CNT.

** Incertitude relative par rapport à la moyenne des coefficients directeurs des ajustements linéaires réalisés sur le signal de fréquence Δf sur une longueur de vingt points réalisés sur une série de répétition pour une amplitude de 43 nm pour chaque sonde CNT.

On peut remarquer que ces 5 sondes valides ont des rapports d'aspect bien différents. La moyenne des angles mesurés selon les directions 0° et 90° est de 160° pour les sondes de grade A. Comme le nombre d'échantillons de sonde de grade A est limité, l'écart type n'est pas représentatif de la dispersion de la population. L'erreur estimée pour la comparaison des sondes est donc la différence entre les valeurs maximales et minimales.

Au sein du même grade, les réponses mécaniques et dissipatives possèdent une variabilité causée par les différences d'orientation et le CNT lui-même. Par exemple, les sondes CNT n° 3 et n° 21 (cf. Figure 76) possèdent des angles presque identiques et un rapport d'aspect différent. On peut remarquer sur les clichés MEB que ces deux CNT présentent quelques aspérités, possèdent des défauts et ne sont pas parfaitement droits.

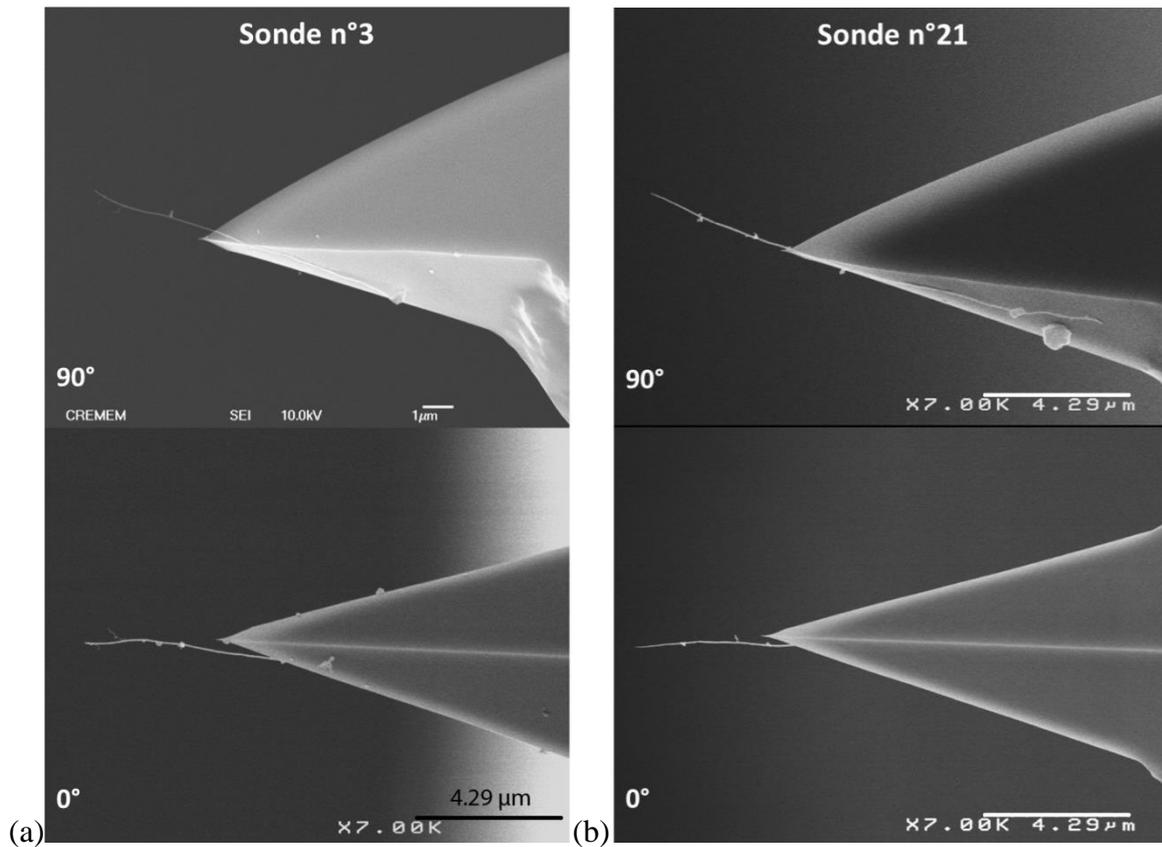


Figure 76 : Cliché MEB des sondes n° 3 (a) avec les deux projections à 90° et à 0° et la sonde n° 21 (b) avec les deux projections à 90° et à 0°. Tous les clichés ont un grossissement de x 7 000.

Les propriétés mécaniques de ces deux sondes CNT sont différentes (cf. Figure 77), mais possèdent une réponse mécanique linéaire, avec une grande zone de régime de contact intermittent dans les petites amplitudes d'oscillation. Ces parties de courbes associées au régime de contact intermittent sont similaires à celles des courbes décrites dans le chapitre 2 par l'expression (2. 31).

L'amplitude minimale à laquelle les CNT collent sur la surface est différente pour les deux sondes. La sonde CNT n°21 colle à une amplitude de 11 nm tandis que la sonde CNT n°3 colle à une amplitude plus faible. La sonde n°21 possède un diamètre de 78 ± 3 nm tandis que l'autre en possède un de 59 ± 4 nm. La sonde n°21 devrait donc être plus raide que la sonde n°3, et provoquer un décalage de fréquence plus important. Cependant, l'expérimentation a montré le contraire à cause d'un rétrécissement de son diamètre (cf. Figure 87), qui le rend plus souple et fragile.

Le signal de dissipation quant à lui arbore un comportement complètement différent. Celui-ci met en avant un gain d'énergie en fonction de la descente de la sonde vers la surface, en atteignant une dissipation inférieure à la dissipation initiale, ce qui est contraire à la théorie. Une réponse atypique de l'oscillateur s'écartant d'une lorentzienne peut entraîner ce type de résultat surprenant.

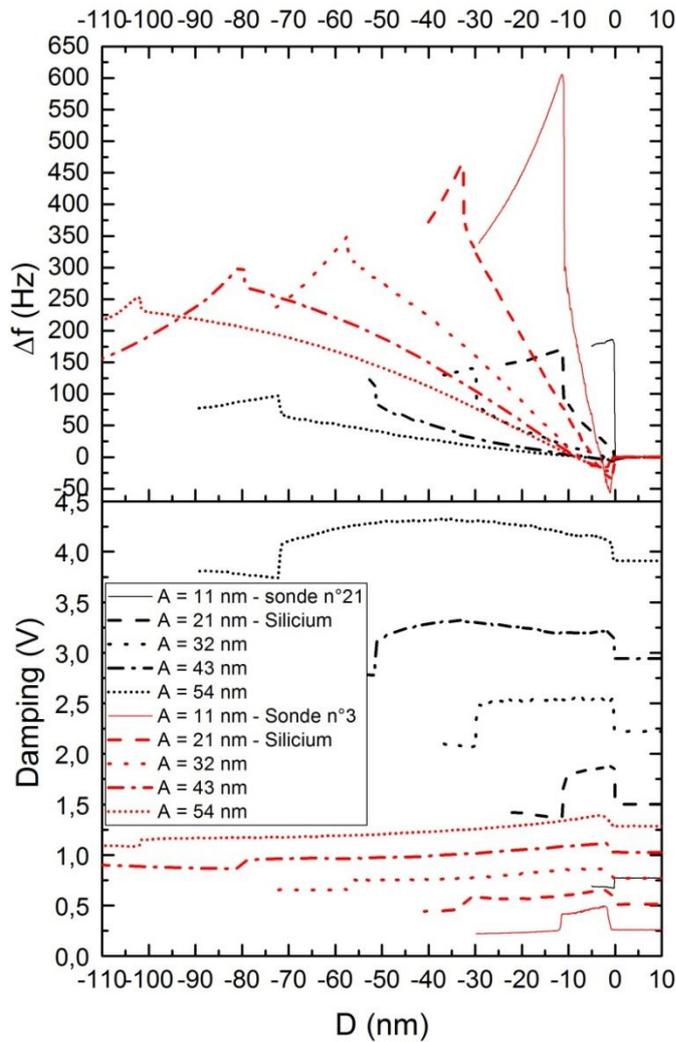


Figure 77 : Courbe d'approche de variations d'amplitudes avec le signal du décalage de fréquence et de dissipation des sondes CNT n°3 (rouge) et n°21 (noir)

Le Tableau 9 récapitulatif des sondes de grade A met en évidence que sur ces 5 sondes, chacune d'entre elles possèdent des angles très proche de 90° et 70° respectivement pour une orientation 90° et 0° , ou 0° et 90° . Le fait d'avoir dans une des deux directions un angle plus faible, le glissement du CNT sur la surface est facilité et respecte mieux le modèle de déformation.

Ces 5 sondes ont des comportements de déformation mécanique similaire alors que leurs réponses dissipatives sont très différentes les unes des autres. La variabilité inter-sonde de positionnement du CNT, les défauts, l'état énergétique de l'endroit de la mesure, la rugosité, le type de surface, etc. ont un rôle dans la complexité des variations des forces dissipatives. C'est pour ces raisons que nous avons choisi de ne pas inclure cette composante dissipative dans la classification des sondes.

b) Sonde de grade B

La seconde catégorie nommée « sonde de grade B » possède des sondes qui ont, soit :

- validées l'étape de répétabilité de la réponse mécanique ainsi que la variation d'amplitude mais n'ont pas été satisfaisantes pour la réalisation d'images (cf. Figure 78)
- validées l'imagerie mais pas le test de la répétabilité de la réponse mécanique (cf. Figure 79).

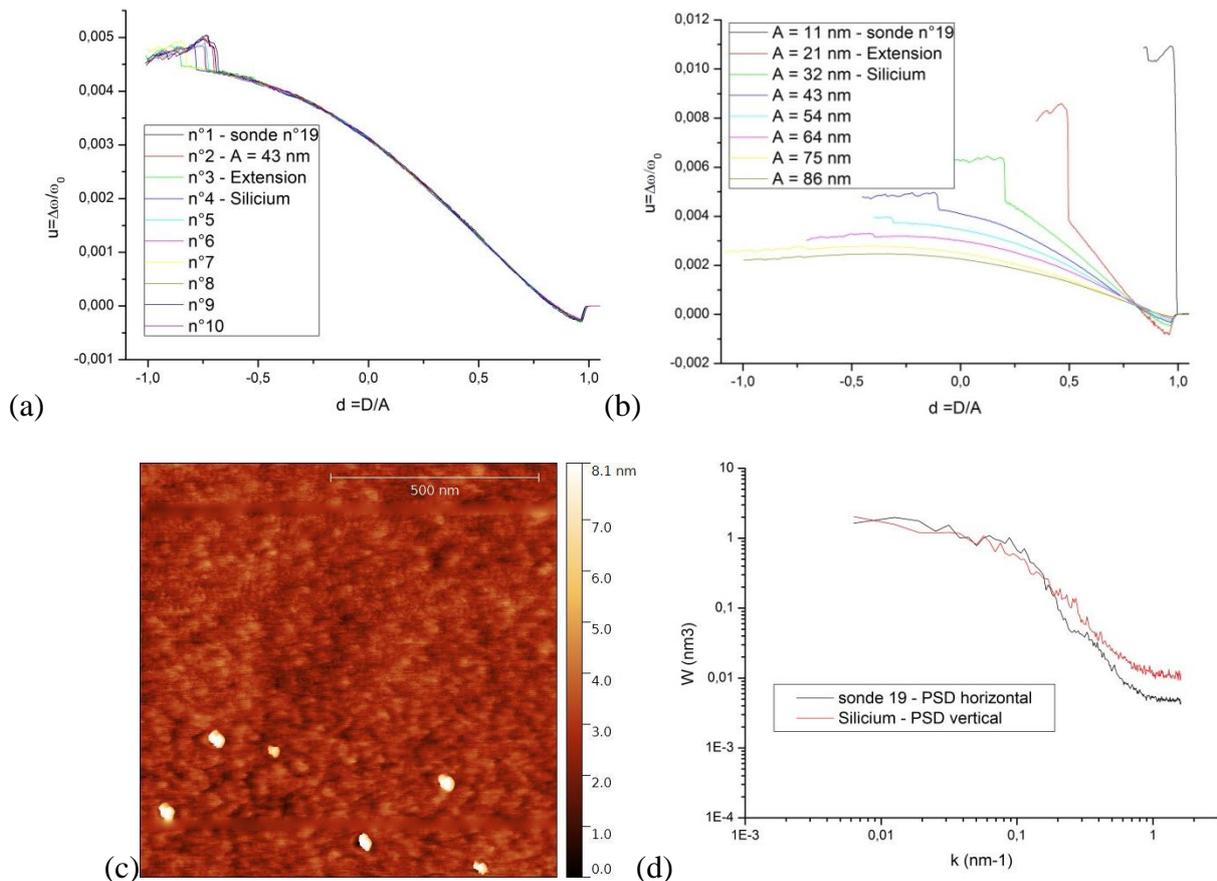


Figure 78 : Représentation des différents paramètres de la sonde CNT n°19, en (a) la répétabilité de la réponse mécanique, en (b) les variations d'amplitude de la sonde, en (c) l'imagerie de hauteur de notre surface référence (silicium oxyde natif) avec une consigne d'imagerie à 0 Hz et une amplitude d'oscillation de 32 nm dont la validité n'a pas été confirmé par les PSD horizontal et vertical (d)

La Figure 78 montre le comportement de la majorité des sondes de grade B. La répétabilité ainsi que les courbes de variations d'amplitude sont semblables aux réponses des sondes de grade A. Cependant, la réalisation d'image n'a pas été satisfaisante pour pouvoir les classer en grade A. La Figure 78.d montre l'anisotropie de la surface de silice car les PSD ne sont pas superposables, ce qui devrait être le cas sur cette surface. La structure géométrique de l'apex du CNT contrôlé par MEB avant et après utilisation ne possède pas de détails structurels suffisants qui peuvent permettre la compréhension de l'origine de l'asymétrie des PSD.

Dans le cas des sondes de grade B (cf. Figure 79), les réponses mécaniques des sondes n° 4 et n° 20 possèdent une raideur des CNT très forte. Leurs faibles rapports d'aspect ainsi que leurs orientations très proches de 90° (avec une somme des angles proche de 180°) en est la cause. Ce type de sondes ne permet pas de réaliser des mesures avec des courbes d'approche-retrait au risque de dégrader la sonde et la surface. La Figure 79.a présente une courbe non normée qui met en évidence la forte rigidité de la sonde n° 20 avec une pente de 80 Hz/nm. Elle a cependant passé l'étape d'imagerie, (avec une consigne de mesure de 5 Hz pour une amplitude d'oscillation de 43 nm représenté Figure 79.b), ce qui l'a classé en grade B. La surface étudiée est une surface fonctionnalisée isotrope que les PSD horizontale et verticale confirment (cf. Figure 79.c).¹⁴

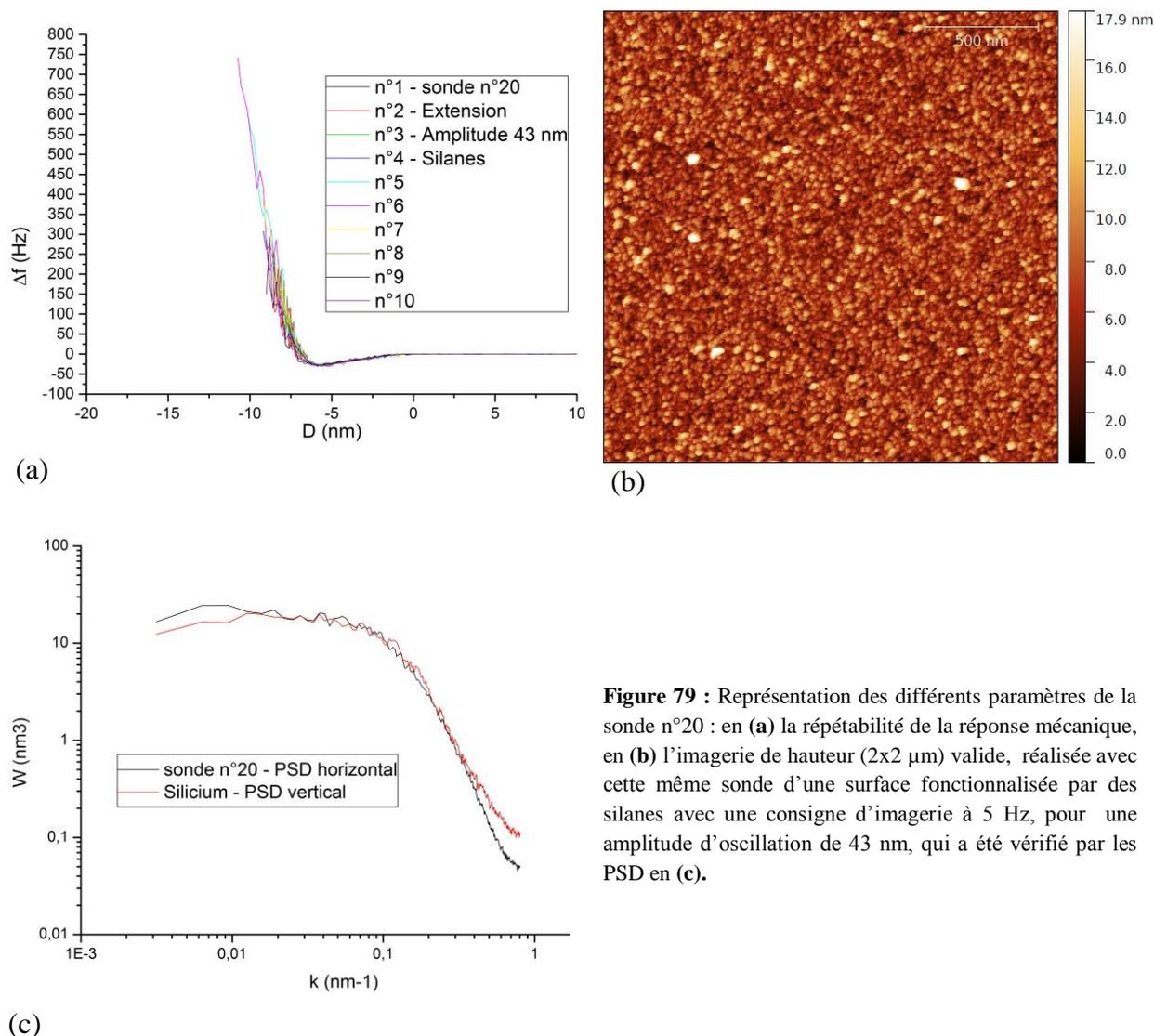


Figure 79 : Représentation des différents paramètres de la sonde n°20 : en (a) la répétabilité de la réponse mécanique, en (b) l'imagerie de hauteur (2x2 μm) valide, réalisée avec cette même sonde d'une surface fonctionnalisée par des silanes avec une consigne d'imagerie à 5 Hz, pour une amplitude d'oscillation de 43 nm, qui a été vérifié par les PSD en (c).

¹⁴ Une autre sonde CNT n° 21, classée en grade A, possède une pente de millier de Hertz/nm. Cependant, elle possède un rapport d'aspect plus important, ce qui lui permet d'assimiler les contraintes en se courbant. De plus, sa réponse ne possède pas de forte instabilité comme la sonde n°20 représentée Figure 79.a.

Seulement 24% des sondes réalisées avec la méthode de soudure finale sont dans cette catégorie, leurs paramètres géométriques sont répertoriés dans le Tableau 10.

n° sonde	Longueur (µm)	Diamètre (nm)	L/D (-)	δL/D (-)	Angle CNT* β90° (°)	Déviaton β90° (°)	δ β90° (°)	Angle CNT β0° (°)	Déviaton β0° (°)	δ β0° (°)	Somme angle β90° et β0°	δ relatif pente du fit de Δf ** (%)
4	4,0	106	37	14	80	10	5	93	3	3	173	/
13	5,4	65	84	6	78	12	1	85	5	7	162	21%
16	3,3	88	38	10	85	5	2	/	/	/	/	83%
18	5,6	64	87	9	60	30	5	73	17	1	132	168%
19	3,4	72	48	15	82	8	3	90	0	6	172	12%
20	1,9	66	29	4	87	3	2	94	4	2	181	/

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des paramètres géométriques des sondes de grade B. Toutes les incertitudes (standard ou relatif) δ du tableau sont corrigées pour un intervalle de confiance de 95%. Les déviations β90° et β0° sont des différences par rapport à une perpendiculaire sur une surface donnée.

* L'angle du CNT prend en considération le tilt de la pointe AFM, une valeur de 10° a été ajoutée à celle du CNT.

** Incertitude relative par rapport à la moyenne des coefficients directeurs des ajustements linéaires réalisés sur le signal de fréquence Δf sur une longueur de vingt points réalisés sur une série de répétition pour une amplitude de 43 nm pour chaque sonde CNT.

Ces sondes ont une somme d'angles (90 et 0°) d'une moyenne de 164° pour un écart max-min de 49°. Les sondes de grades A ont une moyenne équivalente de 160°, cependant elles possèdent un écart plus faible de 20°. Pour les sondes CNT de grade B qui permettent des mesures mécaniques, la variabilité est plus importante que pour les sondes de grade A.

Les sondes n° 4 et n° 20 représentées dans la Figure 80, n'ont pas été validées. Leurs réponses mécaniques ne sont pas répétables mais elles permettent d'obtenir des images topographiques. Elles possèdent toutes les deux une somme d'angles plus élevée : de 173° pour la sonde n° 4 et 181° pour la sonde n° 20. Cette somme étant très proche de 180°, on peut penser qu'elles ont les bonnes caractéristiques géométriques pour de la métrologie mais leurs rapports d'aspect est trop faible et leur procure une raideur trop importante.

On peut remarquer que les autres sondes de grade B ont des CNT avec un rapport d'aspect plus important et des angles plus éloignés de 90° dans les deux directions, ce qui leurs permettent de glisser plus facilement sur la surface.

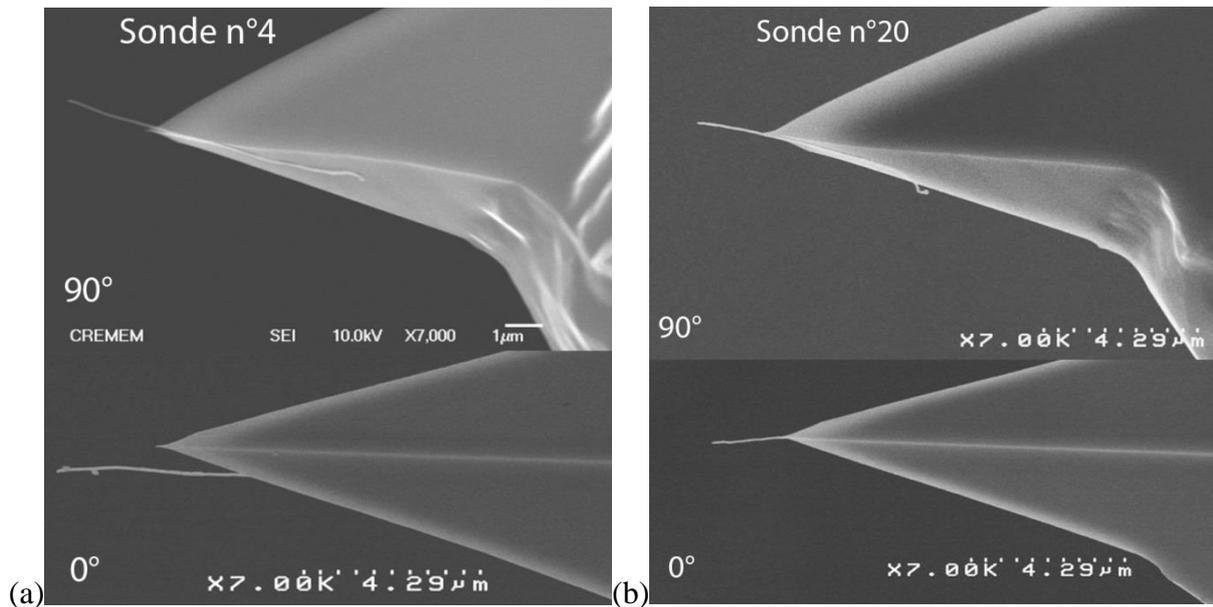


Figure 80 : Clichés MEB à un grossissement de x 7 000 des sondes n°4 avec une projection 90° et à 0° (a) et la sonde n°20 pour une projection 90° et à 0° (b).

La sonde CNT n° 19 est différente des sondes CNT n° 4 et n° 20 malgré leurs angles proche de 90°. La sonde CNT n° 19 a un rapport d'aspect plus important, ce qui lui donne une plus grande souplesse et permet de réaliser des courbes d'approche valides, représentées Figure 78.a et b. Cette sonde sera aussi présentée sous un autre aspect dans la partie « Cas particuliers de sonde ».

c) Sonde de grade C

La dernière catégorie de ce classement est celle des sondes de grade C. Elle comprend les sondes CNT qui n'ont pas validé la répétabilité de la réponse mécanique et n'ont pas obtenu d'images satisfaisantes. Un récapitulatif des paramètres géométriques des 9 sondes de cette catégorie est représenté dans le Tableau 11 ci-dessous.

n° sonde	Longueur (µm)	Diamètre (nm)	L/D (-)	δL/D (-)	Angle CNT* β90° (°)	Déviat° β90° (°)	δ β90° (°)	Angle CNT β0° (°)	Déviat° β0° (°)	δ β0° (°)	Somme angle β90° et β0°	δ relatif pente du fit de Δf ** (%)
1	5,0	54	93	6	97	7	2	73	17	3	169	47%
2	9,9	67	148	7	49	41	11	44	46	7	94	17%
5	3,9	67	59	7	92	2	3	70	20	1	162	105%
7	2,5	71	35	10	72	18	6	76	14	5	148	22%
8	5,6	73	76	10	54	36	5	54	36	5	108	152%
15	2,9	85	35	10	41	49	6	57	33	1	98	15%
22	2,8	70	40	11	85	5	1	74	16	5	159	16%
23	6,6	92	72	13	89	1	1	65	25	4	154	128%
24	10,4	65	160	8	89	1	6	58	32	3	147	/

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des paramètres géométriques des sondes de grade C. Toutes les incertitudes (standard ou relatif) δ du tableau sont corrigées pour un intervalle de confiance de 95%. Les déviations β90° et β0° sont des différences par rapport à une perpendiculaire sur une surface donnée.

* L'angle du CNT prend en considération le tilt de la pointe AFM, une valeur de 10° a été ajoutée à celle du CNT.

** Incertitude relative par rapport à la moyenne des coefficients directeurs des ajustements linéaires réalisés sur le signal de fréquence Δf sur une longueur de vingt points réalisés sur une série de répétition pour une amplitude de 43 nm pour chaque sonde CNT.

Nous pouvons remarquer que plusieurs des sondes présentes dans cette catégorie semblent pouvoir être placées en grade A car elles possèdent dans une des deux directions un angle proche de 90° et 70°.

Cependant, d'autres critères sont à prendre en compte comme :

- L'orientation du CNT et la rigidité de la soudure : la sonde CNT n°5 (cf. Figure 81.a et b) comporte les angles $\alpha = 70^\circ$ et $\beta = 92^\circ$ et un bon rapport d'aspect. Ces caractéristiques géométriques doivent lui permettre de glisser sur la surface et réaliser des courbes d'approche en accord avec le modèle. Cependant elle est soudée comme la n°7, avec le CNT trop proche de l'apex en silicium de la pointe AFM, bien visible dans l'imagerie à 0 (cf. Figure 81.c et d). Le fait que le CNT soit proche de l'apex, permet une interaction entre eux au moment où le CNT se plie quand il vient toucher la surface pendant une courbe d'approche-retrait. Ce phénomène, ainsi qu'une soudure inhomogène et instable, sont des hypothèses possibles mais non confirmées pour expliquer les instabilités de la réponse mécanique de certaines sondes CNT. La sonde CNT n°23 représentée Figure 81.e et f, présente le même type d'aspect.

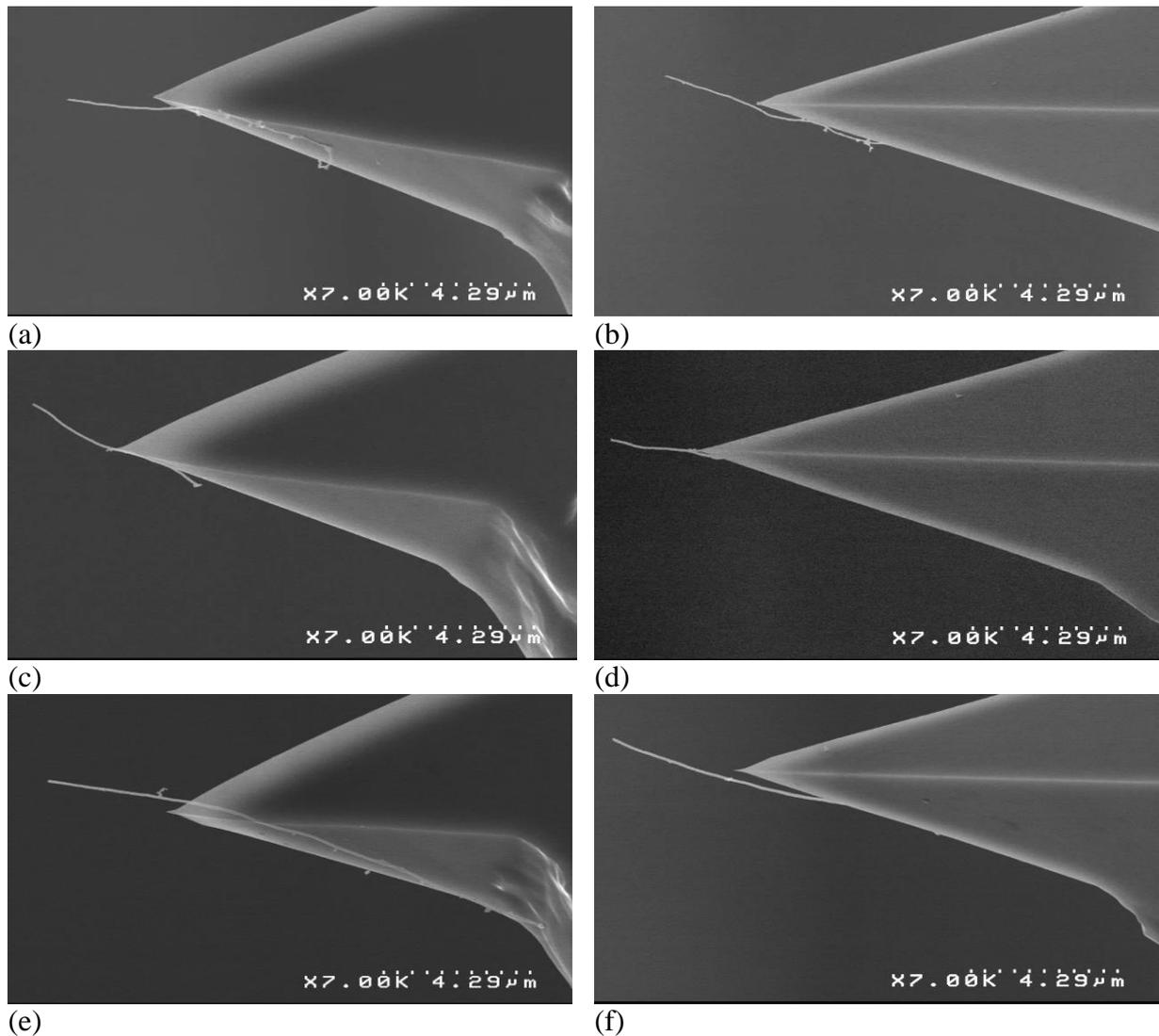


Figure 81 : Cliché MEB des sondes CNT n°5, (a) avec une projection à 90°, (b) une projection à 0° ; sonde CNT n°7 pour une projection 90° (c), et une projection 0° (d) ; sonde CNT n°23 avec une projection à 90° (e), une projection à 0° (f) à un grossissement de x 7 000.

- La présence des défauts sur le CNT : les sondes CNT n°1 et n°15 (cf. Figure 82) présentent des aspérités qui sont probablement des croissances secondaires des CNT. Ces aspérités sont plus longues sur la n°15 que sur la n°1. C'est cette source d'interaction parasite avec la surface qui rend ces sondes inutilisables (cf. Figure 83). Lorsque la sonde n°15 approche de la surface, chaque aspérité va provoquer un petit déplacement de fréquence causé par les forces attractives et va entraîner une dissipation supplémentaire qui explique les sauts de fréquence et de dissipation marqués à des positions toujours identiques des réponses mécaniques (cf. Figure 83.b). Les aspérités plus courtes de la sonde CNT n°1 (cf. Figure 83.a), font moins varier le signal de fréquence et de dissipation, il est donc assimilé à un bruit important de la mesure. On remarque un bruit supplémentaire dans la zone de contact intermittent sur le signal de dissipation. Ce signal a une variation surprenante qui diminue (gain d'énergie) puis augmente (perte d'énergie) avec la distance. La transition entre le contact intermittent et le permanent n'a pas de position stable. Ce comportement peut être relié à la structure particulière de l'apex de cette sonde (zoom de la Figure 82.a).

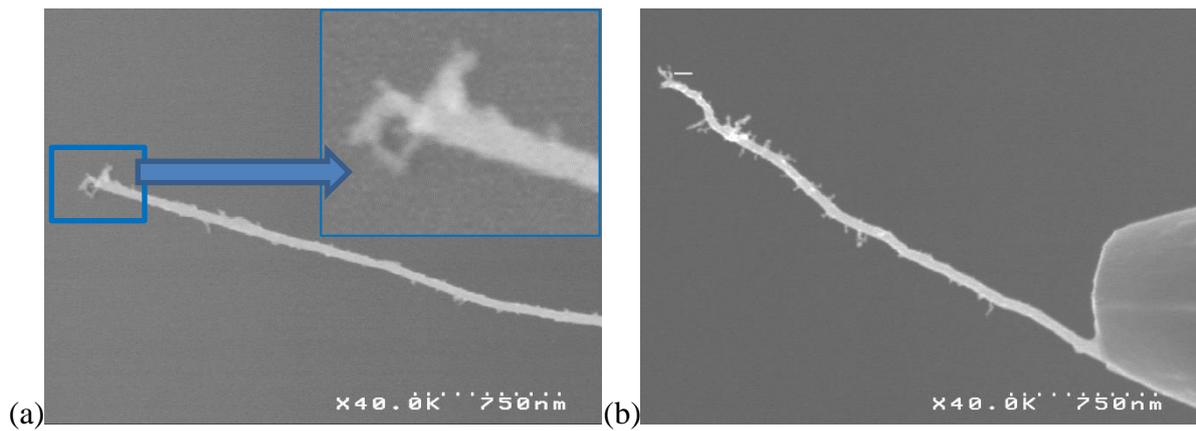


Figure 82 : Clichés MEB (projection à 0°, grossissement x40 000 pour les deux sondes) de la sonde n°1 (a) avec agrandissement de l'apex, (le diamètre du CNT est de 54 nm) et de la sonde n°15 (b)

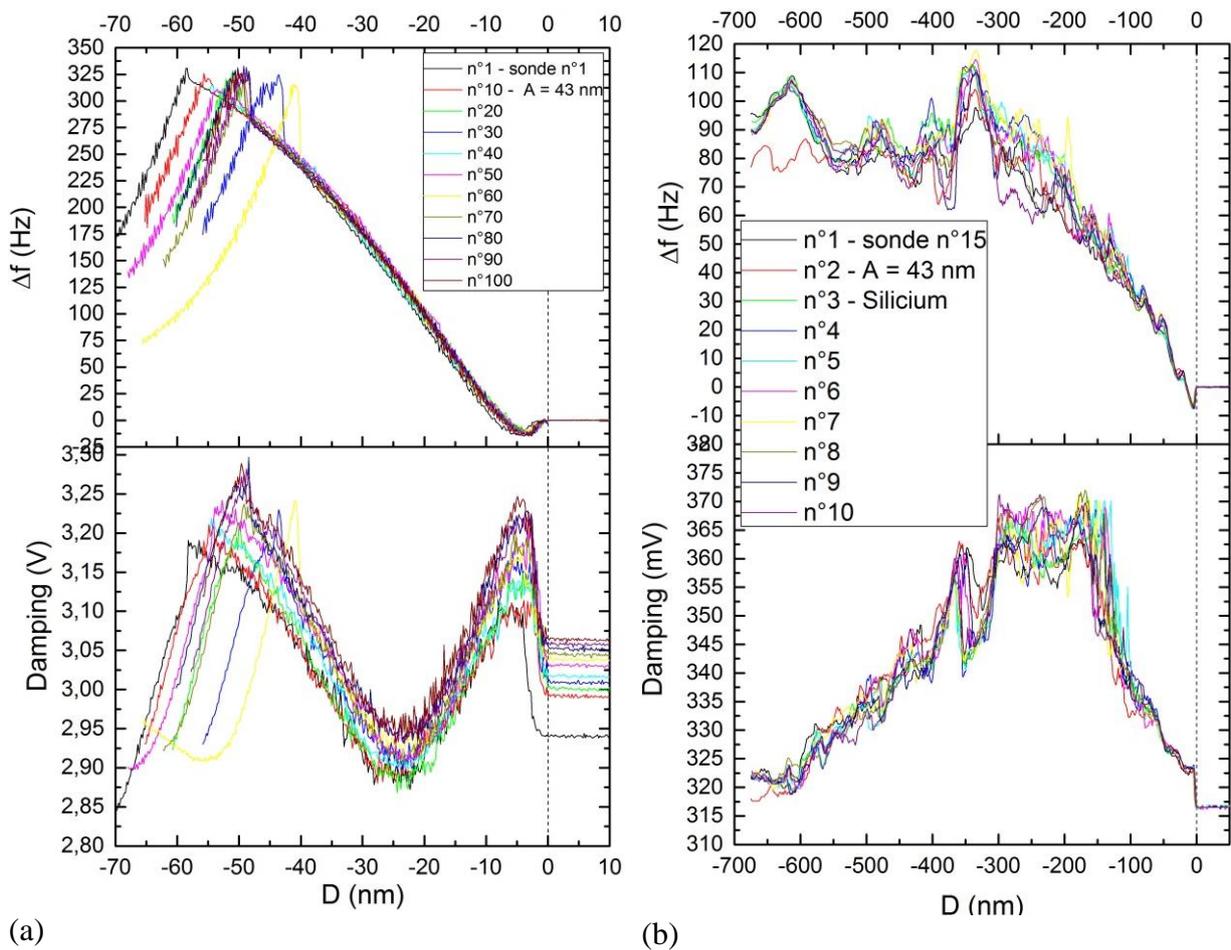


Figure 83 : Courbe d'approche de répétabilité de la mesure avec le signal du décalage de fréquence et de dissipation des sondes n°1 (a) et n°15 (b)

L'état de l'extrémité du CNT à un impact sur la réponse mécanique, mais aussi sur l'imagerie. Nous pouvons prendre comme exemple la sonde CNT n°2 et la n°8 représentées Figure 84 ci-dessous.

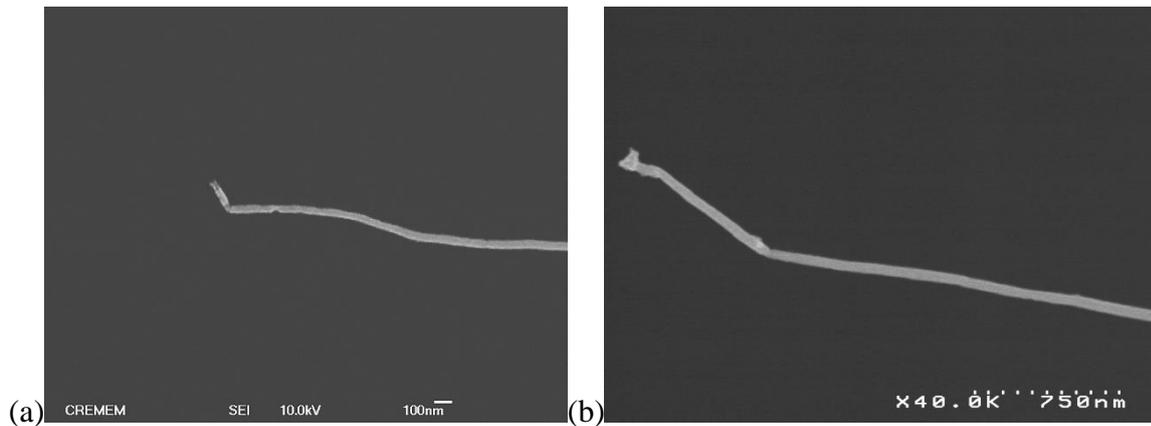


Figure 84 : Cliché MEB de la sonde n°2 (a) et de la sonde n°8 (b) avec une projection à 0° à un grossissement de x40 000

L'extrémité de ces deux sondes CNT présente un changement d'orientation, ce qui modifie l'angle avec la surface de l'ordre de 40 à 50°, et entraîne des réponses mécaniques atypiques (cf. Figure 85).

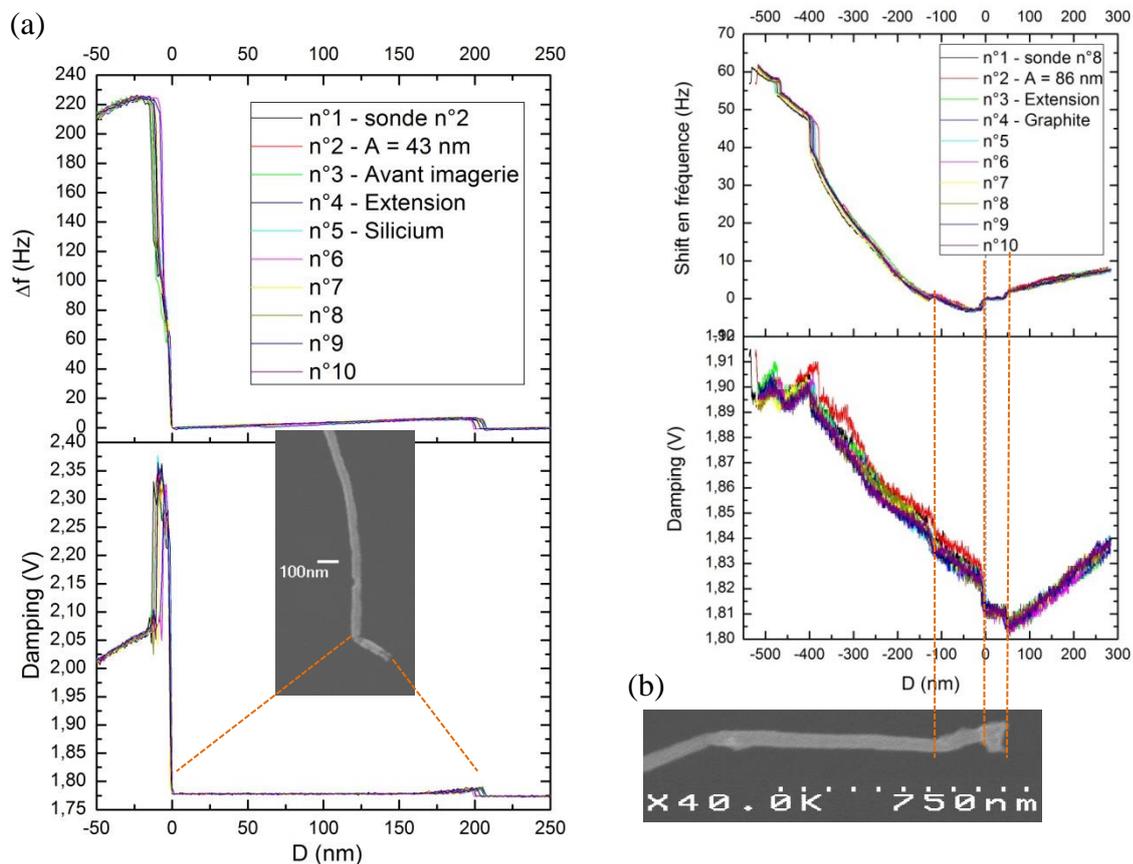


Figure 85 : Courbe d'approche de répétabilité de la mesure avec le signal du décalage de fréquence et de dissipation des sondes CNT n°2 (a) et n°8 (b). Comparaison des défauts des courbes avec les images MEB de chaque sonde.

Sur la Figure 85.a, on peut remarquer un premier saut de fréquence et de dissipation pour $D=200$ nm. Ce saut de fréquence et dissipation peut être relié à l'extrémité pliée du CNT (sonde CNT n° 2) qui vient se coller à la surface dès qu'il s'en approche. Cette extrémité a une longueur équivalente au saut de la courbe qui est d'environ 200 nm (mesuré sur le cliché MEB). À $D = 0$ nm, il n'y a pas de saut négatif de fréquence (causé par les forces attractives) car le CNT est déjà en contact avec la surface.

La réponse mécanique de la sonde CNT n° 8 est surprenante (cf. Figure 85.b), nous avons donc décidé d'arrêter de poursuivre la méthode de caractérisation par AFM pour celle-ci. Seul une série de répétabilité de la mesure a été réalisée afin de vérifier si les différents événements étaient répétables. Cette réponse mécanique montre plusieurs sauts d'interaction à des distances souvent comparables aux défauts du CNT (comme le montre la comparaison du déplacement du piézo avec l'image MEB de la Figure 85.b). Chaque défaut structural entraîne un saut de fréquence et de dissipation, il devient difficile de détecter le saut de transition entre régime de contact intermittent et permanent.

d) Cas particuliers de sonde

Nous avons été surpris par certaines réponses mécaniques inattendues de CNT, par leurs nouveaux comportements, ou par leur solidité vis-à-vis de la pointe en silicium. Nous allons détailler quelques cas représentatifs.

Le premier exemple nous a permis de mettre en évidence un changement important de propriété mécanique provoqué par un raccourcissement du CNT. La sonde CNT n° 21 illustrée Figure 76.b en est le meilleur exemple. Ces propriétés mécaniques avant raccourcissement étaient exactement ce que nous attendions (cf. Figure 77, courbes noirs). Cependant, un écrasement de la pointe a eu lieu pendant une analyse AFM et a raccourci le CNT de la sonde n° 21 de presque 2 μm (cf. Figure 86 ci-dessous).

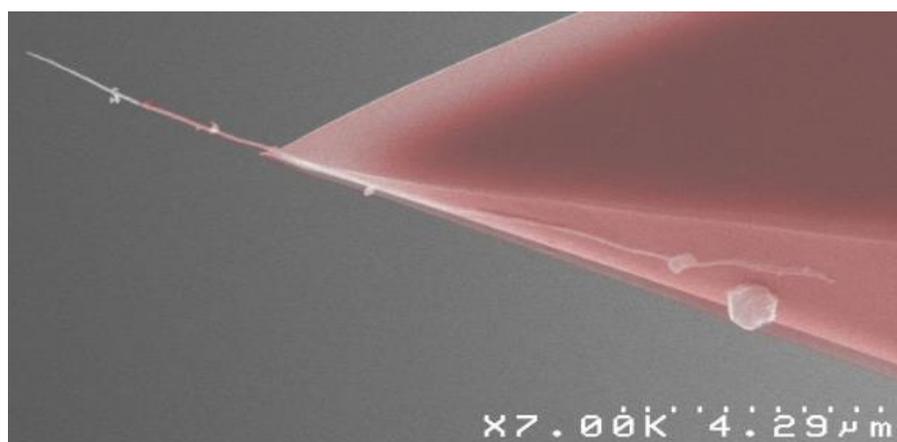


Figure 86 : Cliché MEB de la sonde CNT n° 21 a un grossissement de X 7000 (en gris) avant, et (en rouge) après raccourcissement

Un récapitulatif des paramètres géométriques avant et après raccourcissement est présenté dans le Tableau 12 ci-après.

sonde n°21	Rapport d'aspect	Ecart type moyen (confiance 95%) (°)	Angle CNT à 90° + tilt 10° (°)	Ecart type moyen (confiance 95%) (°)	Angle CNT à 0° (°)	Ecart type moyen (confiance 95%) (°)
Avant raccourcissement	64	7	75	2	95	1
Après raccourcissement	40	7	81	1	88	1

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des paramètres géométriques de la sonde CNT n°21 avant et après raccourcissement

Comme pour la sonde CNT n° 19, cette rupture s'est effectuée sur la zone d'amincissement du diamètre du CNT représenté Figure 87 (entourée par un cercle jaune).

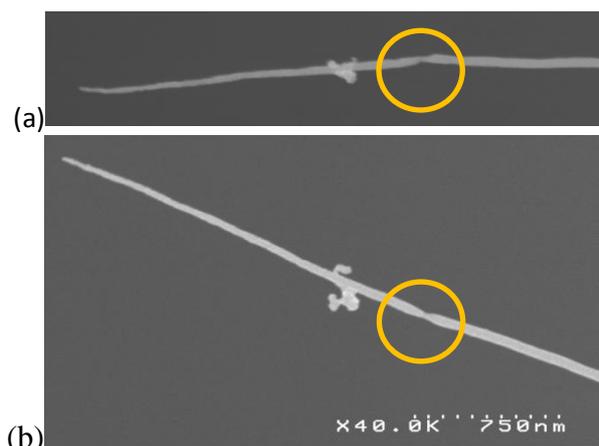


Figure 87 : Cliché MEB du CNT de la sonde n°21 à un grossissement X 40 000 pour une vue à 0° (a) et 90° (b). Le cercle jaune entoure la diminution du diamètre du CNT à cet endroit. L'échelle est la même pour les deux clichés.

Après avoir vérifié à l'aide du MEB que le CNT était toujours présent, celui-ci a montré une nouvelle réponse mécanique (cf. Figure 88).

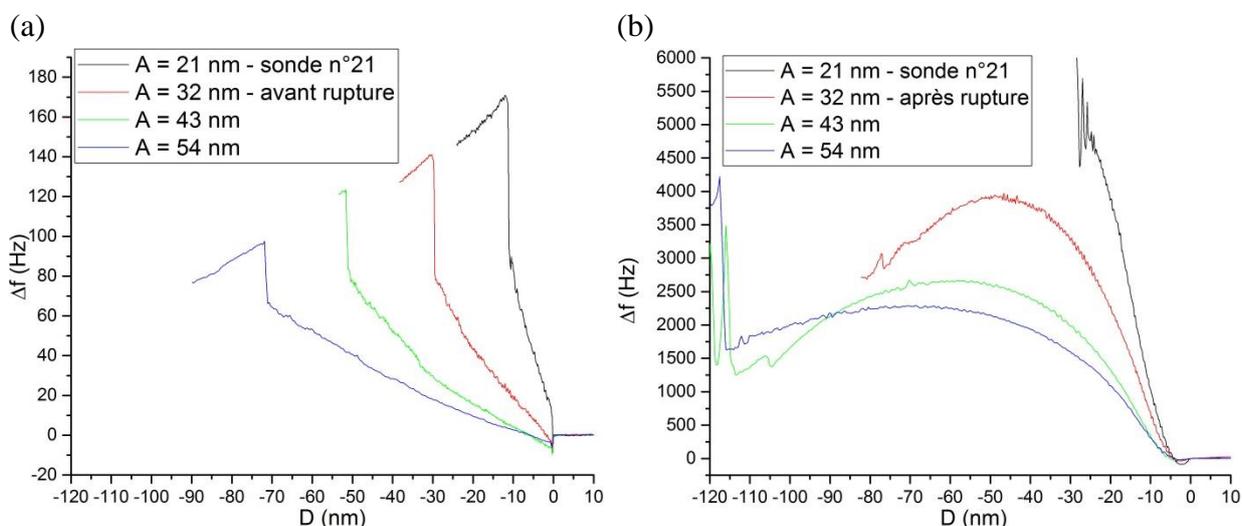


Figure 88 : variation d'amplitude de la sonde CNT n°21 avant raccourcissement en (a), et après raccourcissement en (b)

La réponse en fréquence est différente avec les valeurs de décalages de plusieurs milliers de Hertz par rapport à celles d'une centaine. Ce très fort décalage de fréquence est la conséquence d'une raideur de CNT plus importante due à son raccourcissement.

Nous allons calculer le rapport de raideur avant et après raccourcissement :

Dans le cas où les propriétés du CNT sont inchangées, la raideur de flexion d'un cylindre varie en longueur L^{-3} . Leurs rapports de raideur k_2/k_1 du CNT court/long sont donnés par : $\frac{k_2}{k_1} = \frac{L_1^3}{L_2^3} = \left(\frac{4.9}{2.9}\right)^3 = 4,8$

Une évaluation rapide sur les pentes des courbes pour l'amplitude de 21 nm donne :

$\left.\frac{\Delta f}{\Delta D}\right|_1 \approx 7,5 \text{ Hz/nm}$ et $\left.\frac{\Delta f}{\Delta D}\right|_2 \approx 280 \text{ Hz/nm}$; ce qui fait un rapport de raideurs $\frac{\left.\frac{\Delta f}{\Delta D}\right|_2}{\left.\frac{\Delta f}{\Delta D}\right|_1} \approx 37$ bien

supérieur à la valeur théorique de 5. Cependant, le rapport maximal entre la raideur d'un CNT qui glisse sur la surface et un CNT encastré est de 64. Si nous supposons que lorsque le CNT est long, il glisse et s'encastré après raccourcissement, le rapport théorique devient 309. Notre mesure pourrait correspondre à un cas intermédiaire, dans lequel le CNT glisserait presque totalement lorsqu'il est long, et est fixé sur la surface lorsqu'il est court. Cette hypothèse est confortée par la modification des angles du CNT par rapport à la surface qui deviennent plus proches de 90° .

Aux grandes amplitudes (supérieures à 21 nm), les courbes ne présentent plus d'augmentation de la fréquence lorsque le CNT s'approche de la surface en régime de contact intermittent, comme attendu par le modèle analogique. En effet, la fréquence diminue et prend une forme arrondie. On a atteint ici la limite du modèle analogique qui suppose une raideur répulsive constante alors que nous avons vu (cf. chapitre 2) que la géométrie de l'expérience entraîne une variation de la force avec la distance non linéaire (cf. Figure 41.b du chapitre 2).

Pour comprendre comment la raideur du CNT peut ainsi diminuer lorsque le CNT s'approche de la surface, on peut utiliser un modèle intermédiaire de CNT avec des défauts. Prenons deux bâtons rigides reliés entre eux par la pointe par des constantes de torsion de valeurs finies (cf. Figure 89.a), avec une extrémité encastrée sur la surface. On obtient alors une raideur qui a une forme de demi-sphère représenté (cf. Figure 89.b) [176].

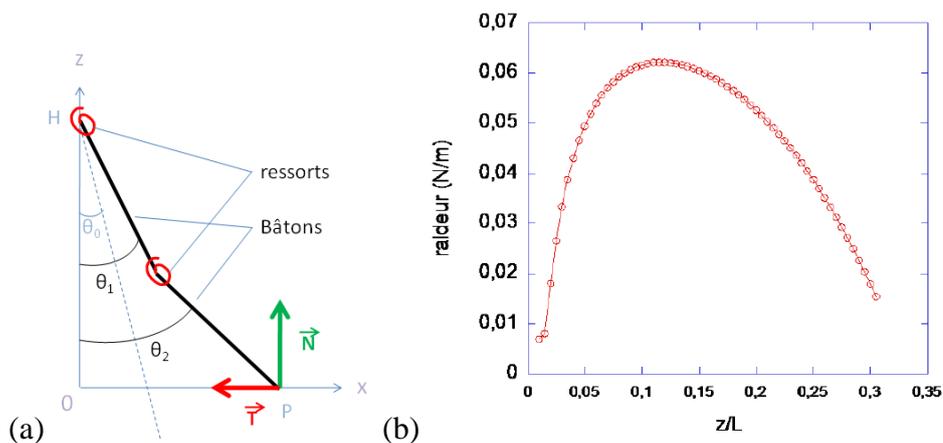


Figure 89 : (a) Modélisation d'un CNT par l'utilisation de deux bâtons rigides reliés par des ressorts avec des constantes de torsion finies (b) et raideur du contact appuyée en fonction du déplacement vertical normalisé pour $\theta=80^\circ$ [176]

Cet exemple de changement de propriétés mécaniques du CNT conforte l'hypothèse que le CNT puisse avoir un angle suffisamment faible dans une des deux directions et/ou un rapport d'aspect plus important si les angles sont proches de 90° , qui le déforme plus facilement et le fait glisser sur la surface.

La sonde CNT n°19 donne un autre exemple de cas atypique. Elle possédait initialement deux CNT sur l'extrémité de l'apex de la pointe en silicium comme nous pouvons le voir Figure 90.a. Elle était donc considérée comme non valide pour la méthode de caractérisation AFM. Nous avons voulu faire tomber un des deux CNT (le CNT le moins

droit et le moins accroché sur l'apex de la pointe en silicium) en réalisant un crash de la pointe en silicium de manière contrôlé, par des courbes d'approche avec une longue distance de déplacement du piézo. Le résultat est représenté dans la Figure 90.b.

Même si la sonde a été écrasé jusqu'à l'apex de la pointe en silicium (cf. Figure 90.b et .d), les deux CNT sont restés fixés. Ce résultat était attendu pour le CNT épais et droit qui est soudé sur une grande longueur de la pointe, tandis que nous ne l'attendions pas pour l'autre CNT, plus fin, avec des défauts, et peu de points de contact avec la pointe qui semble soudé au bas du CNT droit. C'est ce qui a dû le maintenir, malgré l'absence de contact avec la pointe en silicium après le crash.

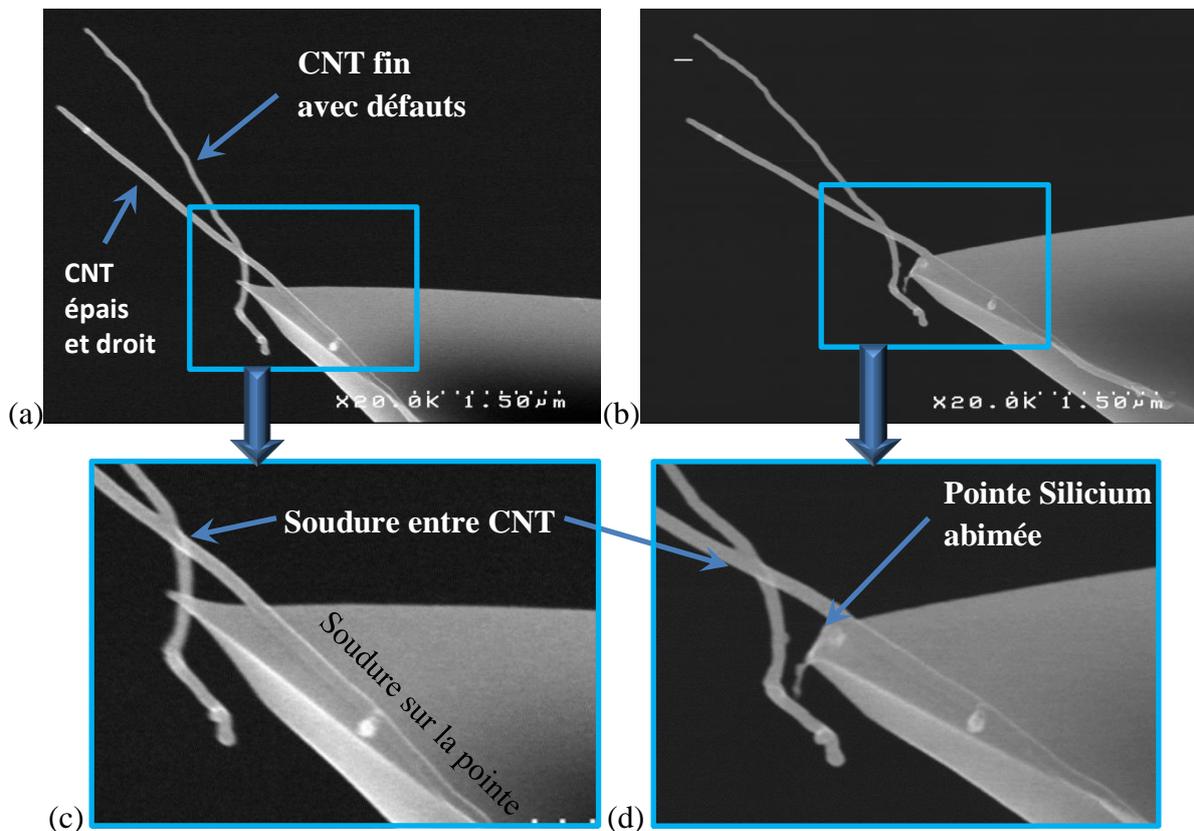


Figure 90 : Clichés MEB de la projection à 90° de la sonde CNT n°19 (grossissement x20 000) avant (a) et après (b) crash contrôlé de la pointe et leurs zooms respectifs (c) et (d).

Initialement, la réponse mécanique de la sonde CNT n°19 était atypique, avec deux régimes attractifs successifs, indiquant deux CNT en interaction (Figure 91.a et .c). Leurs réponses en fréquence est aux alentours de 3 000 Hz pour une amplitude d'oscillation de 21 nm. On remarque, après un raccourcissement du CNT le plus épais (cf. Figure 91.b) que le décalage de fréquence à la même amplitude d'oscillation diminue aux alentours de 1 500 Hz (cf. Figure 91.b). Après ce raccourcissement, il n'y a plus qu'un seul régime attractif sur les deux, ce qui indique la présence d'un seul CNT (cf. Figure 91.d).

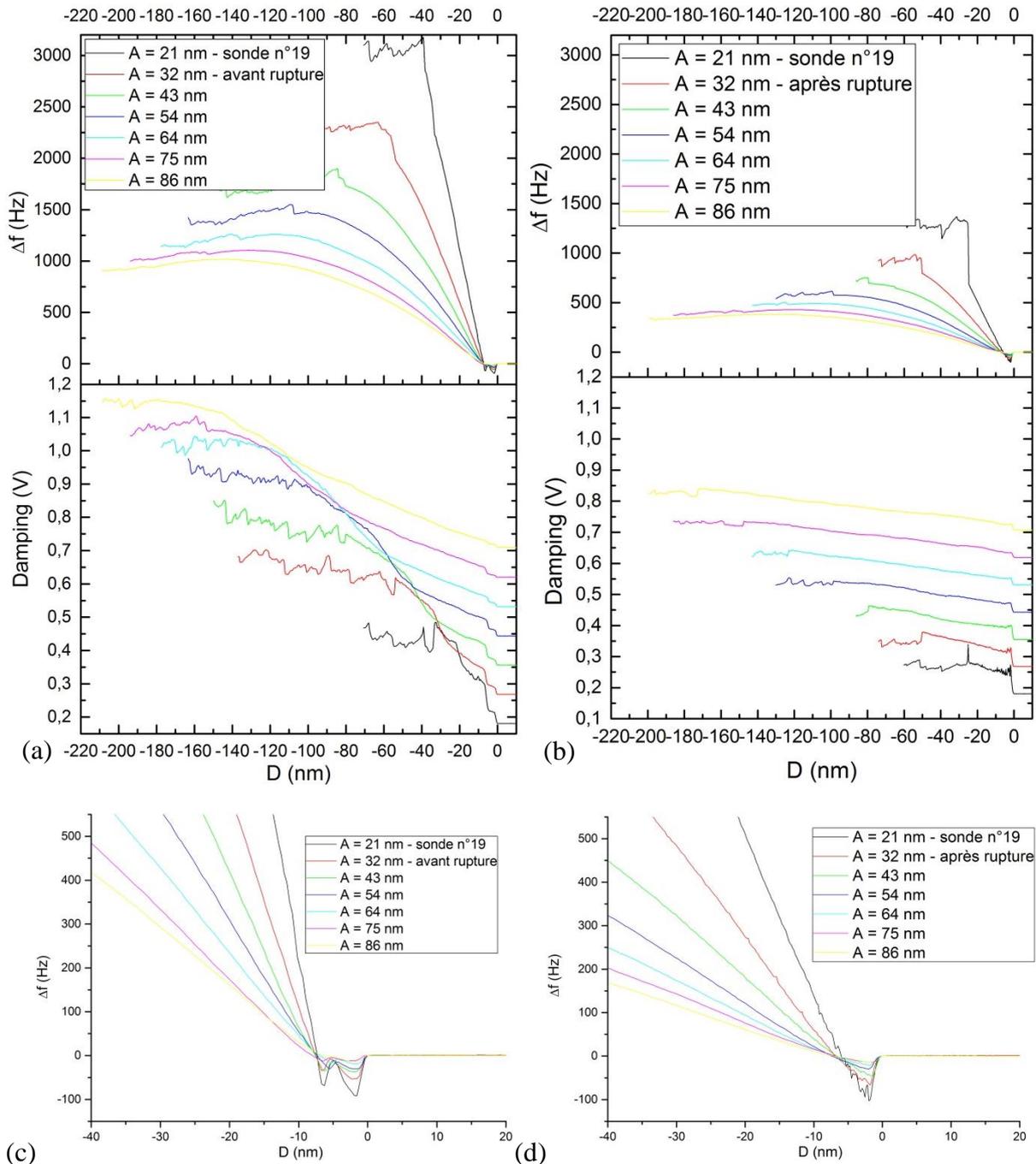


Figure 91 : Courbe de variation d'amplitude de la sonde CNT n°19 avant (a) et après (b) rupture du CNT et le zoom de la zone du saut au contact intermittent respectivement (c) et (d).

Nous avons ensuite tenté de faire tomber le CNT (celui qui est déformé et peu lié avec l'apex de la pointe AFM en silicium) en réalisant des courbes d'approche-retrait de manière contrôlée jusqu'à aplatir l'apex où celui-ci était fixé. Deux courbes d'approche-retrait sont représentées sur la Figure 92 avant et après rupture de l'apex. On remarque (en noir), la réponse en fréquence des deux CNT, située entre $D = 0$ et 300 nm pour le premier et entre $D = 400$ et 600 nm pour le second. Après rupture de l'apex (en rouge), la seconde réponse (entre $D = 400$ et 600 nm) a disparu. Vers $D = 3000$ nm, il y a une forte adhésion de la pointe sur la surface qui montre un important décalage de fréquence négatif d'environ 12 000 Hz

pendant la phase de rétraction du piézo. Grâce à ces indications nous avons la preuve que l'apex de la pointe en silicium s'est cassé.

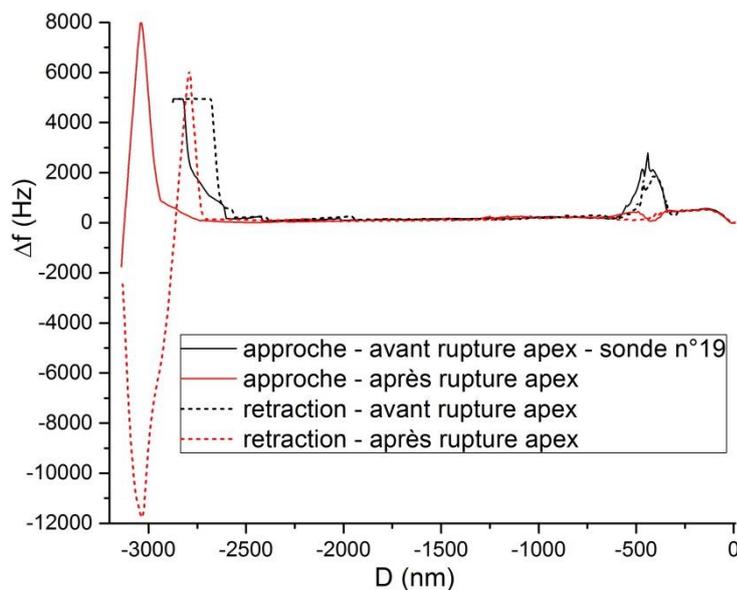


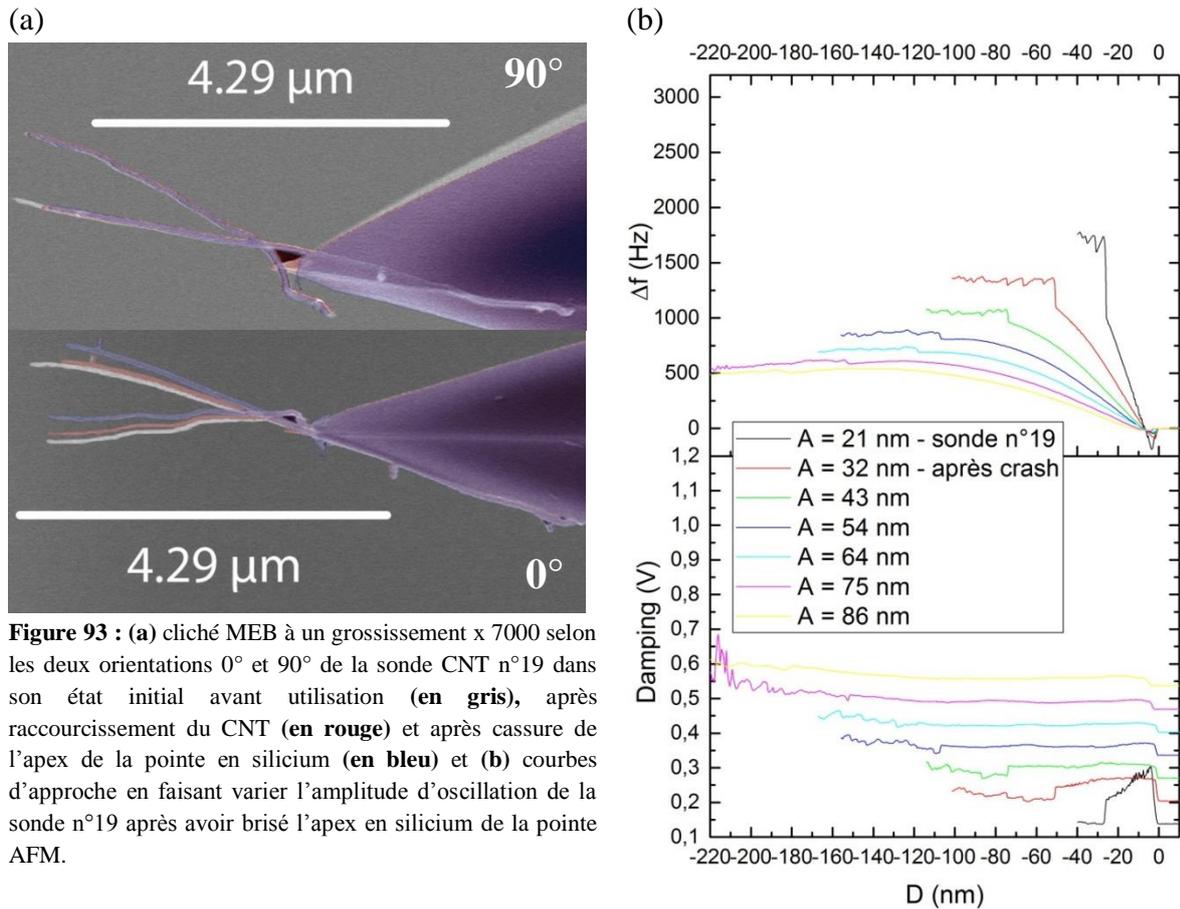
Figure 92 : Courbe d'approche-retrait de la sonde CNT n°19 avant (**en noir**) et après (**en rouge**) rupture de l'apex de la pointe en silicium sur une surface de silice

La rupture de l'apex de la pointe en silicium a modifié l'angle des CNT. Une superposition des clichés MEB a été réalisée Figure 93.a pour les deux projections. Afin de minimiser les erreurs causées par la variabilité de position de la sonde (malgré la méthode de caractérisation MEB), des repères de positionnement identiques pour chaque image ont été utilisés. Ceux-ci sont :

- La longueur complète du CNT
- L'arête de la pyramide de la pointe AFM en silicium
- Les petites impuretés sur les faces de la pointe
- L'arête basse de la pyramide

Ces repères ont permis de minimiser le plus possible les variations d'angles du CNT selon la projection utilisée. Les changements d'angles visualisés sont donc bien la conséquence d'un changement de positionnement du CNT sur l'apex de la pointe en silicium.

On peut remarquer que l'orientation du CNT n'a été modifiée que dans la projection à 0° (cf. Figure 93.a 0°). Cette superposition, fait penser qu'avant la rupture du CNT (le droit et avec peu de défaut), il interagissait avec la surface car il était plus long que l'autre. Après son raccourcissement, c'est le second CNT sinueux qui viendrait interagir avec la surface. Cette hypothèse est appuyée par la comparaison des courbes d'approche de variation d'amplitude (cf. Figure 91). Avant raccourcissement (cf. Figure 91.a et c), la raideur apparente mesurée est presque deux fois plus élevée car les deux CNT sont compris dans l'interaction avec la surface. Après rupture de l'apex, les CNT ont changés d'angle dans la projection à 0° d'environ 5°. Le CNT sinueux est passé (pour une projection de 0°) de 95° à 90°. Ce changement d'angle explique l'augmentation de fréquence des courbes de variation d'amplitude Figure 93.b par rapport à la Figure 91.b.



D'autres sondes visualisées dans la Figure 94 ont vu leurs apex en silicium abîmés sans que le CNT ne tombe ou ne soit radicalement modifié. Cela confirme les excellentes propriétés mécaniques des CNT lors de grandes déformations qui ne modifient pas leurs propriétés élastiques.

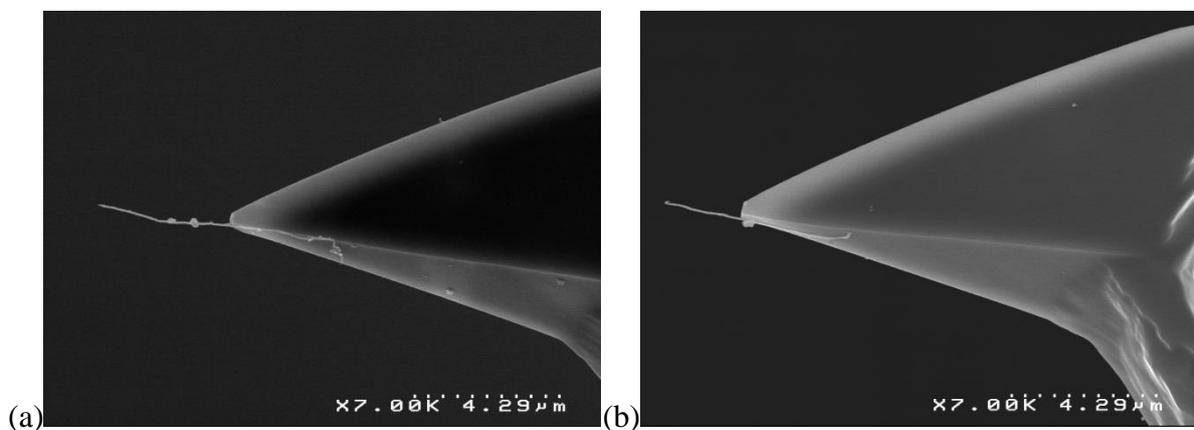


Figure 94 : Cliché MEB des sondes CNT n°13 (a) et n°22 (b) a un grossissement x 7 000 après un crash pointe

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu l'importance de l'étape de soudure du CNT sur l'apex de la pointe en silicium et son impact sur les mesures. La nouvelle méthode de soudure a permis de produire plus de sondes similaires. Cependant, cela n'est pas suffisant. Une mise à jour des micromanipulateurs a été réalisée durant ma thèse afin de permettre un positionnement plus précis du CNT sur l'apex de la pointe en silicium, avec une rotation sur la cartouche de CNT qui permet un choix plus facile d'un CNT. Cette nouveauté n'a pas pu être testée par manque de temps.

La méthode de mesure par MEB et AFM a mis en évidence une nécessité d'optimiser une fois de plus le positionnement du CNT mais aussi l'importance de sa rupture pendant la soudure. Grâce à la base de données des nombreuses sondes utilisées, nous avons pu mettre en évidence la contribution de l'angle du CNT par rapport à la surface, ainsi que son positionnement sur l'apex de la pointe en silicium et son rapport d'aspect.

Des paramètres géométriques et de positionnement du CNT sur l'apex ont pu être décrits afin de classer les différentes sondes selon les trois grades A, B et C dont le résultat est que seul le premier est utilisable pour la métrologie. L'intérêt de cette classification est de prédire le classement de la sonde étudiée selon ses paramètres géométriques simplement après l'étape de la méthode de caractérisation MEB. Pour cela, il est important que le CNT possède une certaine souplesse et un angle de positionnement adapté. Plus le CNT sera rigide/souple plus celui-ci aura besoin d'une somme des deux angles compris entre 140 et 160°/160 et 180°.

Maintenant que les sondes CNT peuvent être sélectionnées pour des mesures métrologiques grâce au classement par grade. Nous allons pouvoir décrire des paramètres de métrologie avec des CNT, ainsi qu'un protocole de mesure métrologique qui sera détaillée dans le prochain chapitre.

Chapitre 4 :

Méthode de mesures métrologiques par FM-AFM avec des sondes CNT et quantification des incertitudes

1. Introduction

Lors des chapitres précédents nous avons montré que le mode FM-AFM avec des sondes CNT permet de travailler en régime de contact intermittent à faible décalage de fréquence grâce aux propriétés mécaniques des CNT. Cependant, l'utilisation de ce type de mesures pour la caractérisation et le contrôle des procédés de fonctionnalisations de surface rencontrent plusieurs difficultés et nécessitent de les résoudre (les étalons et mesures de référence, la méthode de mesure, la quantification de l'incertitude, la capabilité de la mesure, l'automatisation de la mesure du point de vue de l'acquisition et de l'analyse des données). Ces difficultés ont été résolues dans le cadre de la métrologie des contrôles dimensionnels (CD) en nanoélectronique [81, 177].

Dans ce dernier chapitre, nous allons traiter et essayer de quantifier plusieurs aspects importants pour la nanométrie (incertitude, justesse, sensibilité/résolution et fidélité). Nous testerons une nouvelle méthode de mesure et analyserons ses résultats par rapport aux incertitudes pour décider si elle est valide ou non.

Nous devons tenir compte de la répétabilité et de la reproductibilité qui sont les deux composantes de la fidélité de la mesure. Elles vont nous permettre de quantifier les incertitudes et de réaliser une analyse statistique des variations des procédés de fonctionnalisation des surfaces. Afin d'établir l'incertitude totale de la mesure, nous établirons un bilan des différentes sources d'erreurs et nous estimerons l'incertitude de type A (cf. chapitre 1). Nous regarderons ensuite les contributions de l'incertitude de type B.

L'absence de spécifications des procédés de mesures avec des sondes CNT nous a empêché de déduire la capabilité de mesure de l'instrument avec nos incertitudes.

2. Métrologie avec des sondes CNT (Justesse, Sensibilité, Résolution, Robustesse)

Pour réaliser les tests de mesure quantitatifs, le calcul et la validation des différentes caractéristiques métrologiques, nous avons utilisé trois sondes CNT différentes : la n°3 (dont ses propriétés ont été décrites dans la partie « Les courbes d'approche-retrait » et « La réalisation d'image » du chapitre 3), la n°14 de grade A et la n°13 de grade B issue de la première méthode de soudure.

Nous séparerons en deux parties notre analyse sur l'incertitude des mesures. Tout d'abord nous parlerons de la justesse, de la sensibilité sur la résolution z et de la robustesse pour ensuite expliquer et quantifier l'incertitude des mesures.

a) La justesse

La justesse de mesure est : « *l'étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées par rapport à une valeur de référence.* » [36]

Dans les mesures des interactions en mode FM avec les sondes CNT sur des surfaces fonctionnalisées, on mesure les déplacements de la fréquence de résonance du levier et le signal de dissipation causés par les interactions sonde-surface. Pour ces grandeurs, il n'y a pas encore (à notre connaissance) de valeurs de référence malgré l'existence d'AFM métrologiques dans plusieurs instituts internationaux de métrologie (dont un en France au LNE). Pour ce type de mesure, nous n'avons pas trouvé d'étalons traçables, ce qui montre la complexité de la tâche. Il n'y a donc pas d'autre moyen qu'une comparaison inter laboratoires pour déterminer d'éventuels biais de la mesure.

La réalisation d'un standard d'interaction a été envisagée mais cela représentait un trop grand travail de recherche, non prioritaire dans ce travail de thèse qui n'a donc pas été poursuivie. Nous cherchons à obtenir un échantillon qui comporte toujours le même type d'interaction avec le CNT. Pour cela, il faut que l'énergie et la rugosité de surface ne varient pas dans le temps. Pour répondre à ce besoin, nous avons choisi le graphite car nous pouvons le cliver avant chaque expérience, ce qui permet de travailler sur des surfaces non contaminées pour s'approcher le plus possible des conditions expérimentales identiques.

Certains articles rapportent des travaux de modélisation de l'interaction d'un CNT avec un feuillet de graphite [141, 178-180]. Une étude expérimentale de l'influence de l'humidité pour ce même type d'interaction [181] a été réalisée. Ces études montrent que l'interaction sonde-graphite est plus complexe, car elle dépend de l'orientation précise d'une sonde CNT avec le plan du graphite, mais est aussi influencée par le taux d'humidité, rarement contrôlé.

Afin d'assurer la justesse des mesures dimensionnelles, l'AFM a été calibré à l'achat. Cette calibration est vérifiée tous les ans pour les directions x et y du scan avec des mires fournies par Bruker (pitch en X/Y de 10 μm). La dimension z , aussi calibrée à l'achat est suivie avec des mires Bruker (Z de 180 nm ou 200 nm, selon la mire) et avec des échantillons internes au CEA (surface silicium (100) reconstruite en 2×1 obtenue dans un bâti d'épitaxie sous hydrogène). Cela permet de vérifier, d'une part, la hauteur bien définie (1,35 Å [182]) des marches et, d'autre part, le niveau de bruit général de l'appareil car ce sont des échantillons de très faible rugosité. L'erreur estimée de cet AFM est de $\pm 5\%$ ou 10% à pleine échelle.

b) La sensibilité et résolution en Z

La sensibilité exprime un « *quotient de la variation d'une indication d'un système de mesure par la variation correspondante de la valeur de la grandeur mesurée* ».

Note 1 : « la sensibilité peut dépendre de la valeur de la grandeur mesurée ».

Note 2 : « la variation de la valeur de la grandeur mesurée doit être grande par rapport à la résolution ». [36]

Afin d'évaluer la sensibilité et la résolution de la mesure FM-AFM avec des sondes CNT, des courbes d'approche-retrait complètes (avec le passage au régime de contact permanent) sur différentes surfaces ont été réalisées pour observer la variation d'interaction de la réponse mécanique des CNT en fonction des surfaces.

La Figure 95 ci-dessous montre que la réponse mécanique de la sonde CNT n°13 (de la première méthode de soudure représentée Figure 46 et Figure 47 du chapitre 3) est très différente sur des surfaces de silice, de graphite et d'une fonctionnalisée par des silanes terminés par des fonctions diol. Dès le début de l'interaction avec l'apex du CNT (en $D = 0$ nm), le saut de fréquence négatif causé par les forces attractives n'a pas la même valeur. L'amplitude du saut au contact intermittent est très différente entre chaque surface, de presque un ordre de grandeur entre le silicium et le graphite et est environ deux fois plus petite entre le silicium et les silanes. L'interaction attractive la plus faible est sur la surface fonctionnalisée. Lorsque la sonde se rapproche de la surface et interagit de façon intermittente, la pente du décalage de fréquence varie. Elle est la plus faible pour la surface fonctionnalisée (silanes avec diol) puis, dans l'ordre, plus importante pour le silicium et le graphite. Cela signifie que le CNT glisse plus sur la surface avec les silanes, ce qui lui donne une raideur apparente plus faible. Enfin, le saut positif de fréquence qui est caractéristique par la transition entre le contact intermittent (CI) et permanent (CP) est très différent pour les trois surfaces. Il se produit en premier pour le silicium ($D \approx 48$ nm), puis vient celui des silanes ($D \approx 65$ nm) et loin derrière, le saut sur le graphite ($D \approx 108$ nm). Cela signifie que Δ la distance nécessaire pour décoller le CNT est plus grande pour le silicium (64 nm) que pour les silanes (47 nm) et bien plus petite pour le graphite (4 nm).

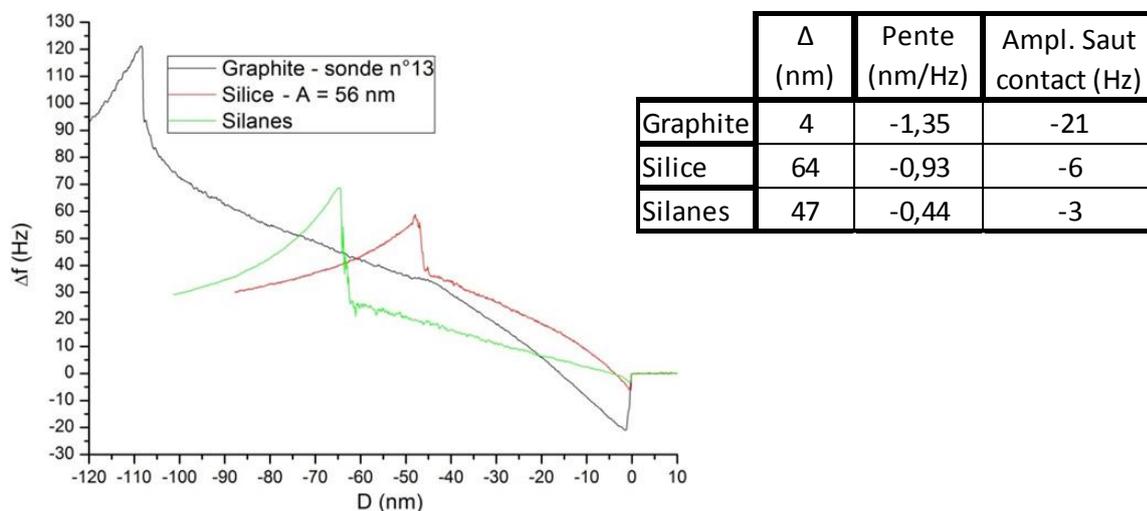


Figure 95 : Variation de la fréquence normée de la sonde CNT n°13 en interaction avec trois types de surfaces très différentes et le tableau des valeurs caractéristiques des trois courbes.

L'interaction du CNT pour chaque surface est bien différente, ce qui nous rapproche de l'objectif de cette thèse, d'avoir une sensibilité suffisamment prononcée des sondes CNT pour distinguer différentes fonctionnalisations de surface.

Ce résultat est validé par la sensibilité de la réponse mécanique d'un CNT vis-à-vis des impuretés sur une surface de silice. La Figure 96.a ci-dessous montre une réponse en fréquence de la sonde CNT n°3 sur une impureté. Cette réponse est comparée à celles obtenues sur la série de points de mesures marqués sur l'image de la Figure 96.b.

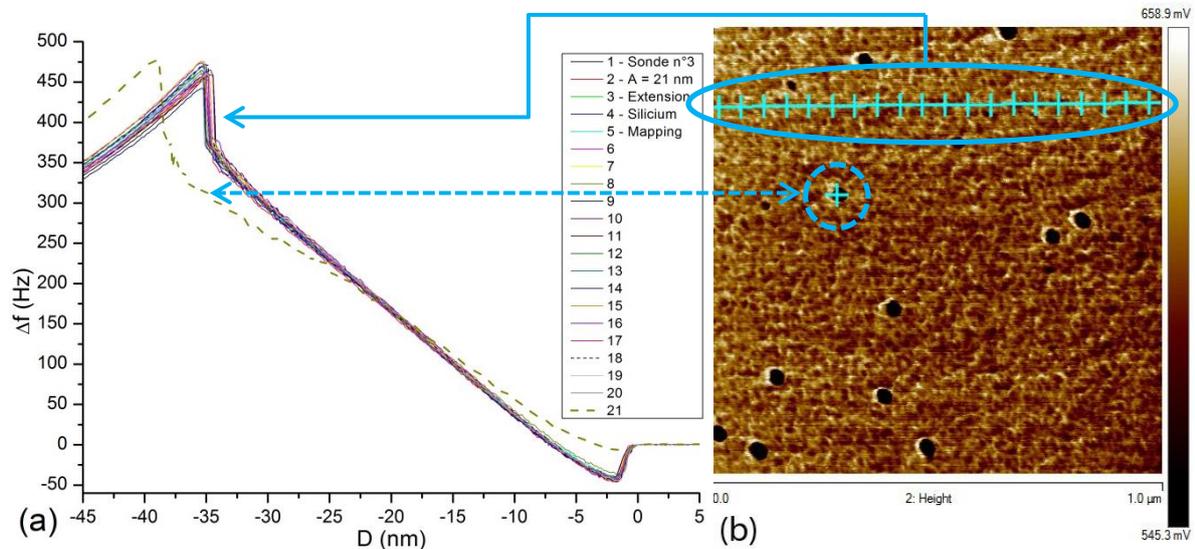


Figure 96 : Différenciation de la réponse mécanique entre le silicium oxyde natif (sur une ligne) et sur une impureté (en un point) avec la sonde CNT n°3 à une amplitude de 21nm : (a) déplacement de fréquence sur l'impureté et sur la silice sans impuretés (autres courbes) et en (b) l'emplacement d'enregistrement des courbes sur la surface d'oxyde de silicium.

Les réponses en différents points de la surface de silice se superposent, ce qui confirme la stabilité de l'interaction sonde-surface (que nous avons déjà validée dans le chapitre 3 « Répétabilité de la réponse mécanique ») et l'homogénéité de la surface. La réponse mécanique de la sonde CNT n°3 sur l'impureté se différencie nettement, avec un saut de fréquence initial plus faible (forces attractives plus faibles sur l'impureté), une pente plus faible (le CNT glisse plus sur l'impureté) et une distance de décollement plus grande qui recule le saut de fréquence du contact permanent.

Ainsi, les trois caractéristiques des courbes d'approche diffèrent selon le type de surfaces, un résultat qui avait déjà été observé précédemment [137, 183]. La grande sensibilité des CNT en fonction du type de surface est donc confirmée.

Il est aussi important de savoir si les sondes CNT ont la sensibilité suffisante pour différencier plusieurs fonctionnalisations d'une même surface, pour lesquelles on s'attend à avoir des variations de réponse mécanique plus faibles. Cette association sensibilité-résolution dépend du niveau de bruit et de l'incertitude de la mesure.

c) La résolution latérale

La résolution latérale de la mesure est à prendre en compte dans la réalisation de cartographie de courbes d'approche. Pour son exécution, il faut considérer l'objet que l'on veut mesurer. Nous recherchons à obtenir une résolution suffisante pour différencier des amas de molécules chimiques et/ou de grosses molécules biologiques. Il n'est alors pas nécessaire d'avoir la meilleure résolution (obtenue avec un CNT mono-paroi). Si on tend vers la résolution maximale on pourrait provoquer un sur-échantillonnage de données non nécessaire ce qui demanderait un temps de traitement de données encore plus long. Nous avons opté pour une résolution comprise entre 10 et 100 nm représentative de grosses molécules.

La résolution latérale de l'AFM dépend directement de la forme de la sonde et de ses dimensions. Nous allons donc caractériser nos sondes CNT avec des images MEB (0° et 90°). Nous pouvons observer cette résolution avec la sonde CNT n°14 que nous utiliserons pour la validation métrologique (cf. Figure 97).

Dans la visualisation à 0° de la Figure 97.a, le CNT peut être modélisé par un premier cercle sur son extrémité de rayon r d'environ 25 nm. Un second cercle est situé à environ 54 nm de son extrémité avec un diamètre d'environ 55 nm pour mesurer le rayon de courbure de la largeur total du CNT. Sachant que la courbure $= \frac{1}{r}$, on a donc, pour le petit cercle $\rho=0.08 \text{ nm}^{-1}$ et le grand $\rho= 0.04 \text{ nm}^{-1}$. Dans la visualisation à 90° (cf. Figure 97.b) le cercle à l'extrémité du CNT a un rayon de 9 nm puis, le deuxième cercle, situé à environ 37 nm possède un rayon d'environ 39 nm. Les courbures respectives du petit et grand cercle sont 0.11 nm^{-1} et 0.05 nm^{-1} . En moyenne, nos sondes CNT ont la résolution adaptée à notre attente.

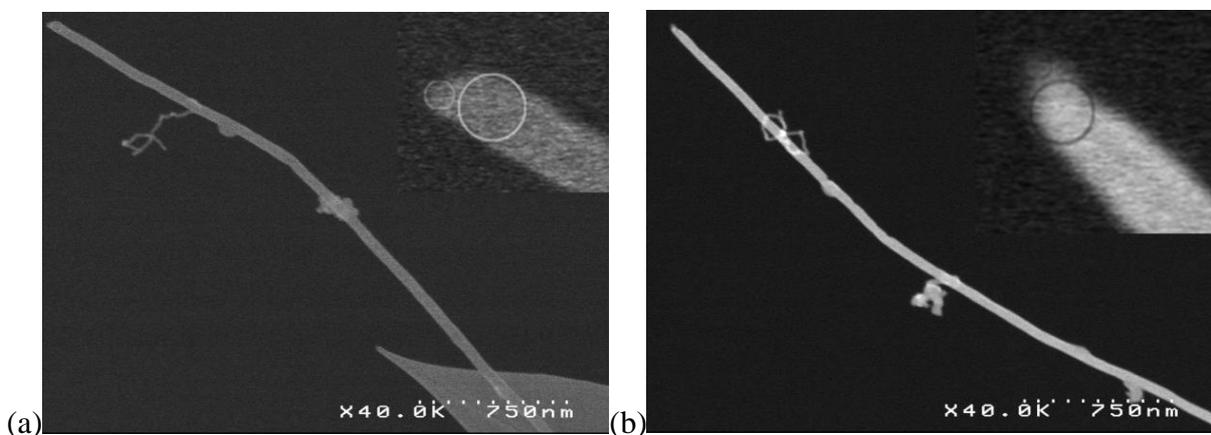


Figure 97 : Cliché MEB X40 000 avec grossissement sur l'extrémité du CNT pour visualiser les cercles en (a) pour une visualisation à 0° et en (b) pour une visualisation à 90°

Une autre méthode pour mesurer la résolution de la sonde, consiste à utiliser des échantillons spécifiques et/ou des algorithmes de déconvolution de forme de pointe [81, 184]. Pour notre étude, nous n'avons pas accès à ce type d'échantillons. De plus, les sondes CNT possèdent une certaine flexibilité qui aurait pu provoquer des erreurs de mesure (par exemple une forte interaction avec les parois du CNT ou des structures non adaptées à la dimension de celui-ci). Afin de valider cette méthode utilisée de façon traditionnelle en nanoélectronique, il est nécessaire de réaliser un travail plus approfondi à ce sujet. Nous avons trouvé satisfaisant d'utiliser la méthode par imagerie MEB pour obtenir une idée de sa résolution et contrôler son état d'usure ou sa contamination (Comme nous l'avons vu, la résolution de la pointe n'est pas une priorité dans notre étude).

d) Robustesse

La robustesse de la sonde utilisée pour les mesures doit être prise en compte pour la métrologie. Une pointe qui se modifie après chaque mesure est très coûteuse (temps de changement de pointe, calibration, positionnement sur l'échantillon, coût de la pointe). De plus, la variation de la forme de la pointe crée des artefacts de mesure qui rendent difficile le suivi d'un procédé. Pour le contrôle de procédés, les sondes doivent être stables et pérennes quels que soient les différents types de mesures réalisés. Les pointes en silicium ne peuvent donc pas être utilisées car elles se modifient au cours des mesures.

Pour quantifier la stabilité de la mesure, nous avons mené un suivi systématique, un historique des mesures sur plusieurs sondes CNT et des imageries MEB afin de les contrôler à différentes étapes.

Nous avons suivi la réponse mécanique du CNT n° 14 sur 6 séries de mesures réalisées pendant 3 jours, sur une surface de silicium fonctionnalisée par des fonctions diol (cf. Figure 98.a). Entre les mesures de la courbe n° 1 et la n° 6, la sonde a réalisé 1362 courbes d'approche et 11 images de $2 \times 2 \mu\text{m}$ sur deux surfaces différentes (oxyde de silicium et silicium fonctionnalisé). On peut observer que la réponse mécanique du CNT (sur son régime de contact intermittent) n'a pas été modifiée et possède une faible variabilité. Au niveau du saut de transition au contact permanent, qui est un paramètre très sensible, la variabilité de la mesure est plus importante. Cependant, cette variabilité est faible par rapport à celle visualisée dans la Figure 95 sur trois surfaces différentes. Les paramètres géométriques (angle et longueur) ainsi que l'état du CNT ont été contrôlés par MEB avant et après l'utilisation de la sonde. La superposition des clichés est représentée sur l'image de la Figure 98.b. Bien que le CNT ait réalisé 1759 courbes d'approche-retrait et 15 images de $2 \times 2 \mu\text{m}$, son apex n'a pas changé de façon significative. C'est un résultat qui correspond à la stabilité de la réponse mécanique.

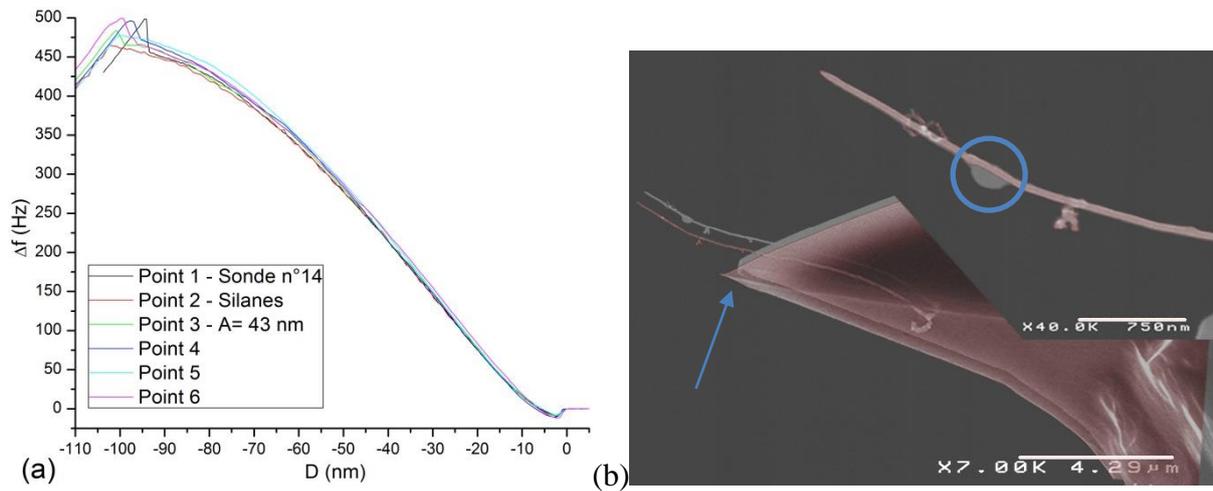


Figure 98 : (a) six courbes d'approche de la sonde CNT n°14 de décalage de fréquence en fonction du déplacement sur la surface fonctionnalisée réalisées pendant 3 jours d'utilisation et (b) superposition des clichés MEB avant (rouge transparent) et après utilisation de la sonde CNT n°14 pendant 3 jours pour un total de 1759 courbes d'approche-retrait et 15 images. Le rond et la flèche bleus soulignent les modifications de la sonde entre les deux états.

Deux modifications, éloignées de l'extrémité du CNT, sont visibles (cf. Figure 98.b) :

- Un dépôt de matière (cercle bleu) situé à plus d'un micron de l'apex. Des impuretés ont pu s'accrocher sur le CNT pendant son utilisation (stockage, transport, mesures AFM ou MEB).
- L'apex de la pointe en silicium (flèche bleue) est très abîmé, ce qui montre que le CNT a subi des forces de compression importantes sans changer de réponse mécanique.

Malgré des signes de fortes interactions avec la surface (apex de la pointe en silicium cassé et dépôt d'un amas à $1\ \mu\text{m}$ de l'apex du CNT), la réponse mécanique du CNT n'a que très peu varié, ce qui démontre son extrême robustesse.

3. Évaluations d'incertitudes

Comme décrit dans le chapitre 1, la métrologie prend en considération différents types d'incertitudes dites de type A et de type B. Nous détaillerons un exemple de procédure d'évaluation de l'incertitude de type B à la fin de ce chapitre. Une série d'expériences a été mise en place sur trois jours consécutifs afin d'évaluer et d'analyser plus finement les sources d'incertitudes et la possibilité d'utiliser ces sondes en nanométrie. Cette série d'expériences contient plusieurs sources d'incertitudes que nous allons examiner.

Différentes sources d'incertitudes ont été identifiées et organisées dans le diagramme ci-dessous (cf. Figure 99). Il nous a permis de les identifier, de les classer, mais aussi de les traiter par ordre d'importance. Nous avons négligé celles aux contributions faibles et celles qui auraient nécessité un travail trop lourd dans le cadre de cette thèse.

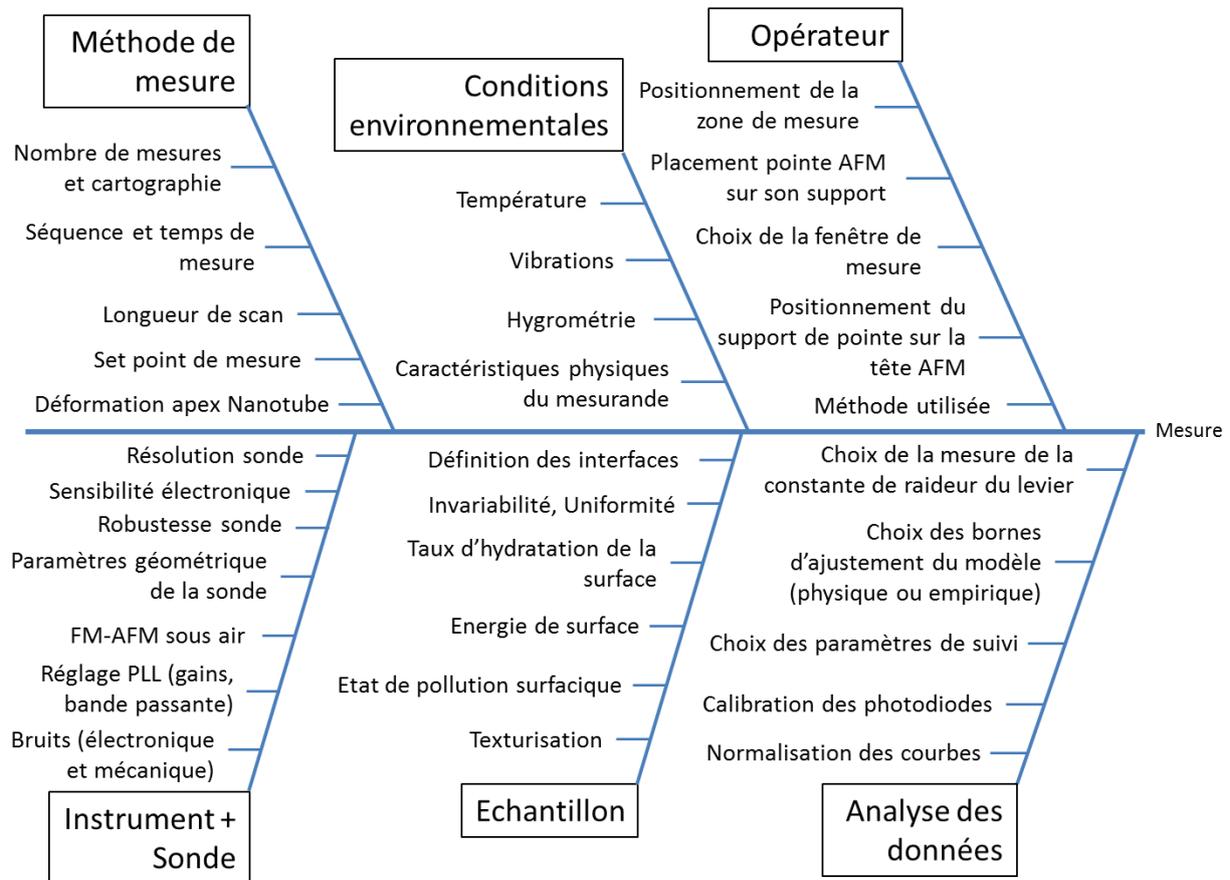


Figure 99 : Diagramme proposant différentes contributions d'incertitude de mesure

À chaque moment de l'expérience, l'opérateur peut introduire des erreurs, souvent systématiques, lorsqu'elles concernent la partie technique de la préparation de l'expérience. Par manque de temps, nous n'avons pas pu tester nos protocoles avec plusieurs opérateurs. Cependant, nous proposons une méthode la plus précise possible pour minimiser les incertitudes de mesure. Le Tableau 13 liste les sources d'erreurs, les paramètres qu'elles modifient ainsi que la réponse pour réduire l'erreur causée par l'opérateur.

Source d'incertitude	Paramètre modifié	Réponse proposée
Placement pointe AFM sur son support	Transmission d'excitation : facteur de qualité Q du levier	Placement le plus centré possible
Positionnement du laser sur le levier	Calibration de la déflexion du levier : sensibilité nm/V	Zoom optique sur l'extrémité triangulaire du levier et positionnement au milieu de la base vers le levier
Positionnement des photodiodes (faisceau laser au centre)	Linéarité des photodiodes	Prise en charge automatique par le logiciel
Respect du temps de thermalisation (≈ 30 min)	Longueur du levier : sensibilité nm/V	Mise en place de la sonde avant l'expérience
Expérience non contrôlée	Sonde ou échantillon abîmé, paramètres non relevés, calibre mal adapté, etc.	Suivi du protocole rédigé le plus soigneusement possible.

Tableau 13: Erreurs possibles de l'opérateur et leurs solutions ou leurs minimisations proposées

La contribution de l'incertitude provenant des conditions environnementales est aléatoire. Pour minimiser les incertitudes liées à ces conditions, les mesures sont réalisées dans une boîte à gants sous flux d'azote déshydraté et filtré, avec une régulation de température. On place l'échantillon dans la boîte à gants et celle-ci n'est plus ouverte pendant les mesures afin de limiter des variations de l'état de surface (changement d'hydratation de la surface de l'échantillon ou réactivité des surfaces fonctionnalisées avec l'oxygène). Les variations d'hygrométrie et de taux d'oxygène obtenues dans la boîte à gants sont de l'ordre de quelques ppm.

La température a une influence très importante, elle modifie les résultats de manière indirecte. Nous avons comme exemple, la variation des constantes élastiques du levier sous le chauffage du laser qui affecte la calibration. Selon une étude de Benoit Poyet [185], les différentes sources d'incertitude, les problèmes thermiques de l'AFM et les changements de température de la salle de manipulation agissent sur la mesure de topographie. Cela entraîne une dilatation de la chaîne métrologique qui est perçue comme des variations artificielles de la surface. Pendant les trois jours de mesure, la variation de température de la boîte à gants était de $24,5 \pm 0,25$ °C. Cependant, le capteur est sur la platine, nous n'avons donc pas mesuré les variations de la température autour de la sonde.

Les vibrations sont minimisées car elles sont compensées par un système antivibratoire piézo-électrique (isolation dynamique) et une dalle antivibratoire, en béton, séparée des fondations du bâtiment (isolation statique). Les pompes de circulation et de filtrage de l'azote ont été coupées pendant chaque enregistrement de mesures.

La contribution de la méthode de mesure peut être simplifiée selon la méthode employée. Nous en avons donc établi une avec le maximum de paramètres contrôlés ou fixés afin de minimiser les sources d'erreur. Les autres sources d'incertitudes, qu'elles soient de type A ou de type B, sont regroupées dans la Figure 100 qui rassemble les incertitudes à évaluer.

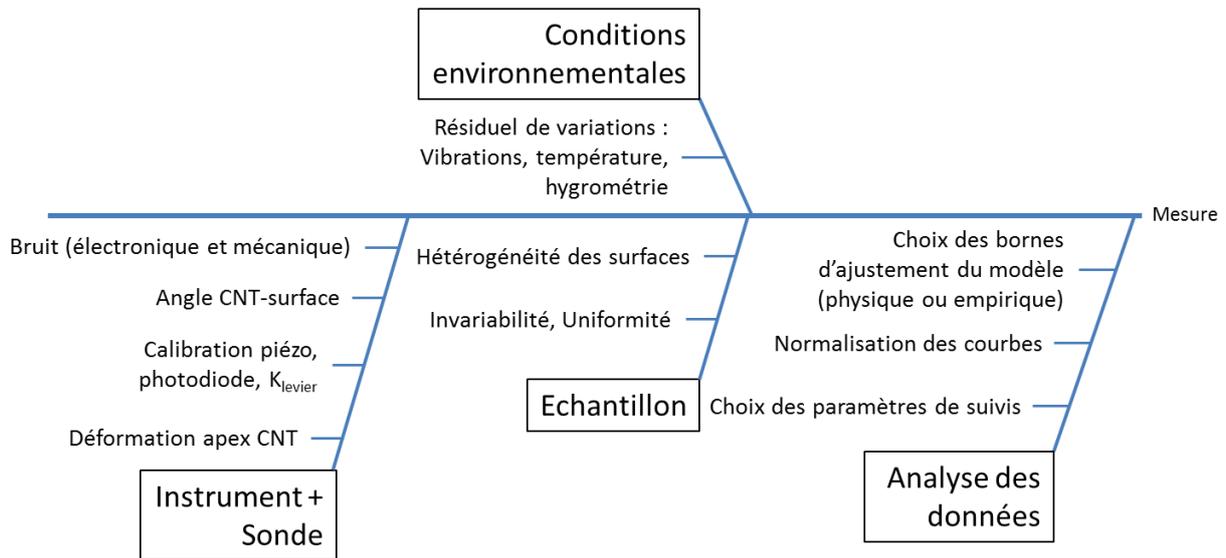


Figure 100 : Diagramme proposant différentes contributions prises en compte pour le calcul d'incertitude

4. Choix de la méthode de mesure et de la quantification d'incertitudes

Une sonde CNT peut être utilisée par différents utilisateurs AFM expérimentés ou non. Cependant, si celle-ci est utilisée sans prendre en compte certains aspects qui vont être détaillés, elle peut être dégradée, ou abîmer la surface étudiée et les résultats peuvent être faussés. La mesure peut être instable, ou ne pas être dans le régime adapté à nos besoins.

Afin d'avoir des mesures non invasives et stables dans un régime adapté, il est important de prendre en compte certains aspects, tels que : le positionnement de la sonde sur la surface, son interaction et les paramètres d'imagerie utilisés. Nous allons, dans cette partie et de façon expérimentale, illustrer quelques un de ces effets. La prise en compte de ces contraintes aboutira au choix de la meilleure méthode de mesure, que nous appliquerons pour obtenir l'analyse des résultats détaillée par la suite.

a) Conséquence du positionnement

Pour quantifier la fidélité de la mesure, le positionnement de la sonde CNT sur la zone de mesure est important. C'est aussi valable dans le cas d'une surface homogène : nous pouvons rencontrer des défauts ou impuretés sur celle-ci. Afin d'être toujours positionné dans

la même zone, nous avons décidé de faire un marquage au FIB (Focus ion beam : faisceau d'ions focalisés) sur les surfaces étudiées. Les échantillons utilisés ont une dimension de 1×1 cm avec un substrat en silicium avec son oxyde natif (utilisé en microélectronique) qui est non contaminé. Le marquage au FIB est constitué par un motif représenté dans la Figure 101 qui permet de guider progressivement le positionnement des grandes dimensions (en phase d'approche) vers les plus petites.

Les grandes branches du motif de positionnement sont facilement visualisables avec la caméra de l'AFM lors de la phase d'approche. La grande qualité de déplacement de la platine du support d'échantillon de l'AFM [186] et sa caméra haute résolution permettent de se positionner au pixel près sur le motif. Ainsi on se positionne en haut à gauche du FOV (Field Of View) de la caméra en faisant disparaître les deux traits les plus fins du motif. Ceci nous a permis de diminuer les variations causées par les positionnements sur l'échantillon en silice. La fluctuation du placement de l'échantillon occasionnée par la variabilité de déplacement de la platine est de $\pm 3\mu\text{m}$.

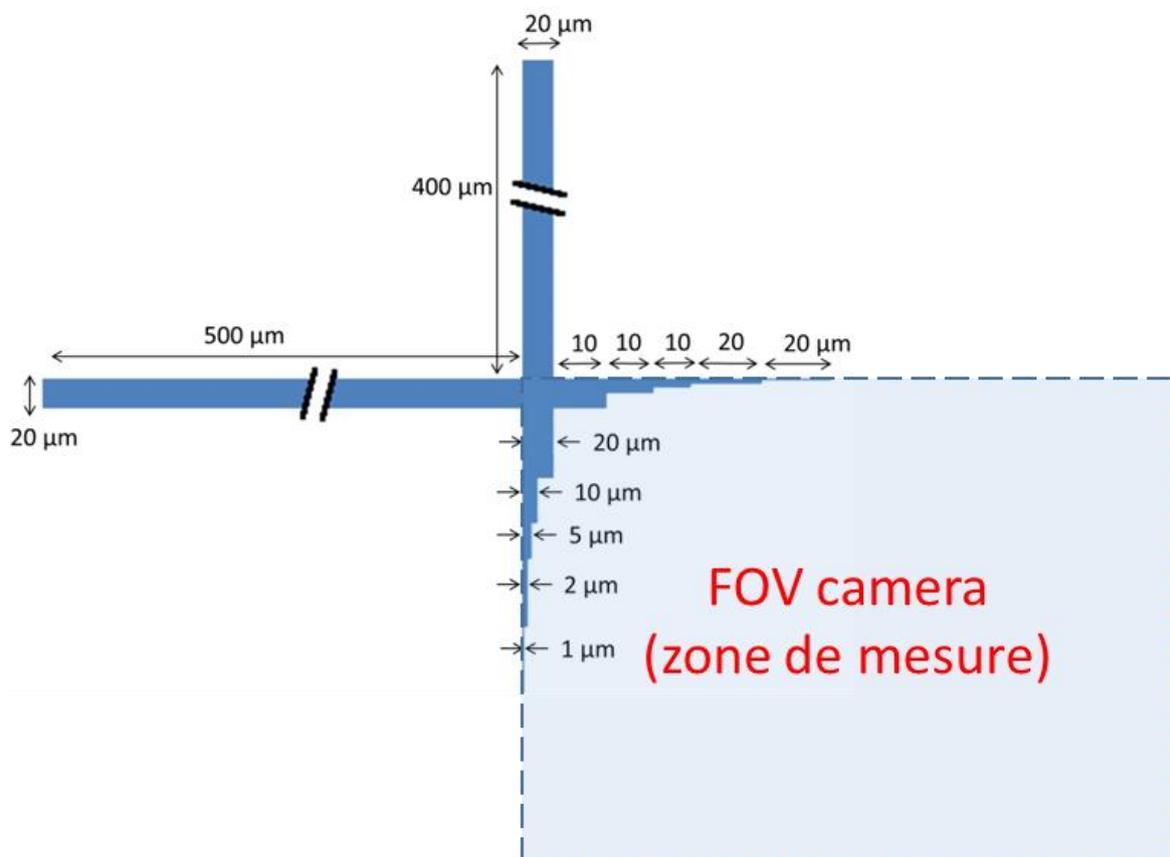


Figure 101 : Repère de positionnement de l'échantillon gravé au FIB pour assurer des scans AFM dans une même zone de l'échantillon. Ce motif a été réalisé avec les conditions FIB suivantes: Courant=6.7 nA, profondeur = 0.01 μm , tension=30 keV, densité de charge=66.68 pC/m².

b) Incidence des mesures répétitives des courbes d'approche-retrait sur la surface

Dans cette section, nous allons aborder l'incidence de la modification de la surface par le CNT dans les mesures. Selon le point de fonctionnement choisi d'une courbe d'approche-retrait, le CNT peut exercer de fortes pressions sur la surface jusqu'à la modifier. Nous avons donc étudié l'impact des conditions de mesures utilisées sur des surfaces (silice, surface fonctionnalisée et graphite). Des contrôles de modification de la surface ont été faits en comparant des images AFM (à des consignes de fréquence identiques $\Delta f = 0$ Hz) avant et après avoir réalisé des courbes d'approche-retrait.

Nous avons défini dans le chapitre 2, différents domaines (contact intermittent en régime attractive et répulsif dominant, et contact permanent) qui permettent la description des interactions avec la surface sur une longueur de plus en plus longue du CNT.

Pendant nos tests, nous avons constaté que la contribution majeure était l'approche de la sonde CNT sur la surface jusqu'au domaine d'interaction correspondant au contact permanent lors de la réalisation des courbes d'approche-retrait. Nous avons constaté plusieurs modifications de surfaces dans les images de topographie liées à ce régime de contact permanent. La

Figure 102 montre deux exemples de ce type de modification, pour une surface fonctionnalisée et une en silicium avec son oxyde natif.

Si nous limitons les courbes d'approche-retrait au régime intermittent, fortement attractif, les mesures ne modifient pas la surface mais sont instables.

Des tests incluant le régime intermittent répulsif dominant ont donc été réalisés. Dans ce régime nous n'avons pas observé de changement de la surface. Ces résultats indiquent que le régime de contact permanent est à éviter pour les mesures répétitives.

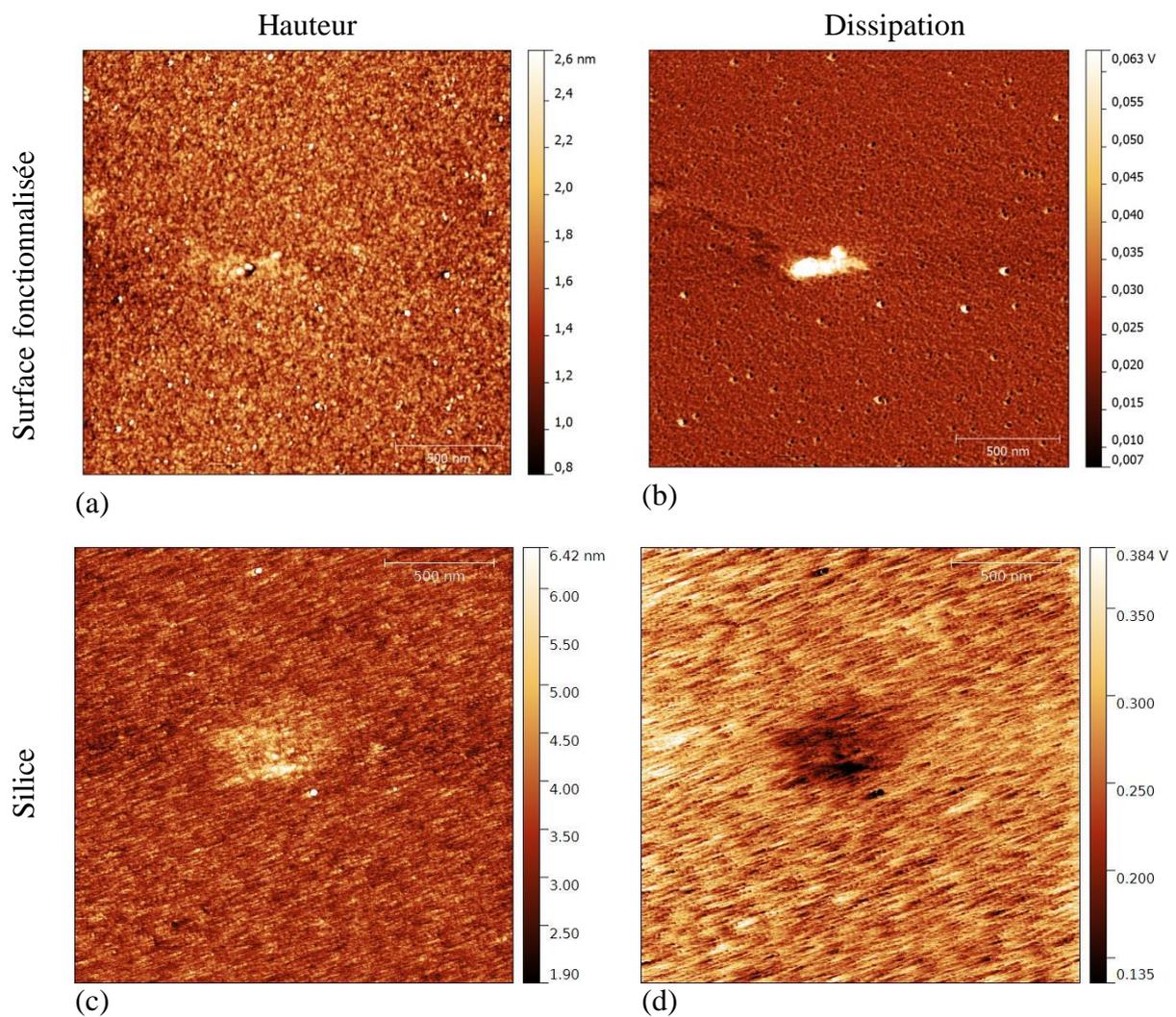


Figure 102 : Modification des surfaces provoquées par les courbes d’approche-retrait exécutées au centre des images. Image de hauteur (a) et de dissipation associée (b) d’une surface fonctionnalisée (sonde CNT n° 21, amplitude d’oscillation de 21 nm) et image de hauteur (c) de dissipation associée (d) sur une surface de silice (sonde CNT n° 9, amplitude d’oscillation de 43 nm). La consigne de mesure est à $\Delta f = 0$ Hz dans les deux cas.

c) Conséquence de la condition d'imagerie sur la mesure

Le choix de la consigne d’imagerie va déterminer le type d’interaction entre le CNT et la surface. Une étude de différentes conditions de cette consigne et leurs impacts sur la mesure ont été effectuée avec la sonde CNT n°13 sur une surface modèle (graphite) représentée Figure 103.

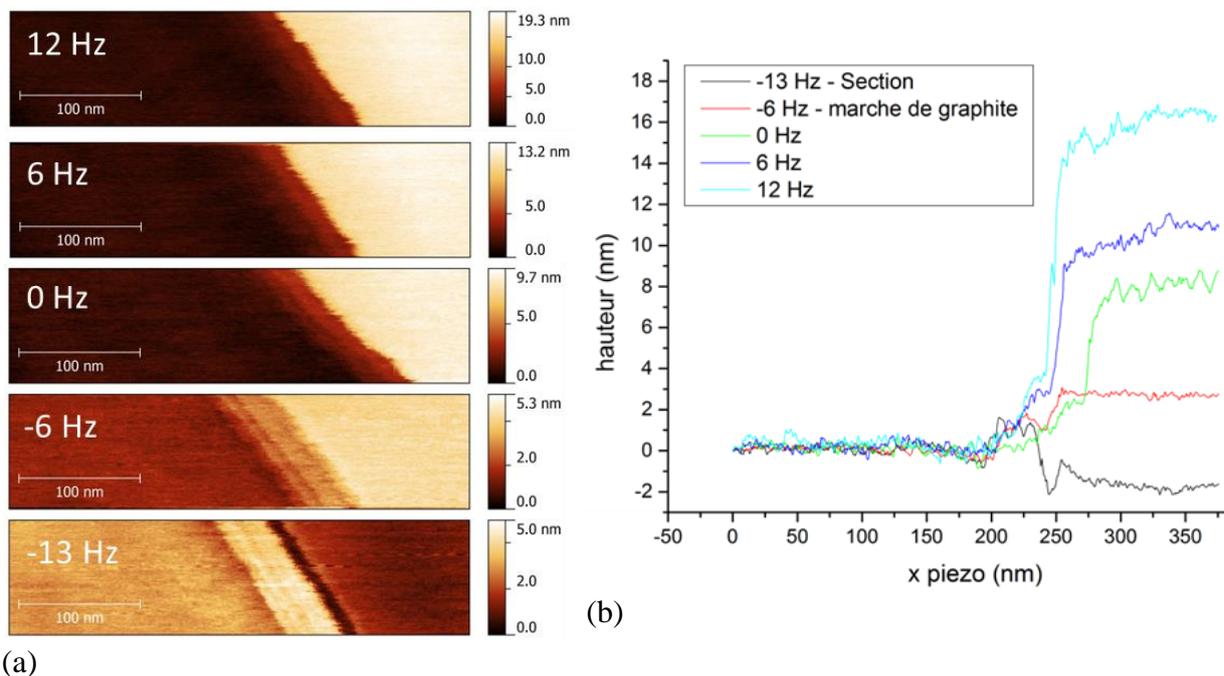


Figure 103 : Images de hauteur d'une marche de graphite avec différents « set-points » (a) et les profils correspondants en (b) enregistrés avec la sonde CNT n°13 de la première méthode de soudure, avec une amplitude d'oscillation de 56 nm. La hauteur de la marche la plus grande varie entre 16 nm ($\Delta f = +12$ Hz) et -2nm ($\Delta f = -13$ Hz)

La Figure 103.a présente les images de hauteur de marches sur graphite pour différentes consignes avec les profils correspondants (cf. Figure 103.b). Sa hauteur (entre -2 nm et +16 nm) dépend fortement de la valeur de consigne utilisée : plus le set-point augmente, plus elle est importante. Les bords des marches semblent mieux définis en régime attractif dominant (cf. Figure 103.b condition de $\Delta f = -13$ Hz). Cet effet est probablement associé à une interaction particulière du CNT sur l'arête de la marche. En effet, les liaisons pendantes des bords de marche leur confèrent des propriétés particulières, comme représenté dans la Figure 104.

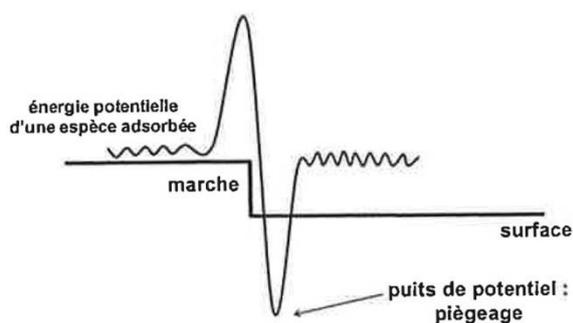


Figure 104 : Représentation schématique de l'énergie potentielle de surface au niveau d'une marche (image extraite du cours de master de Bruno DOMENICHINI [187])

Il est possible que les conditions d'interactions varient sur la marche par rapport à celles du plan, et entraîne une variation de hauteur liée au changement de réponse mécanique et à la topographie, comme dans le cas de l'imagerie avec un MWCNT de la référence [158]. Lors de cette expérience, nous n'avons pas enregistré de courbe d'approche-retrait sur les marches, nous ne pouvons pas affirmer l'origine de ces différentes hauteurs. La mesure de hauteur peut être fortement influencée par le choix de la consigne de fréquence correspondant au régime d'interaction attractif dominant ou répulsif dominant.

Pour réaliser une mesure stable d'un point de vue métrologique, il faut faire un compromis entre une valeur d'une consigne d'imagerie négative (souvent instable, où le CNT perd la surface) et une valeur positive forte (pour laquelle le CNT entre en contact sur une grande surface d'interaction avec la surface, ce qui diminue la résolution de l'image). L'équilibre entre les régimes attractifs et répulsifs dépend des caractéristiques de chaque CNT. C'est pour cette raison que nous avons choisi comme consigne d'imagerie avec un décalage de fréquence de 0 Hz (cf. chapitre 2), le point d'équilibre entre ces deux régimes [176] pour permettre une comparaison entre plusieurs nanotubes.

d) Méthode de mesure avec des sondes MWCNT : le bon compromis pour nos besoins

Pour quantifier l'incertitude de type A qui prend en compte de nombreuses sources (cf. « Évaluations d'incertitudes »), nous allons réaliser des mesures répétées avec la sonde CNT n°14 sur deux échantillons : un en silicium/oxyde natif et un en silicium/silane.

Deux types de mesures ont été réalisés : une de répétabilité avec des courbes d'approche-retrait en un point appelé « A » de la Figure 105.a et une autre mesure de cartographie de courbes d'approche-retrait de 10×10 sur une zone appelée « B ». Ces endroits ont été repérés à l'aide du motif d'alignement (cf. Figure 101) pour la silice. Pour la surface fonctionnalisée, nous avons utilisé un défaut au bord de l'échantillon, indiqué par la croix rouge sur la Figure 105.b. Une fois cette croix positionnée, un déplacement de la platine est réalisé de manière systématique et identique à chaque nouvelle mesure afin de rester dans la même zone de l'échantillon, avec une approximation de positionnement de $3 \mu\text{m}$ de l'incertitude de déplacement de la platine.

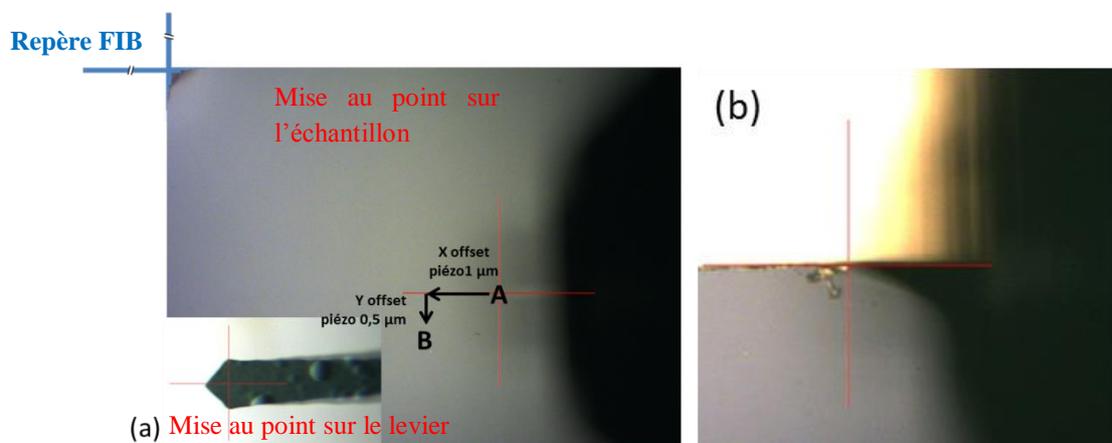


Figure 105 : (a) Schéma de positionnement de la zone A et B pour les mesures sur la surface de silice par rapport au repère FIB et de la croix rouge de l'AFM alignée sur le levier (en bas à gauche). (b) positionnement du levier par rapport à la croix rouge de l'AFM sur un défaut du bord de la surface fonctionnalisée.

La méthode de mesure schématisée Figure 106 a été utilisée pour acquérir les données de la partie « Application de la méthode sur une surface fonctionnalisée et une de référence ».

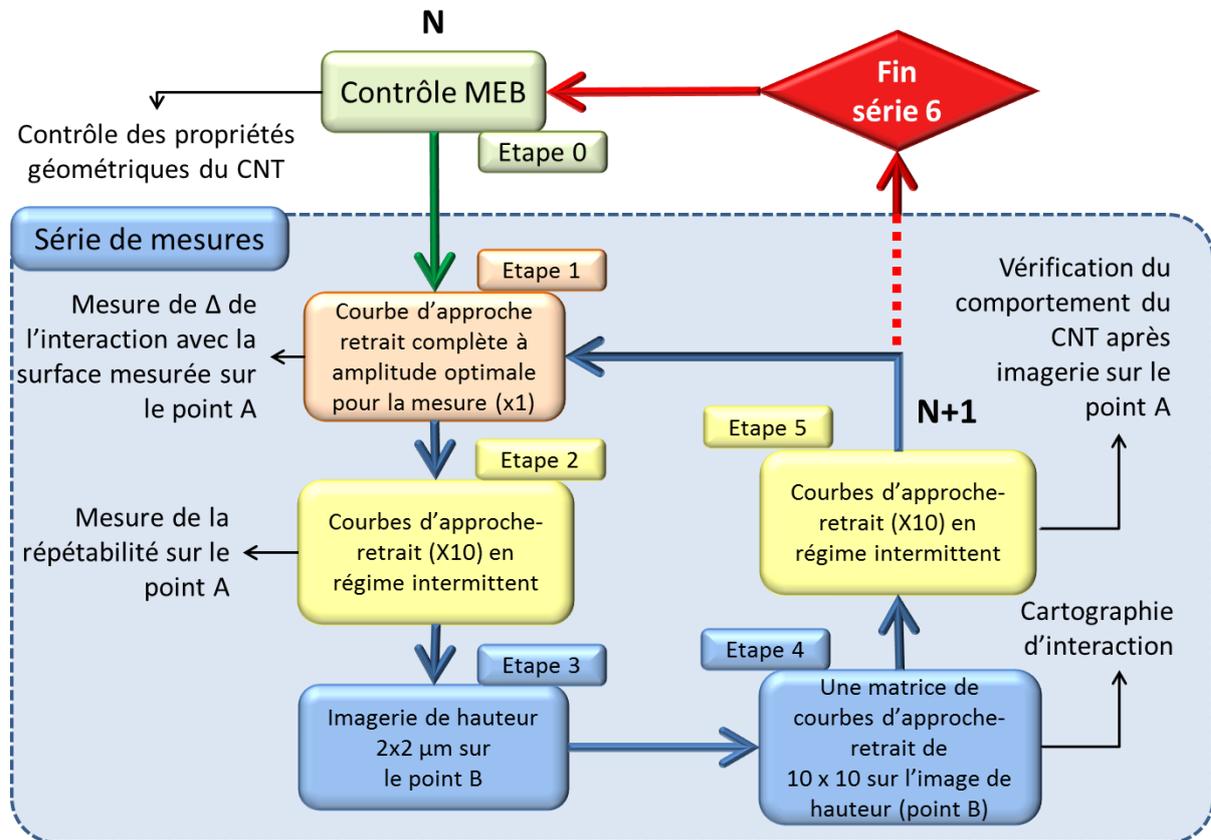


Figure 106 : Diagramme de la nouvelle méthode de mesure pour la sonde CNT n°14 sur silice et surface fonctionnalisée.

Méthode de mesure pour les sondes CNT :

- Etape 0 : dans un premier temps, un contrôle MEB est utilisé pour vérifier les propriétés géométriques de la sonde CNT.

Les échantillons sont positionnés à l'aide du motif d'alignement (silice) ou du défaut en bord d'échantillon (surface fonctionnalisée).

- Etape 1 : la longueur normalisée nécessaire pour décoller le CNT « Δ » est mesurée par une courbe d'approche-retrait complète, au point A. Nous appelons courbe « complète » une courbe ayant un déplacement vertical suffisant pour inclure la transition du régime de contact intermittent jusqu'au contact permanent. Cela nous permet d'utiliser notre modèle de déformation mécanique (cf. chapitre 2).
- Etape 2 : une répétabilité de dix courbes d'approche-retrait est réalisée en régime intermittent en A (cf. Figure 105.a).

- Etape 3 : pour l'imagerie de hauteur ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) sur la zone B, on déplace l'échantillon ($x=1\ \mu\text{m}$, $Y=0,5\ \mu\text{m}$ pour la silice et $x=1\ \mu\text{m}$ et $y=0\ \mu\text{m}$ pour la surface fonctionnalisée). Les offsets utilisés en x et en y ont un double objectif :
 - Vérifier l'absence de modifications de la surface par les courbes d'approche-retrait en régime de contact intermittent.
 - Décaler la zone d'imagerie des courbes d'approche-retrait pour obtenir le plus de surface non impactée en une seule mesure.
- Etape 4 : une cartographie de courbes d'approche-retrait est réalisée sur la même zone de scan.
- Etape 5 : on revient au point A et une seconde série de répétabilité est effectuée. Cette deuxième répétabilité permet de voir si l'imagerie a modifié les propriétés mécaniques du CNT.

Cette méthode de mesure est effectuée pour chaque échantillon en six séries de mesure sur trois jours. À la fin des expérimentations, un contrôle MEB est réalisé une deuxième fois afin de vérifier si la sonde CNT a été modifiée et ainsi permettre une quantification de ces éventuelles variations.

5. Application de la méthode sur une surface fonctionnalisée et une de référence

Cette méthode a été utilisée sur une surface de référence (silicium avec oxyde natif de qualité micro-électronique) qui a été manipulée plusieurs fois avec des gants sous atmosphère non contrôlée et sur une autre avec une fonctionnalisation chimique. La surface fonctionnalisée a été réalisée dans la salle blanche du Département Technologique pour la Biologie et la Santé (DTBS) avec une méthode de dépôt spécifique et innovante qui ne sera pas décrite dans le manuscrit. Parmi les différentes possibilités, nous avons sélectionné ce type de procédés de fonctionnalisation pour son épaisseur qui correspond à celle d'une monocouche. Après la synthèse en salle blanche, la surface est conditionnée sous argon, puis doublement emballée afin de la protéger de toute contamination extérieure. Le conditionnement est ensuite ouvert directement dans la boîte à gants de l'AFM afin de limiter le contact avec une atmosphère non contrôlée et/ou polluée et de limiter toute modification de l'état de surface. Cette surface n'a donc pas subi de marquage comme sur l'oxyde de silicium.

La sonde CNT n°14 a été mise en place sur son porte-pointe puis sur la tête ICON de l'AFM et n'a pas été modifiée pendant toute la session de mesure, comme pour le réglage des photodiodes (la durée de thermalisation du levier a été prise en compte pour ces réglages). Les erreurs de placement de la sonde sur son porte-pointe, et celles du positionnement du laser sur la face arrière du levier, ont ainsi été limitées.

Pendant les 3 jours de mesures, les séries ont été faites sur chacune des deux surfaces en les alternant. Les deux échantillons ont été placés sur le même support l'un à côté de l'autre. Ainsi, pour chaque changement d'échantillon, la sonde est relevée et positionnée sur l'autre échantillon sans changer les conditions d'acquisition.

Pour chaque échantillon, la première série a été réalisée le premier jour, les trois suivantes le second jour et les deux dernières le troisième jour. Ainsi, 242 courbes d'approche-retrait et une image ont été collectées pour chaque série, ce qui totalise 1452 courbes d'approche-retrait et 12 images pour les mesures sur les deux surfaces.

Dans un premier temps nous allons analyser les images de hauteur réalisées sur ces deux surfaces.

a) Variabilité de la mesure en mode image (étape 3)

Tous les scans AFM de hauteur ont été réalisés dans les mêmes conditions pour fixer le maximum de paramètres qui limite les variabilités de la mesure, d'une zone à une autre. Les seules variabilités qui peuvent être enregistrées sont celles du changement de zone de la surface et de la modification de l'apex du CNT au cours des mesures. Les images de hauteur réalisées sur silice et sur la surface fonctionnalisée sont présentées dans les Figure 107 et Figure 108. Les images ont toutes eu le même traitement avec le logiciel Gwyddion :

- Application des masques (sélection des zones d'intérêts)
- Elimination des artefacts de mesure par correction de Laplace
- Correction ligne à ligne par la médiane (voir le guide d'utilisation Gwyddion p.50)
- Correction de plan (voir le guide d'utilisation Gwyddion p.51)
- Correction de marque horizontale (voir le guide d'utilisation Gwyddion p.48)
- Remise à zéro du plan moyen
- Limite de la plage de visualisation des données
(0 à 7 nm - silice et 0 à 3 nm - surface fonctionnalisée)
- Enregistrement avec une interpolation BSpline

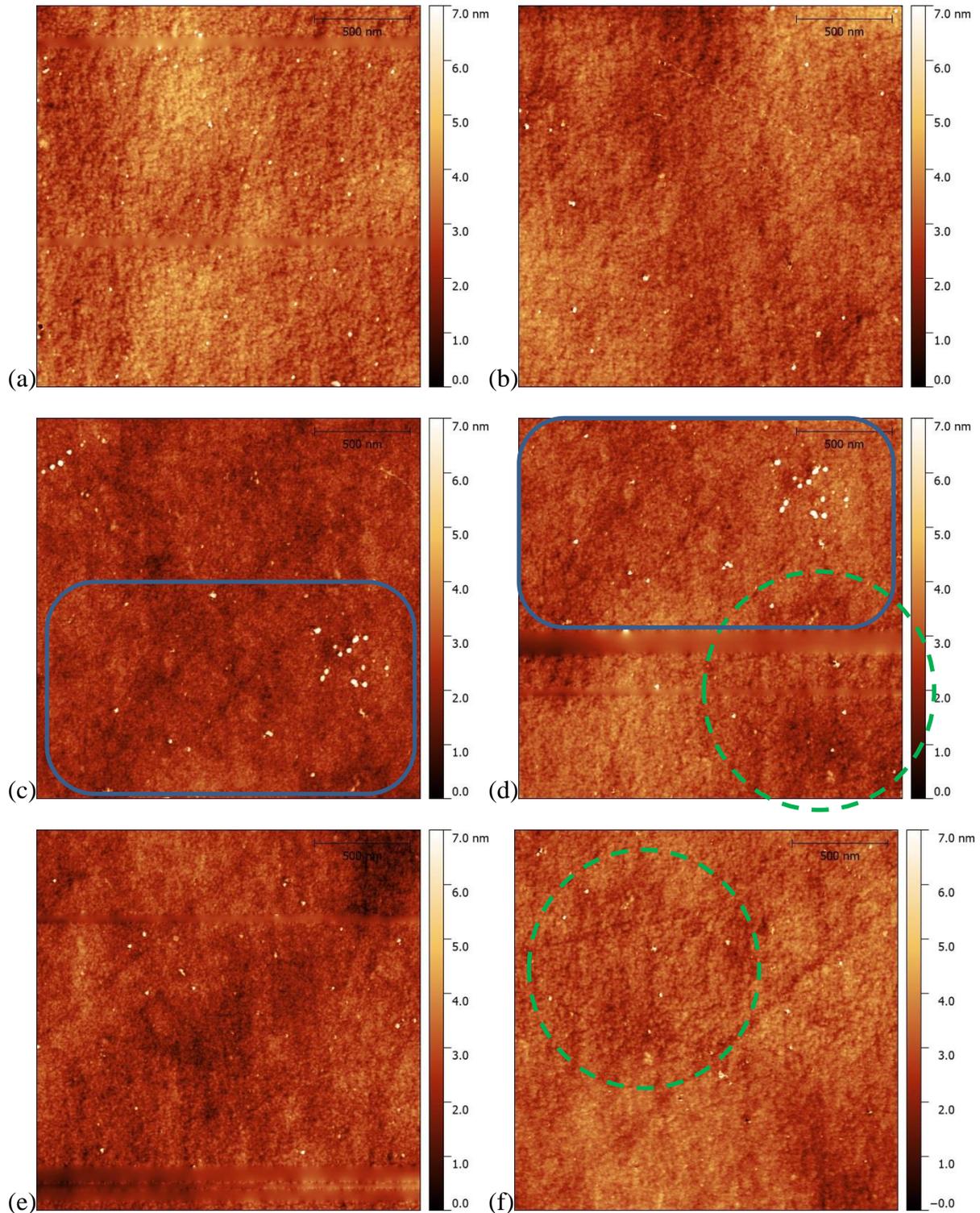


Figure 107 : Images de hauteur des six séries de mesures sur silicium oxyde natif avec la sonde CNT n°14 à une amplitude d'oscillation de 43 nm pour la série n°1 (a), série n°2 (b), série n°3 (c), série n°4 (d), série n°5 (e) et série n°6 (f). Les rectangles bleus soulignent un regroupement des défauts commun aux images (c) et (d) et les ovales en pointillés verts entre les images (d) et (f). L'amplitude de l'échelle verticale commune à toutes les images est de 7 nm. La barre d'échelle est de 500 nm.

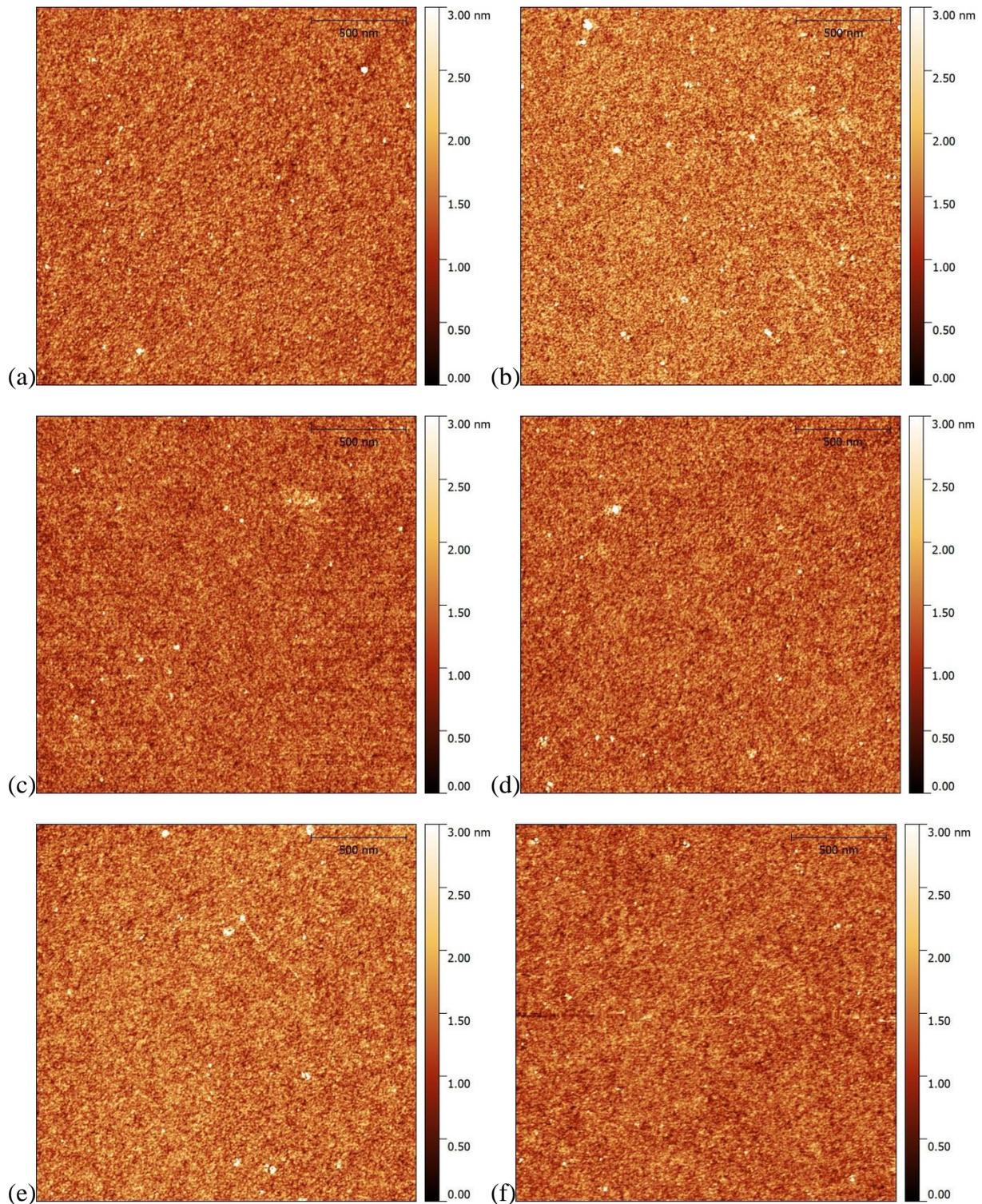


Figure 108 : Images de hauteur des six séries de mesures sur la surface fonctionnalisée avec la sonde CNT n°14 à une amplitude d'oscillation de 43 nm pour la série n°1 (a), série n°2 (b), série n°3 (c), série n°4 (d), série n°5 (e) et série n°6 (f). L'échelle verticale commune à toutes les images est de 3 nm. La barre d'échelle est de 500 nm.

Il n'y a pas de marque de modification sur les images des surfaces (cf. Figure 107 et Figure 108) : les deux surfaces n'ont pas été modifiées, ni par les courbes d'approche-retrait, ni par le scan de la sonde CNT. Cela valide l'utilisation des courbes d'approche-retrait pour la métrologie car les mesures sont non intrusives.

La croix de positionnement réalisée au FIB sur l'échantillon de silice a relativement bien fonctionné sur la Figure 107.c, d et f car les images présentent des défauts identiques (entourés par des rectangles et ovales). Les recouvrements de surface nous ont permis de valider que la surface n'a pas été modifiée par la mesure réalisée (pas d'effet balayage par le CNT sur la surface dû à une consigne trop forte).

On peut remarquer des défauts sous forme de lignes diagonales sur les images de silice de la série n°1, 4 et 5 (cf. Figure 107.a, d et e). Ils sont probablement causés par des pollutions particulières déposées sur la silice lors du marquage au FIB, à des différentes expositions à une atmosphère non-contrôlée (atmosphère de la pièce), ou à plusieurs manipulations avec des gants en latex. Le CNT a décroché pendant l'acquisition de l'image à cause des défauts qui modifient l'interaction et explique les marques sur les images et les masques appliquées lors de leur traitement.

La surface fonctionnalisée semble plus homogène (échelle verticale de 3 nm au lieu de 7 nm pour la silice) et possède moins d'agrégats ou défauts, grâce au conditionnement sous argon et à la protection par un double emballage de cet échantillon avant qu'il soit imagé par AFM.

Pour quantifier les variations sur les images de hauteur, nous avons choisi d'utiliser différents outils statistiques (disponibles dans le logiciel Gwyddion) plus particulièrement pour les deux paramètres suivants : la moyenne quadratique R_q et la PSD.

La moyenne quadratique R_q est une mesure statistique à une dimension définie par [188]: $R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2}$

où $r_i = z_i - \bar{z}$. Les z_i sont les hauteurs de chaque point du profil et \bar{z} est leur valeur moyenne.

L'évolution de la rugosité R_q de chaque image des six séries de mesures des deux surfaces a été tracée dans le graphique de la Figure 109. Les incertitudes représentées sont celles calculées par Gwyddion pour chaque extraction du paramètre R_q à partir de l'image AFM.

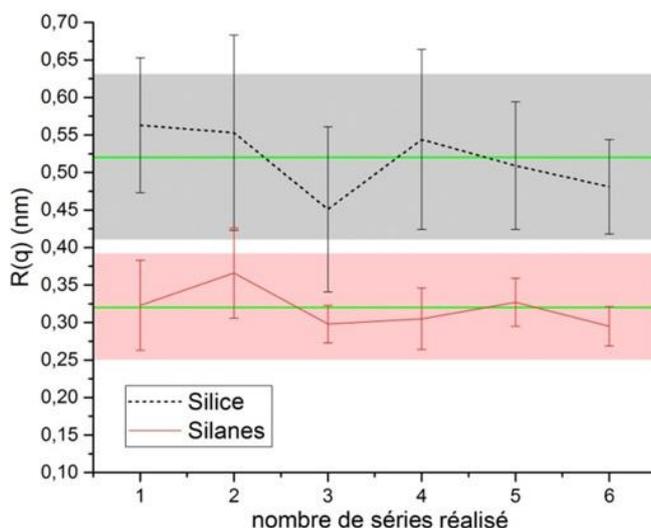


Figure 109 : Récapitulatif de la rugosité $R(q)$ des six séries de mesure sur les deux surfaces : silice (en pointillé noir) et surface fonctionnalisée (en rouge). Les bandeaux gris (en haut) et rose (en bas) représentent l'écart type des six valeurs $R(q)$ avec un intervalle de confiance de 95%. Les lignes vertes horizontales représentent la moyenne des valeurs pour chacune des surfaces.

La rugosité de la surface de silice est supérieure à celle fonctionnalisée, d'un facteur d'environ 1,6 fois. Malgré l'alignement avec la croix sur silicium, chaque nouvelle mesure varie. Le positionnement à $\pm 2 \mu\text{m}$ de la croix, ne permet pas de s'affranchir d'une variabilité aléatoire de l'uniformité de la surface de l'échantillon, ce qui fait varier la rugosité R_q . Il est toutefois possible de définir un intervalle de confiance commun à toutes les séries de mesures :

$$0,41 \text{ nm} \leq R_q \text{ silice} \leq 0,63 \text{ nm}$$

$$0,25 \text{ nm} \leq R_q \text{ surface fonctionnalisée} \leq 0,39 \text{ nm}$$

La différence de valeur de rugosité entre la silice et la surface fonctionnalisée ainsi que leurs variations se retrouvent sur les distributions de hauteur de la Figure 110.

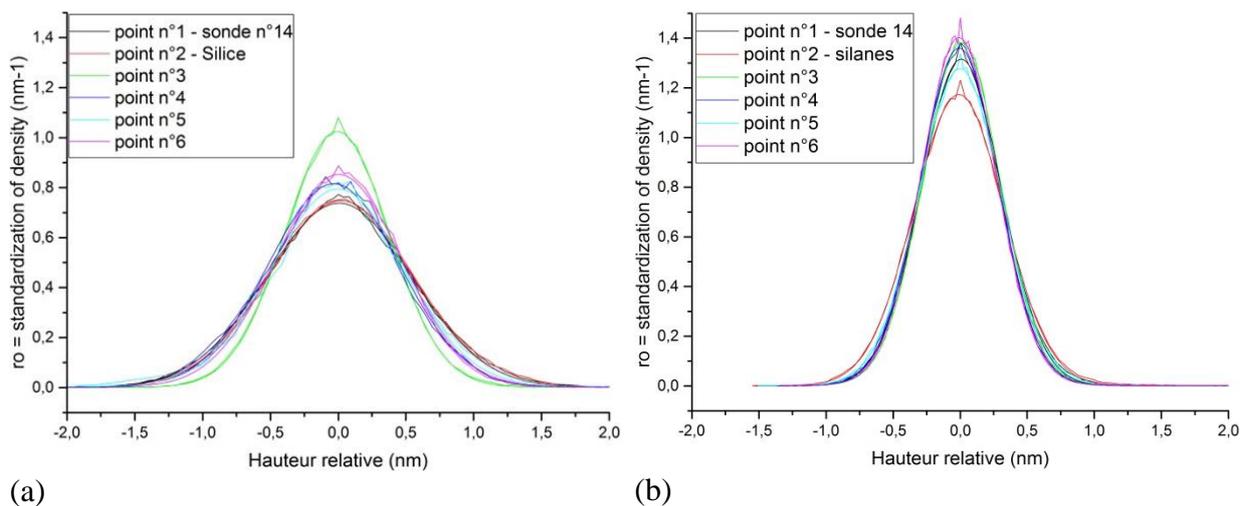


Figure 110 : Comparaison des histogrammes de hauteur de la surface de silice **(a)** et la surface fonctionnalisée **(b)** sur les six séries de mesures réalisées avec la sonde CNT n° 14.

Au chapitre 3, nous avons vu que la densité spectrale de puissance permet de réaliser une analyse de la surface pour toutes les fréquences spatiales de l'image. Le caractère isotrope des surfaces a été validé par la comparaison des PSD unidimensionnelles selon x et y . Nous avons décidé de n'utiliser que la PSD_x selon l'axe horizontal pour analyser les mesures des deux surfaces. La Figure 111 compare les densités spectrales de puissance des deux surfaces. Ces courbes permettent de différencier la surface de silice de celle fonctionnalisée, elles n'ont pas le même poids de contribution à hautes et basses fréquences (en dessous de $2 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ et au-dessus de $3 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$). Pour les hautes fréquences (entre 1 et $7 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$), les pentes sont légèrement différentes. Ces caractéristiques sont assez répétables entre les six séries de mesures.

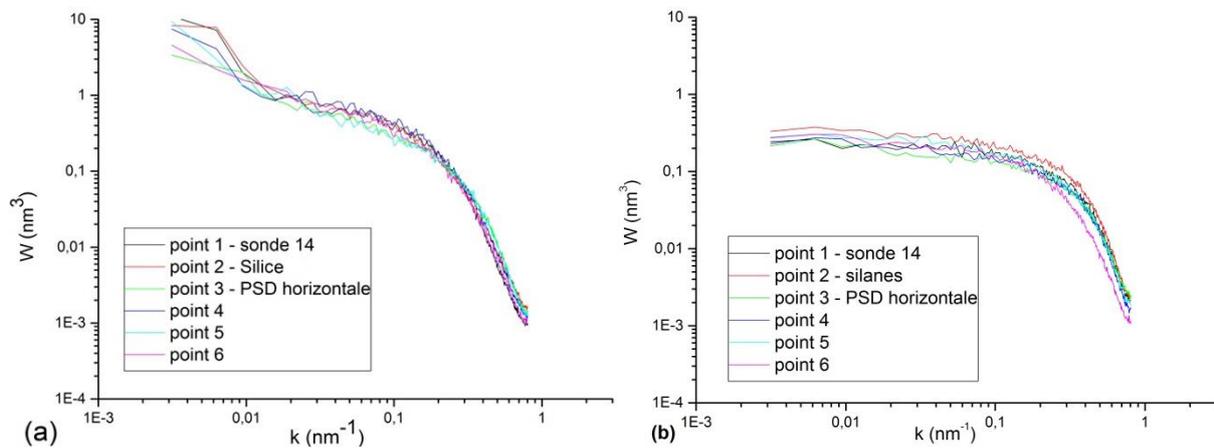


Figure 111 : Comparaison des PSD unidimensionnelles horizontales des images de hauteur des surfaces en **(a)** de silice et en **(b)** de la surface fonctionnalisée sur les six séries de mesures (sonde CNT n°14, amplitude d'oscillation 43 nm).

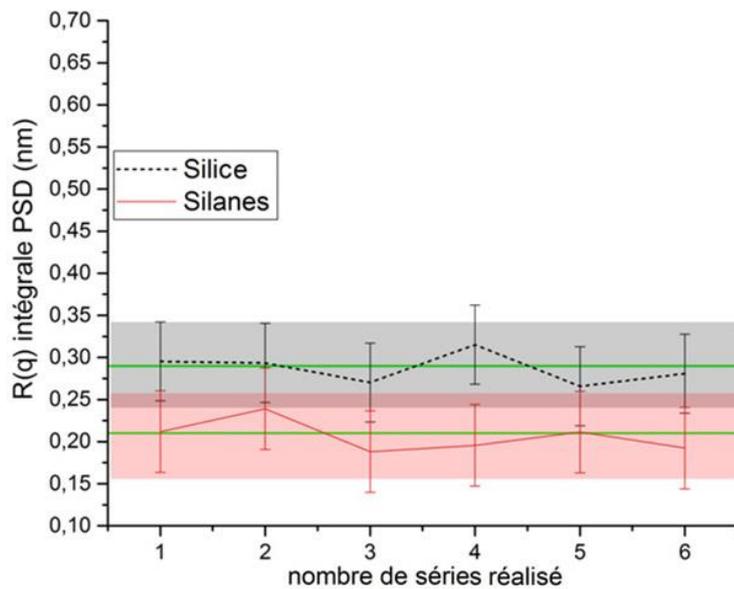
L'intérêt de l'analyse avec la PSD est la possibilité de faire une analyse en fonction des fréquences choisies et de calculer la valeur de $R_{q(PSD)}$ la plus pertinente possible. On peut par exemple, supprimer la contribution des défauts présents sur la surface afin d'obtenir sa rugosité intrinsèque. Dans notre cas, nous supprimons les contributions de la sonde (hautes fréquences) et de la forme de la surface (basses fréquences surtout sur la silice) dans les PSD unidimensionnelle (généralisé avec Gwyddion [167] dans la zone fréquentielle comprise entre 0,02 et 0,4 nm^{-1} pour les deux surfaces). L'intégration des PSD qui en résulte a ensuite été tracée avec le logiciel Origin pour calculer la $R_{q(PSD)}$.

Les résultats sont présentés sur la Figure 112.a. Les incertitudes sont calculées en fonction de l'écart type des six séries de mesure des deux surfaces pour un intervalle de confiance de 95%. La rugosité intrinsèque de l'échantillon en silice et de la surface fonctionnalisée est légèrement différente. Même si les valeurs varient au cours des séries de mesure, on peut à nouveau définir un intervalle de confiance commun :

$$0,24 \leq R_{qPSD} \text{ silice} \leq 0,34 \text{ nm}$$

$$0,16 \leq R_{qPSD} \text{ surface fonctionnalisée} \leq 0,26 \text{ nm}$$

Les valeurs de rugosité des PSD obtenues à partir d'un domaine fréquentiel délimité (cf. Figure 112.a) sont inférieures à celles calculées avec la moyenne quadratique R_q (cf. Figure 109). Un tableau comparatif des rugosités sur les deux surfaces avec R_q et $R_{q(PSD)}$ est présenté dans la Figure 112.b. Il montre une limite de la rugosité quadratique qui intègre toutes les fréquences et inclut les contributions de la forme de la sonde et des défauts de l'échantillon.



(a)

	R(q) (nm)	R(q) PSD (nm)
Silice	0,52 ± 0,11	0,29 ± 0,05
Silanes	0,32 ± 0,07	0,21 ± 0,05

(b)

Figure 112 : (a) Récapitulatif de la rugosité $R_{q(PSD)}$ des six séries de mesure. En (b), tableau comparatif des paramètres de rugosité R_q et $R_{q(PSD)}$ entre les deux surfaces avec leur erreurs calculées en fonction de l'écart type des six mesures avec un intervalle de confiance de 95%.

Les deux méthodes de quantification de la rugosité des images de hauteur permettent une évaluation de la variation de la mesure et une quantification des incertitudes. Le paramètre R_q est le plus utilisé, bien qu'il soit global et qu'il moyenne plusieurs contributions, pas toujours représentatives de la surface. Nous avons préféré utiliser un paramètre plus significatif « $R_{q(PSD)}$ » qui nous permet de cibler les fréquences spatiales spécifiques à la surface sans défauts en supprimant les contributions des sondes.

b) Répétabilité et reproductibilité des courbes d'approche-retrait (étapes 2 et 5)

La mesure de répétabilité des courbes d'approche-retrait a été effectuée avant et après imagerie (étapes 2 et 5) comme décrit dans le diagramme de la Figure 106. Ces mesures permettent de quantifier la variation de la répétabilité causée par l'imagerie en incluant la variabilité de positionnement du point de mesure. Nous avons enregistré dix courbes avant et après imagerie pour six séries de mesures sur les deux surfaces.

Pour comparer les mesures, la position du saut de fréquence en déplacement normalisé d a été translatée pour que toutes les courbes aient leur saut à $d=1$. Les données de chaque série de courbe de répétition ont été moyennées et leur écart type calculé pour l'intervalle de confiance utilisé depuis le début, ce qui permet de faire une statistique de la variation de la mesure.

Les courbes moyennes de répétabilité pour la série initiale avant et après imagerie sur les deux surfaces sont représentées Figure 113.

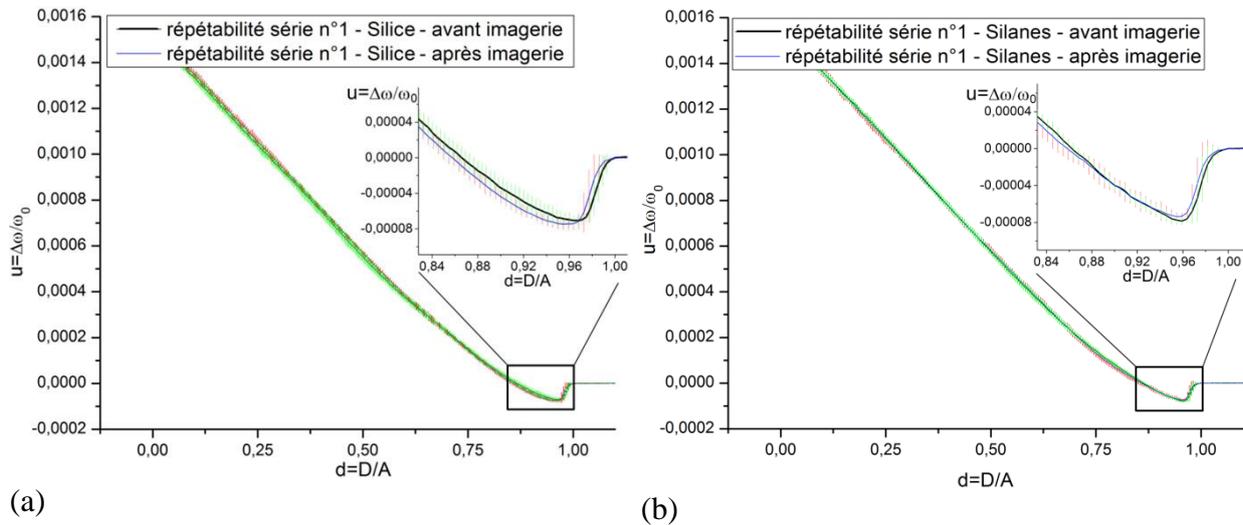


Figure 113 : Répétabilité de la réponse mécanique avant et après imagerie de la sonde CNT n° 14 sur la silice de la série n° 1 (a) et sur la surface fonctionnalisée par des silanes pour la série n° 1 (b). Chaque courbe tracée est une moyenne d'une série de 10 courbes de répétition. Les zones verte (avant imagerie) et rouge (après imagerie) correspondent pour chaque point aux écarts types (en X et en Y) du lot des 10 courbes moyennées avec un écart de confiance de 95%. L'amplitude d'oscillation est de 43 nm.

Les courbes sont difficilement différenciables sur les graphiques. La répétabilité est de quelques dixièmes de pourcents : pour une valeur de $d = 0,95$ la variabilité de type A est de 0,23 % à une valeur de $u = -4,61 \times 10^{-5}$, pour $d = 0,5$ le pourcentage est de 0,05 % à une valeur de $u = 4,86 \times 10^{-4}$ pour $d = 0,25$ le pourcentage est de 0,031 % à une valeur de $u = 9,52 \times 10^{-4}$.

Avec ces conditions de mesures, l'imagerie ne modifie pas la réponse mécanique des sondes CNT.

c) Quantification de la reproductibilité de la mesure (étapes 2 et 5)

Nous allons analyser la quantification de la reproductibilité ainsi que son suivi. Pour commencer, nous comparerons la répétabilité de la série de la mesure n°1 et n°6 (cf. Figure 114) puis nous regarderons la reproductibilité globale des courbes d'approche des six séries de mesures.

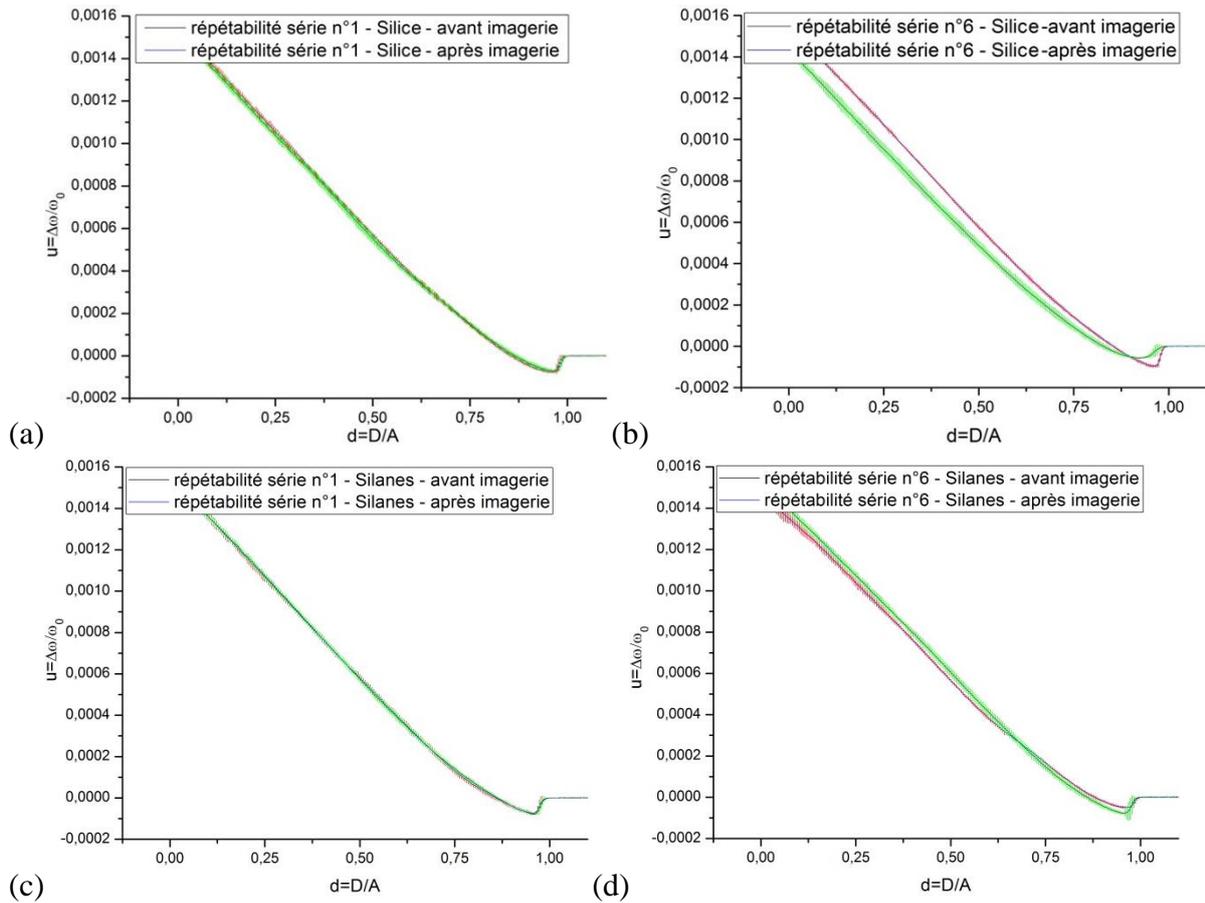


Figure 114 : Répétabilité de la réponse mécanique avant et après imagerie de la sonde CNT n° 14 sur la silice de la série n° 1 (a), de la série n° 6 (b) et sur la surface fonctionnalisée par des silanes pour la série n° 1 (c) et la série n° 6 (d). Chaque courbe tracée est une moyenne d'une série de dix courbes de répétition. Les zones verte (avant imagerie) et rouge (après imagerie) correspondent pour chaque point aux écarts types (en X et en Y) du lot des dix courbes moyennées avec un écart de confiance de 95%.

Comme sur la série n° 1 (cf. Figure 113), la répétabilité est excellente pour les deux types de surfaces. Pour la série n° 6, il est possible de distinguer la réponse mécanique moyenne avant et après image sur silice (cf. Figure 114.b). Sur la surface fonctionnalisée, la différence avant et après imagerie est moins visible (cf. Figure 114.d). Ce comportement se manifeste pour les séries 4 à 6 sur la silice et la surface fonctionnalisée (ces données ne sont pas représentées).

Ces différences sont minimales et non systématiques, même si elles se produisent plutôt dans les dernières séries. Rappelons qu'aucune différence n'a pu être mise en évidence par les images MEB de l'apex du CNT obtenues avant et après nos séries de mesures (cf. Figure 98.b). Cela pourrait être expliqué par un petit nombre de molécules de la surface fonctionnalisée accrochées sur l'apex du CNT, de façon aléatoire, qui modifierait légèrement la réponse mécanique sans être détectées par le MEB.

Nous pouvons maintenant étudier la reproductibilité globale des courbes des six séries de mesures effectuées pendant les 3 jours.

Nous avons moyenné les courbes et calculé des écarts type corrigés avec un intervalle de confiance (95 %) pour chacune des surfaces. La reproductibilité prend en compte la répétabilité des six séries de mesures qui donne une moyenne et un écart type calculé sur 120 courbes d'approche-retrait (6 séries de 10+10 mesures de répétabilité).

Les courbes d'approche moyennées sont représentées pour la surface de silice dans la Figure 115.a, pour la surface fonctionnalisée par les silanes Figure 115.b et la superposition des deux surfaces Figure 115.c. La reproductibilité de la réponse mécanique varie faiblement :

- pour une valeur de $d = 0,95$ la variabilité de type A est de 0,32 % à une valeur de $u = -7,55 \times 10^{-5}$;
- pour $d = 0,5$ le pourcentage est de 0,084 % à une valeur de $u = 5,61 \times 10^{-4}$
- pour $d = 0,25$ le pourcentage est de 0,063 % à une valeur de $u = 1,04 \times 10^{-3}$.

Avec cette sonde CNT nous obtenons donc une très bonne reproductibilité.

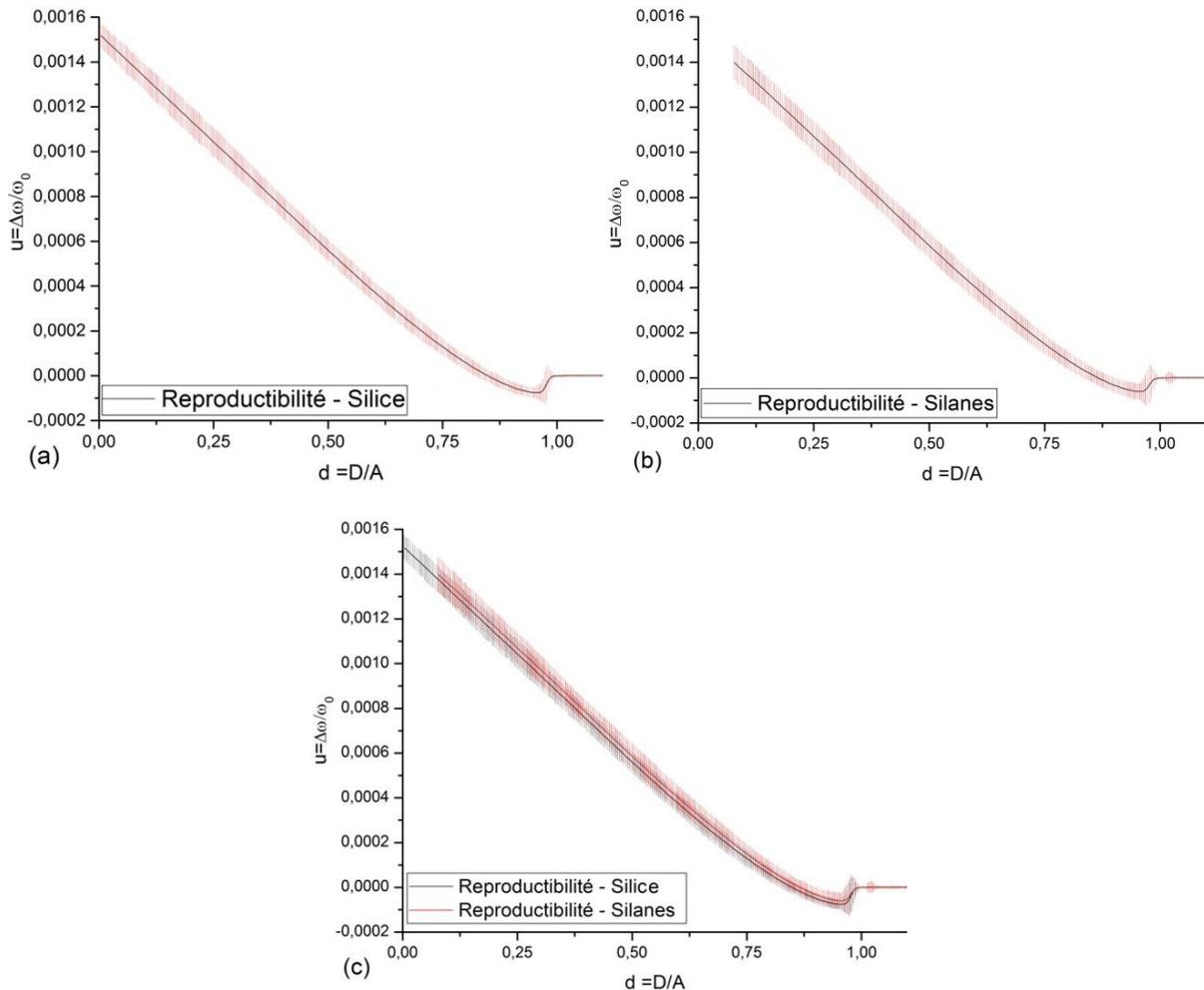


Figure 115 : Reproductibilité de la réponse mécanique des six séries sur 3 jours de la sonde CNT n° 14 sur la silice avant et après imagerie (a). De même pour (b) la reproductibilité sur la surface fonctionnalisée avant et après imagerie. Le graphique (c) superpose la reproductibilité de la réponse mécanique sur la silice et sur la surface fonctionnalisée. Les zones rouge et grise des trois graphiques correspondent aux incertitudes moyennées avec un écart de confiance de 95%. La courbe tracée pour chaque graphique est une moyenne des 120 courbes de répétition.

Les réponses moyennes sur l'oxyde de silicium et sur la surface fonctionnalisée se superposent dans l'intervalle de l'incertitude de type A (cf. Figure 115.c). Contrairement à ce que nous attendions, la réponse mécanique (de cette sonde, dans ces conditions) ne permet pas de différencier les deux surfaces, ce qui peut être lié à la faible épaisseur (monocouche) de la couche de silanes¹⁵.

Pour réaliser un suivi de procédé (dans un environnement de production industrielle) à l'aide de courbes d'approche-retrait, l'extraction des paramètres représentatifs de ces courbes doit être simple. Cela passe par l'extraction de deux paramètres représentatifs faciles à mesurer sur les réponses mécaniques des CNT : la pente (de la partie linéaire du déplacement de fréquence en fonction de la distance normalisée), et le saut de fréquence (de l'interaction attractive entre l'apex du CNT et la surface) qui sont représentés Figure 116.

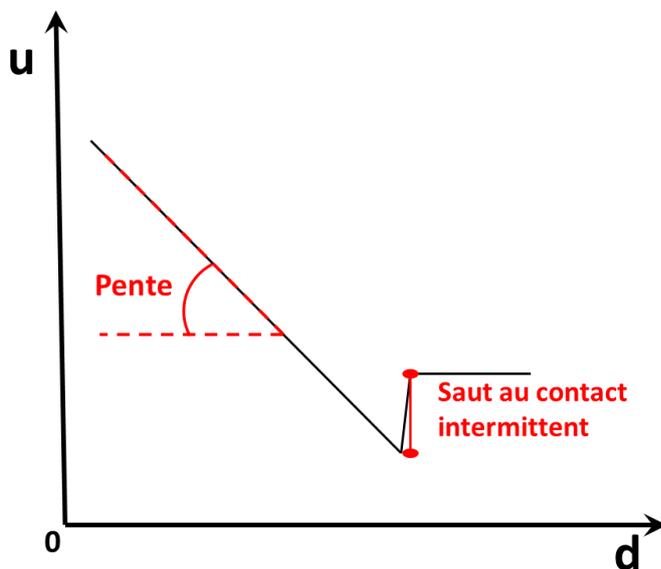


Figure 116: Schéma illustrant les deux paramètres pour la réalisation d'un suivi de données.

Le paramètre *pente* est extrait d'un ajustement linéaire sur une centaine de points (après le saut au contact intermittent). Le paramètre *saut* de fréquence correspond au minimum du déplacement de la fréquence avant le début de régime intermittent. Le bruit de la mesure étant très faible, nous avons décidé de prendre la valeur minimale. Cependant, comme les courbes n'ont pas subi de lissage, on s'attend à une plus forte variation qu'avec un calcul plus rigoureux (ex : lissage + dérivées).

Comme le CNT ne différencie pas la surface d'oxyde de silicium d'avec la surface fonctionnalisée, le suivi sera présenté seulement avec la surface de silice (cf. Figure 117). Chaque valeur de suivi sur la Figure 117 est une moyenne d'ajustement d'un ensemble de dix

¹⁵ Cette épaisseur a été mesurée par ellipsométrie de contraste augmenté (mesures indépendantes non représentées).

courbes d'approche et les écarts type sont calculés avec ces mêmes mesures pour un intervalle de confiance de 95 % (quantification de l'incertitude de type A).

Il est important de contrôler la qualité de l'ajustement réalisé sur les données expérimentales avec le coefficient de Bravais-Pearson¹⁶. Nous avons choisi de négliger les erreurs d'ajustements des différents paramètres qui sont de deux ordres de grandeurs inférieures à leurs valeurs. Dans notre cas, sur la Figure 117.a, les ajustements sont très proches de -1 sur les douze points de mesures, ce qui indique qu'ils sont satisfaisants.

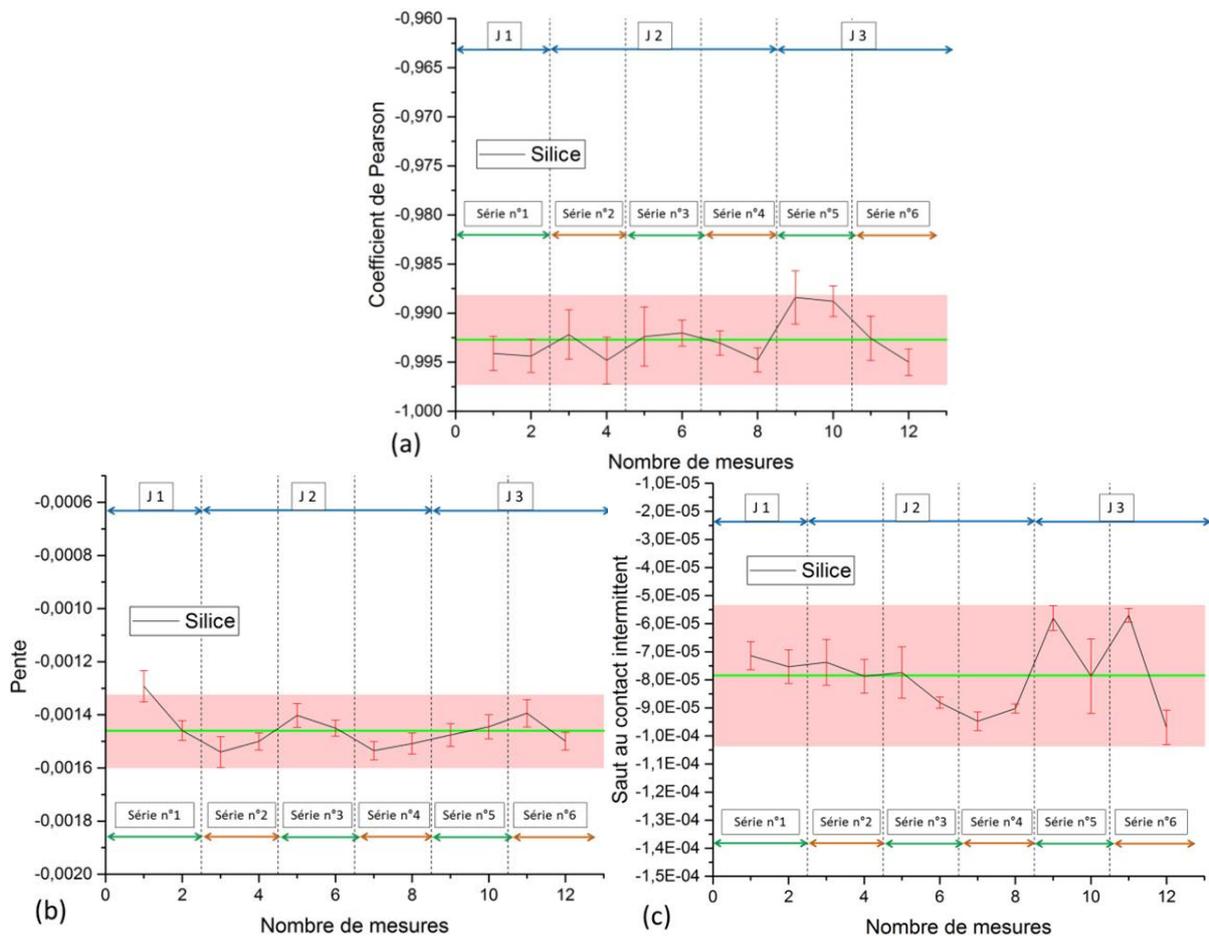


Figure 117 : Suivi des deux paramètres empiriques des six séries de mesures sur trois jours avant et après imagerie sur silicium oxyde natif, avec en (a) le coefficient de Pearson (qui représente la qualité de l'ajustement), en (b) la pente de l'ajustement et en (c) le saut de fréquence. Les traits horizontaux verts représentent la moyenne des données pour chaque graphique et les bandeaux rouges représentent deux fois l'écart type de la mesure sur les 120 courbes d'approche pour un intervalle de confiance de 95%. Comme les données sont normées, les valeurs sont sans unité. La pente moyenne de -0.00145 (trait vert du graphique b) correspond à -5.3 Hz/nm et un saut de fréquence moyen (trait vert du graphique c) de $-7.84E^{-5}$ correspond à -12,3 Hz ($f_0 = 156444$ Hz, amplitude d'oscillation = 43 nm).

¹⁶ Le coefficient de Bravais-Pearson est un indice statistique exprimant l'intensité et le sens (positif ou négatif) de la relation linéaire entre deux lots de variables. Une valeur de ce coefficient égale à -1 ou +1 indique une relation linéaire parfaite entre les deux lots de variables et valide la qualité de l'ajustement. Si ce même coefficient possède une valeur nulle, l'ajustement est de très mauvaise qualité.

En dehors du premier point de mesure de la série n°1 avant imagerie, la pente de la réponse mécanique du CNT (cf. Figure 117.b) est plutôt stable (autour de -0,00145 soit -5,3 Hz/nm) sur les douze points de mesures pendant les trois jours.

La valeur du saut de fréquence au contact intermittent est moins stable. Ce paramètre est plus sensible aux propriétés de la surface, sa valeur est décroissante de la série n°1 à 4, puis varie avant ou après imagerie. Nous avons déjà montré cette variation sur les courbes de répétabilité des Figure 114.b et d des séries n°6 sur la silice et sur la surface fonctionnalisée. Les sauts de fréquences sont causés par les interactions attractives, qui sont dépendantes du type de surface ou d'une éventuelle pollution de l'apex du CNT par des molécules non greffées sur la surface. La pente du signal de fréquence qui est reliée aux propriétés élastiques du CNT ne peut faire varier la raideur d'un facteur 64 au maximum (entre CNT encastré ou totalement glissant). De plus, avec une amplitude de 43 nm (chaque mesure de fréquence est moyennée sur plusieurs périodes qui comprennent chacune un déplacement de 86 nm) l'interaction se fait donc plutôt avec la silice situé sous la couche fonctionnalisée et est moins sensible aux impuretés et défauts de surface.

Nous avons utilisé le modèle analytique pour nous permettre de remonter à des paramètres physiques tels que : la constante d'adhésion k_a et la raideur équivalente k_r de la sonde CNT n°14 sous le gradient de force de la surface. Ce modèle a été décrit en détail dans le chapitre 2.

Un exemple de résultat d'un ajustement avec le modèle et le suivi de mesure sur 120 courbes est représenté Figure 118. Les incertitudes pour chaque point des graphiques ont été traitées de la même façon que précédemment pour la pente et le saut au contact.

Le modèle physique permet un ajustement de meilleure qualité que l'ajustement linéaire simple (cf. Figure 117 et Figure 118.a et b) car le suivi de la valeur absolue du coefficient de Pearson possède une moyenne de $0,9995 \pm 0,0004$ pour un écart de confiance de 95% sur les trois jours. Dans le cas de l'ajustement linéaire, pour le même type de suivi, le coefficient de Pearson possède une moyenne de $0,993 \pm 0,004$ pour le même écart de confiance. Cette constatation correspond aux données expérimentales qui ne sont pas complètement linéaires, contrairement à l'ajustement linéaire le modèle les prend en compte.

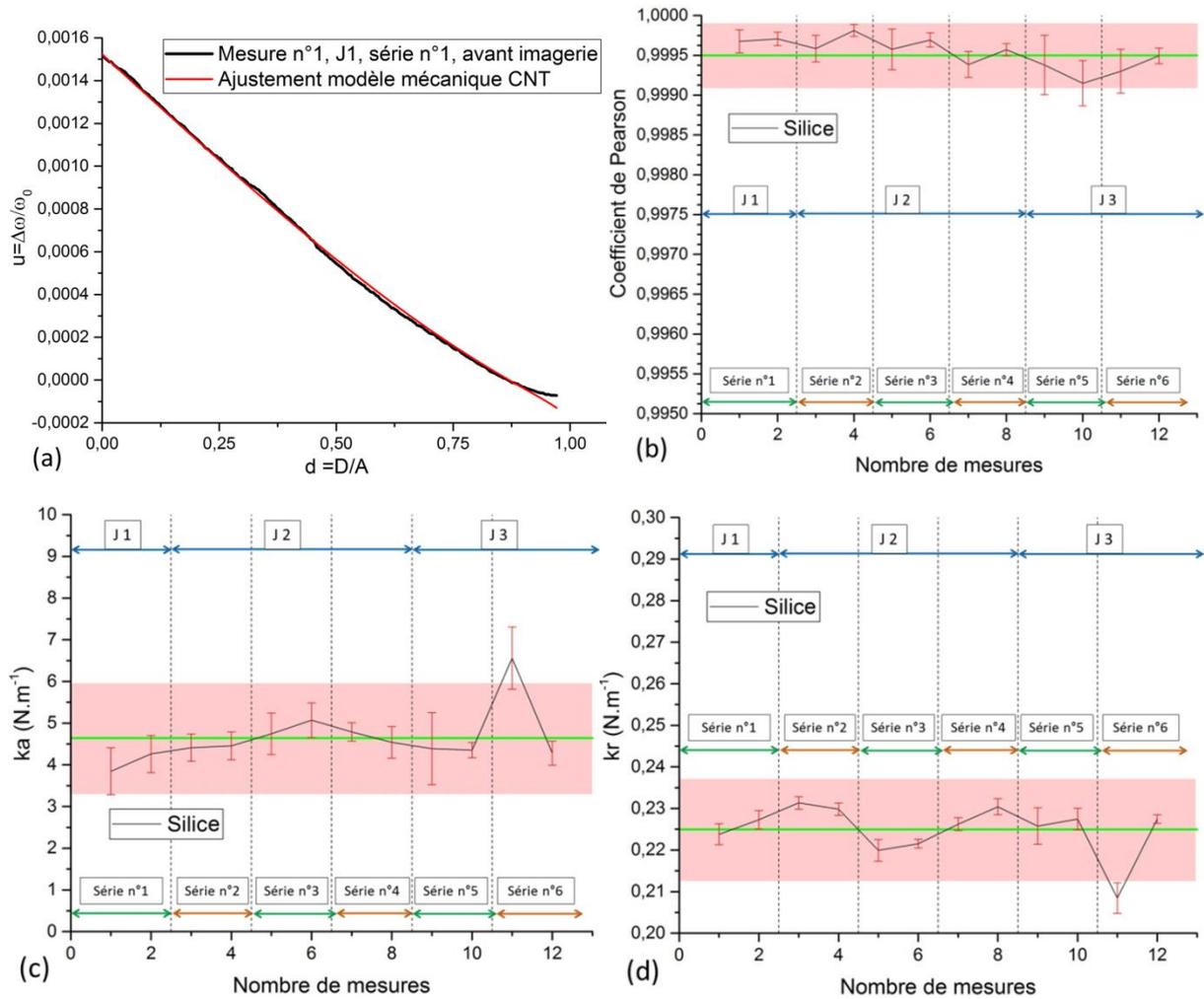


Figure 118 : (a) Exemple d'un ajustement avec le modèle analytique sur la première courbe d'approche de la série n°1, avant imagerie, le jour n°1 et le suivi de deux paramètres physique k_a et k_r des six séries de mesure avant et après imagerie sur silice, avec en (b) le coefficient de Pearson (représente la qualité de l'ajustement), en (c) la constante d'adhésion « k_a », en (d) la raideur équivalente du CNT « K_r ». Les valeurs utilisées pour la réalisation des ajustements sont : $k_c = 36.8 \text{ N/m}$ et $\delta = 0.085$. Les traits horizontaux verts représentent la moyenne des données pour chaque graphique et les bandeaux rouges représentent deux fois l'écart type de la mesure sur les cent-vingt courbes d'approche pour un intervalle de confiance de 95%.

On peut remarquer que les constantes d'adhésion et de répulsion sont plutôt stables sur la durée malgré l'avant dernière mesure qui sort de cette tendance. On peut remarquer sur la Figure 114.c que la réponse du CNT est différente par rapport aux autres. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la mesure de répétabilité de la série n°6 avant imagerie a été faite sur une impureté de la surface, nous pouvons donc considérer ce point comme un « flyer ».

En ne prenant pas en compte ce 11^e point de mesure, la raideur k_a possède une valeur moyenne de $4,47 \pm 0,63 \text{ nN.nm}^{-1}$ et la raideur k_r une moyenne de $0,226 \pm 0,007 \text{ nN.nm}^{-1}$ pour des écarts de confiance de 95 %. La raideur apparente du CNT k_r peut être comparée à la raideur théorique de flexion du CNT de l'équation (2. 25). Avec $L=3,38\mu\text{m}$ et $r=29\text{nm}$, (valeurs du Tableau 9 du chapitre 3) et $E=10^{12}\text{Pa}$: $k_{b,\text{glissant}} = 0,059 \text{ nN.nm}^{-1}$ et $k_{b,\text{encastré}} = 64 \text{ k}_{b,\text{glissant}} = 3,75 \text{ nN.nm}^{-1}$. La raideur de l'ajustement $0,226 \pm 0,007 \text{ nN.nm}^{-1}$ est comprise entre les deux valeurs limites théoriques, cinq fois supérieure à celle obtenue pour un autre CNT multi-parois ($L= 3,2\mu\text{m}$ et $r=30\text{nm}$) sur graphite [152] : $0,04 \text{ nN.nm}^{-1}$. La constante k_a avec la

distance nécessaire pour décoller $\Delta (= 0,085 \cdot 43 = 3,7 \text{ nm})$ permet d'évaluer la force d'adhésion du CNT : $F_a = k_a \Delta \approx 16 \text{ nN}$, une valeur d'environ deux fois plus grande que celle (7,5 nN) obtenue pour le CNT multi-parois de la [152] sur le graphite.

À l'amplitude choisie, nous avons constaté que le CNT non fonctionnalisé n'a pas assez de sensibilité et/ou de spécificité pour différencier la fonctionnalisation dans le cas d'une couche très mince (voir une monocouche). Une étude de la réponse du CNT avec une fonctionnalisation plus épaisse sera détaillée plus loin dans le manuscrit.

Il est donc possible grâce à l'utilisation d'une méthode adaptée, de réaliser des mesures répétables dans le temps et des suivis pour différents types d'échantillons en mode dynamique FM-AFM avec une sonde CNT sous air.

Dans la section suivante, nous allons détailler la réponse mécanique d'un CNT sur des mesures cartographiques.

d) Les mesures de cartographie (étape 4)

Afin de réaliser une mesure d'interaction sur une surface, il est important de connaître la variabilité de la mesure en un point et sur une aire donnée. La mesure de cette variabilité surfacique va être exposée ci-après pour le cas le plus simple.

Comme décrit dans la section « d). Méthode de mesure avec des sondes MWCNT : le bon compromis pour nos besoins », une cartographie de 10×10 courbes d'approche-retrait (séparées de 200 nm) est réalisée pour chaque série sur la même zone que la mesure de hauteur ($2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}$). Étant donné que six séries de mesures ont été réalisées, nous avons six cartographies par surface étudiée. Avec nos conditions de mesure, la sonde CNT ne différencie pas la surface de silice de la surface fonctionnalisée, seuls les résultats sur l'oxyde de silicium seront présentés.

Toutes les courbes des cartographies ont eu le même traitement que dans la partie de reproductibilité précédente qui utilise un ajustement linéaire (sur cent points de chaque courbe) pour obtenir les deux paramètres : la pente et le saut au contact. L'erreur d'ajustement a été calculée et est négligeable par rapport à l'incertitude de type A des mesures. N'ayant pas de mesure de répétabilité surfacique, l'incertitude de chaque cartographie a été estimée à partir de l'erreur sur la répétabilité des courbes d'approche. Nous l'avons majorée en prenant l'incertitude la plus importante. De cette façon, l'échelle des couleurs est ajustée à deux fois l'écart type maximum des séries de répétition (avec notre écart de confiance habituel). Pour la cartographie de la valeur du saut de fréquence, elle est de $2,6 \times 10^{-5}$ et pour celle des « pentes », elle est de $1,2 \times 10^{-4}$. Sur cette échelle, seules les variations des paramètres supérieurs aux incertitudes de répétabilité seront visibles.

Les valeurs des coefficients de Pearson, des pentes et des sauts de fréquence extraites des ajustements, sont cartographiées respectivement dans les Figure 119, Figure 120 et Figure 121. Chaque figure présente les six cartographies correspondant aux six séries de mesures. Les points noirs sur les cartographies représentent les valeurs mesurées.

Le coefficient d'ajustement Pearson est de très bonne qualité pour la majorité des points des six cartographies. Il est souvent compris entre -1 et -0,99 sur les trois jours, avec 0,98 en valeur la plus basse. Cela signifie que le paramètre de l'ajustement (la pente) est assez fiable.

Les six cartographies des valeurs des pentes sont présentées dans la Figure 120. Comme les données sont normées, les pentes des courbes sont sans dimension. L'incertitude de type B mise à part, les valeurs des pentes ne sont pas uniformes sur la surface de silice. Les plus fortes variations sont dans la première et deuxième série de mesures, avec les valeurs les plus élevées (jusqu'à -0,0012) en bas à droite de la première série (cf. Figure 120 point n°1) et les plus faibles (atteignant plus de -0,0017) réparties dans la deuxième série (cf. Figure 120 point n°2). Dans les séries suivantes, la valeur se stabilise à une exception près pour le point en bas à droite de la 4^e série. La pente de la réponse mécanique est reliée à la raideur apparente du CNT mais elle peut varier théoriquement d'un facteur 64 par rapport à l'état de la surface, si le CNT glisse ou non.

La Figure 121 présente les cartographies des sauts de fréquence au contact intermittent extraites des six séries de mesures. Les valeurs moyennes sont du même ordre de grandeur que pour la reproductibilité, soit d'une valeur de saut d'environ -8×10^{-5} , ce qui correspond à $\Delta f \approx -12$ Hz. La variabilité de ce paramètre est plus importante avec la distribution spatiale. Physiquement, la valeur du saut de fréquence dépend directement des forces attractives : un changement local modifiera ces forces et donc le décalage de fréquence. La méthode d'extraction utilise une fonction qui trouve le minimum de chaque courbe et est dépendante de la forme du signal expérimental ainsi que du bruit. La variation maximale de fréquence (qui est de l'ordre de quelques centaines de Hertz) empêche l'optimisation de la sensibilité qui est de l'ordre de l'Hertz. Il est possible d'obtenir des résultats plus homogènes sur la surface en utilisant une amplitude d'oscillation plus élevée pour minimiser l'influence des forces attractives, mais qui entrainera une sensibilité plus faible.

Nous n'avons pas détecté de corrélation entre les cartographies de valeurs de pentes et de sauts, excepté pour le point de la 4^e série, qui favorise l'hypothèse du positionnement sur une impureté.

Grâce à notre méthode qui permet une minimisation des incertitudes, nous avons montré que les cartographies des pentes est le paramètre le plus homogène sur une surface de silice. Cette homogénéité peut être reliée à la très grande stabilité des propriétés mécaniques des CNT. Les valeurs des sauts de fréquence liées aux forces attractives qui sont très sensible, sont moins homogènes envers les contaminants, impuretés ou modifications de la surface.

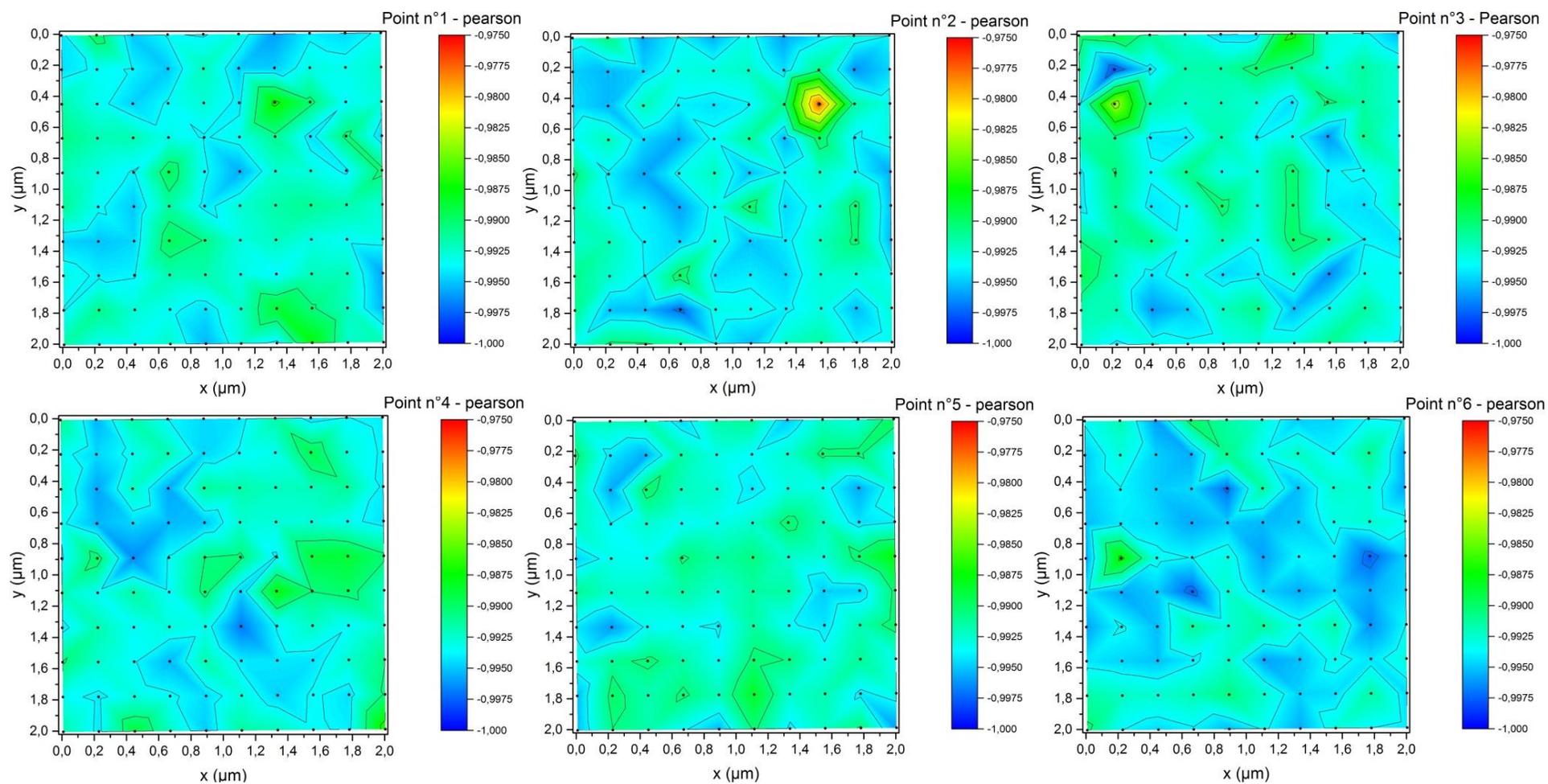


Figure 119 : Représentation cartographique des coefficients de Pearson extraits des ajustements linéaires des courbes d'approche des images de hauteur sur silice, du point de mesure n°1 à 6. Chaque point noir représente une valeur expérimentale.

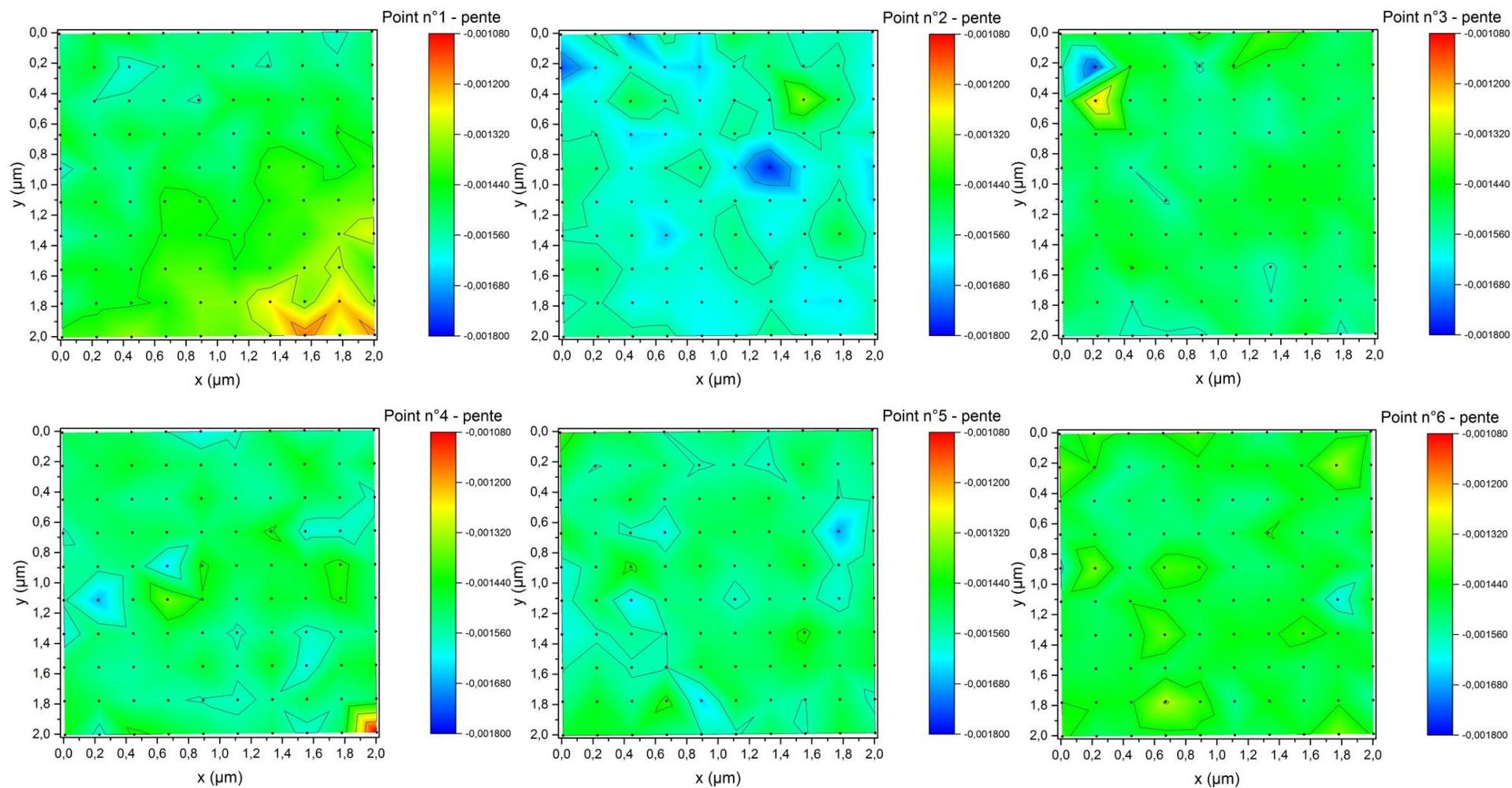


Figure 120 : Représentation cartographique des pentes extraites des ajustements linéaires des courbes d’approche des images de hauteur sur silice, du point de mesure n°1 à 6. Chaque point noir représente une valeur expérimentale. L’écart entre les graduations de l’échelle de couleur est deux fois l’écart type pour un écart de confiance de 95%.

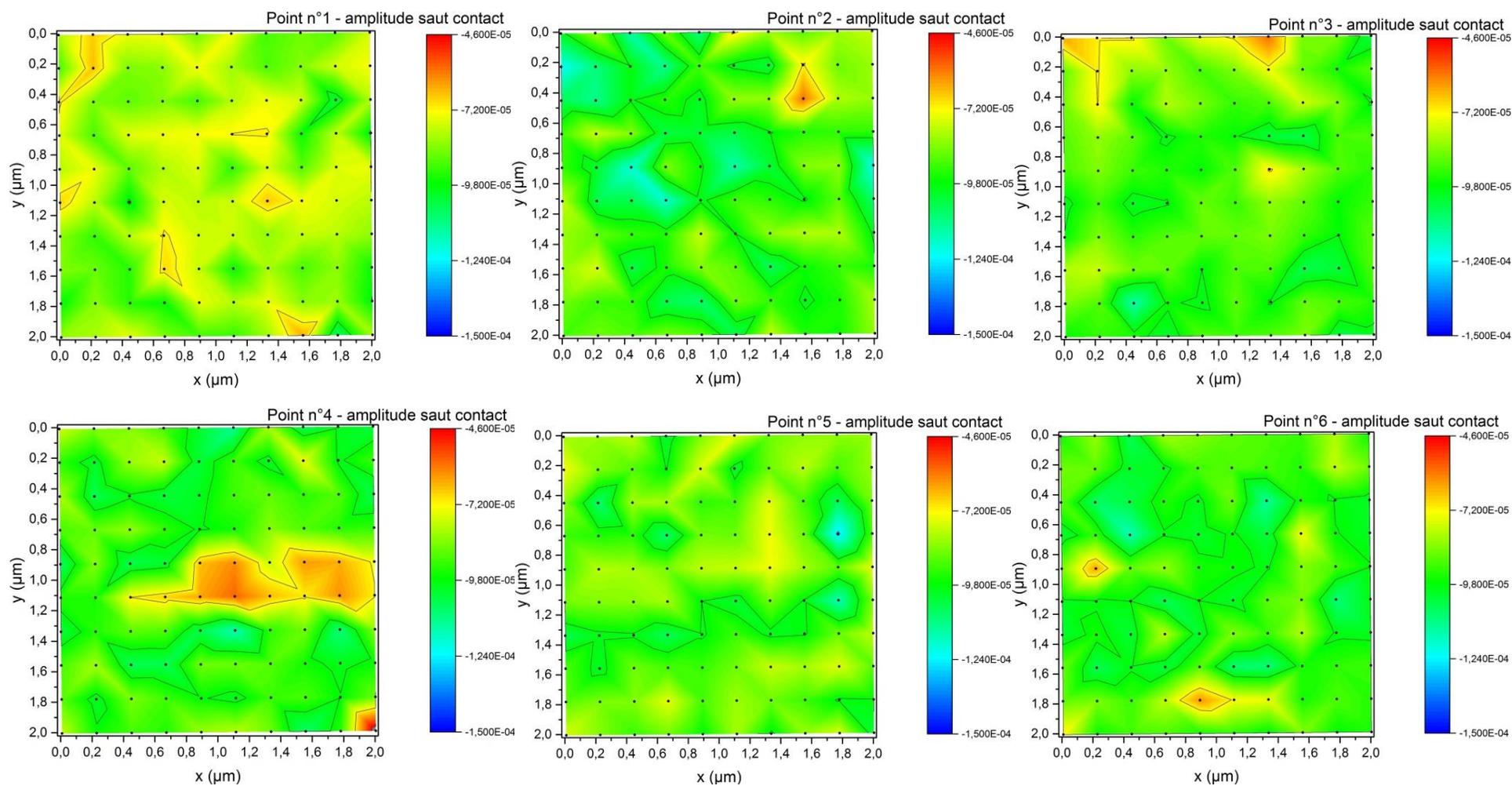


Figure 121 : Représentation cartographique des amplitudes de saut au contact extraites des ajustements linéaires des courbes d’approche des images de hauteur sur silice, du point de mesure n°1 à 6. Chaque point noir représente une valeur expérimentale. L’écart entre les graduations de l’échelle de couleur est deux fois l’écart type pour un écart de confiance de 95%.

Grâce à la méthode utilisée, la majeure partie des contributeurs des incertitudes est minimisée ou quantifiée. En les prenant en compte, nous avons montré que la mesure des surfaces fonctionnalisées en mode FM-AFM avec des sondes CNT est possible. En effet, malgré les nombreux paramètres de mesure de courbes d'approche-retrait et d'images sur trois jours, nous obtenons des résultats très répétables. De même, les images de topographie sont similaires et les cartographies des paramètres sont relativement homogènes. Toutes ces données ne comprennent que les incertitudes de type A. En incluant celle de type B pour le calcul de l'incertitude combinée, les variations seraient encore plus faibles. Si des variations sont toujours observées après la prise en compte de l'incertitude combinée, elles peuvent être causées par plusieurs phénomènes comme : des variations de conditions environnementales, des changements de l'état du CNT, ou certains paramètres de l'instrument qui n'auraient pas été contrôlés.

Cette section montre que la sensibilité de la mesure à des limites : des différences entre la surface fonctionnalisée et la silice n'ont pas pu être observées. Afin de nous assurer de la possibilité de différencier des surfaces fonctionnalisées, nous avons testé le même protocole de mesure sur une surface ayant deux fonctionnalisations distinctes. Ces résultats sont présentés ci-dessous.

e) Cartographie de surfaces fonctionnalisées FDTS et APTES

Pour vérifier la sensibilité de la mesure sur des surfaces fonctionnalisées différentes, nous avons utilisé un échantillon de silicium avec deux types de fonctionnalisation, FDTS (perFluoroDecylTrichloroSilane) et APTES (3-AminoPropylTriÉthoxySilane). FDTS rend la surface hydrophobe qui s'organise de manière à former une monocouche sur la surface (dans notre cas le silicium). APTES est une surface fonctionnalisée de type hydrophile qui se forme en multicouches désorganisées. Une différence d'épaisseur entre les deux surfaces fonctionnalisées de quelques dizaines de nanomètres est attendue.

i. Image de hauteur des deux surfaces

Sur cet échantillon nous avons d'abord réalisé une image de hauteur de $10 \times 10 \mu\text{m}$, représentée Figure 122.a, qui nous a permis de différencier les deux types de fonctionnalisation, avec à gauche FDTS et à droite APTES. La différence d'épaisseur sur l'échelle de couleur est d'environ $22 \pm 3 \text{ nm}$ (mesures effectuées sur dix sections de l'image non représentées). Elle peut être calculée de façon plus rigoureuse à partir de la méthode des histogrammes de hauteur sur la Figure 122.b. Avec un ajustement de ces distributions et leurs paramètres caractéristiques (position et largeur) nous trouvons une différence de hauteur de $23 \pm 5 \text{ nm}$.

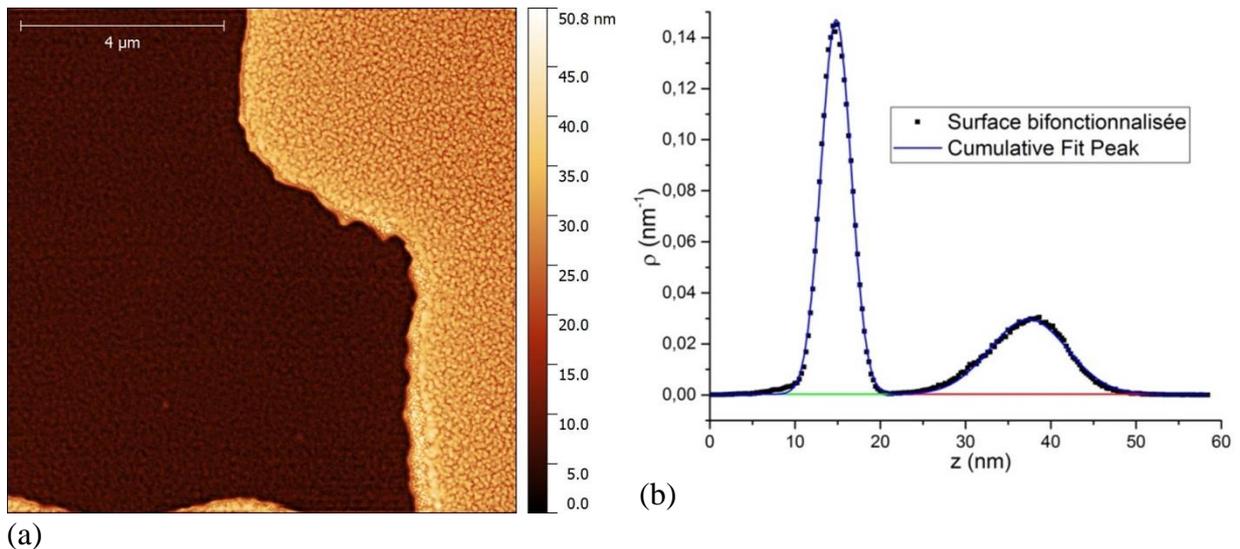


Figure 122 : (a) Image de hauteur de la surface fonctionnalisée FDTS (à gauche) et APTES (à droite) avec la sonde CNT n°14 pour une amplitude d'oscillation de 43 nm. (b) Histogramme de hauteur de l'image AFM des deux fonctionnalisations représentées par deux types de population distincte. Un ajustement de plusieurs histogrammes a été effectué pour quantifier l'état des populations, un premier pic possède une largeur à mi-hauteur de 4.2 nm, pour une position de 14.8 nm et un deuxième pic une largeur à mi-hauteur de 10.7 nm pour une position de 37.4 nm.

ii. Modalités de la cartographie

Nous avons ensuite réalisé sur l'image de hauteur Figure 122.a, une cartographie de 20×20 courbes d'approche-retrait représentée Figure 123. La cartographie de 5×5 courbes d'approche-retrait a pu être extraite et traitée sur chaque surface fonctionnalisée ainsi que sur leur interface. Leurs positions sont représentées par des croix bleues sur la Figure 123.

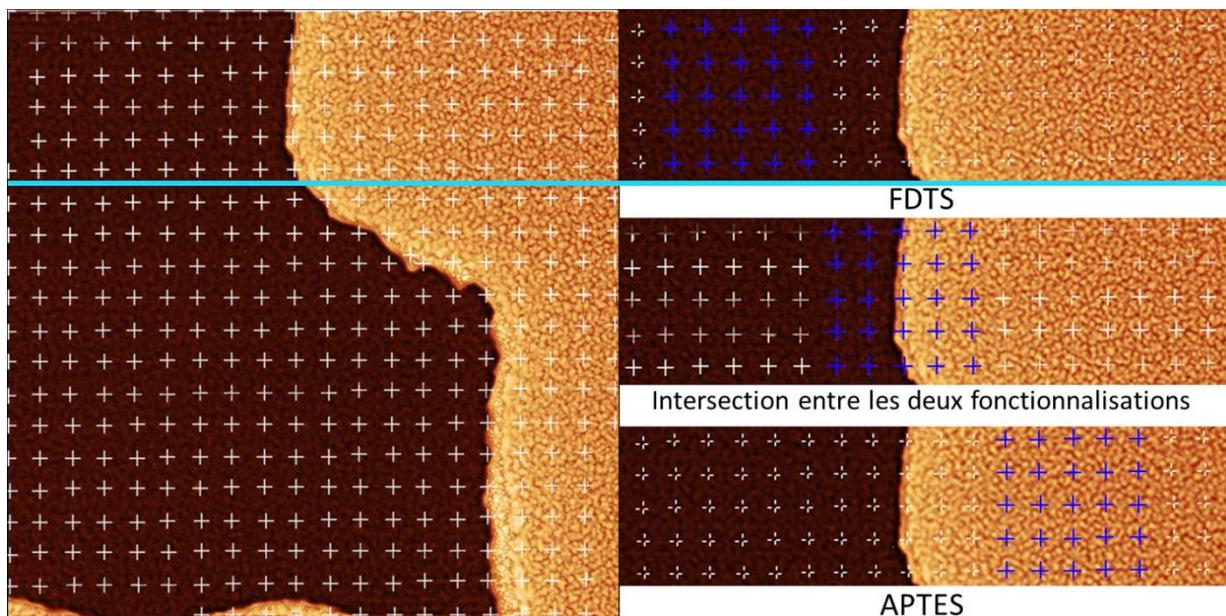


Figure 123 : Imagerie de hauteur 10 x10 μm de la surface fonctionnalisée FDTS (à gauche) et APTES (à droite) avec la sonde CNT n°14 ainsi que le placement de l'échantillonnage des cartographies du traitement des courbes d'approche (partie droite de l'image) avec : en haut la cartographie pour la surface de FDTS, et en bas pour la surface d'APTES.

iii. Analyse des courbes d'approche-retrait

Pour visualiser correctement les données, un extrait de quelques courbes d'approche représentatif des cartographies 5×5 des deux surfaces est représenté Figure 124. On peut remarquer que la mesure cartographique sur FDTS (cf. Figure 124.a) possède des courbes plus linéaires et une variabilité plus faible que sur la surface fonctionnalisée APTES (cf. Figure 124.b). Sur la surface fonctionnalisée APTES, si certaines courbes semblent similaires à celles sur FDTS, d'autres présentent des transitions vers l'intérieur de la surface pour de nouveaux domaines linéaires (comme si le CNT s'enfonçait dans la couche fonctionnalisée). Des transitions interviennent à des profondeurs variables d'indentation. La courbe bleue n°12 de la Figure 124.b est plus bruitée (comme si le CNT présentait un comportement mécanique instable).

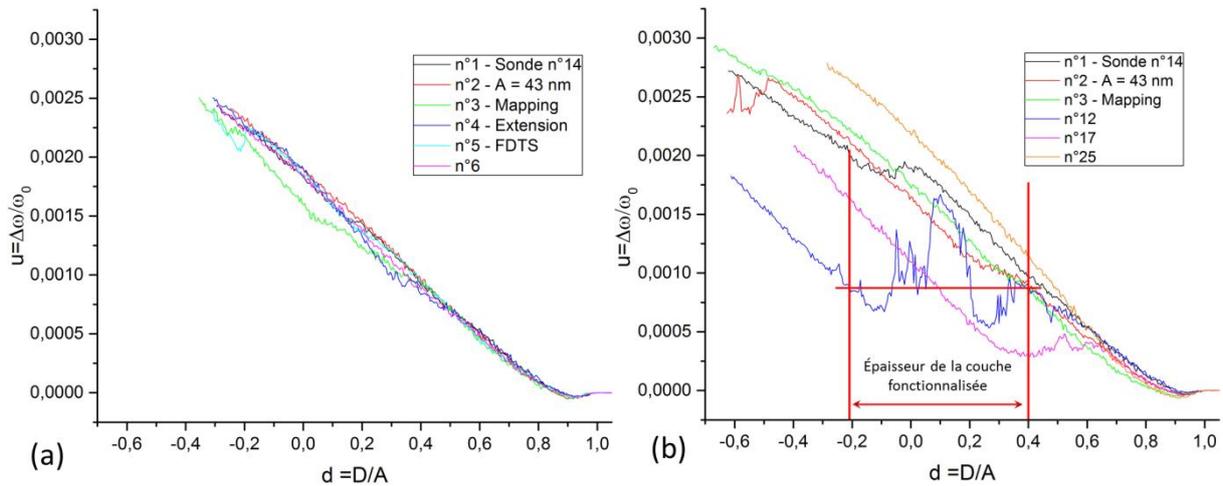


Figure 124 : Extrait de quelques courbes d'approche des cartographies 5×5 sur la surface (a) FDTS et (b) APTES extrait de la cartographie 20×20 de la Figure 123.

Une fois que le CNT a traversé la couche fonctionnalisée, on pense qu'il interagit avec la silice, ce qui pourrait expliquer le faible bruit des courbes à fortes indentations, après transition. En prenant en compte cette hypothèse, la distance entre les courbes (avec et sans transitions), nous permet de calculer l'épaisseur locale de la couche fonctionnalisée. Pour un décalage de fréquence normalisée de $u=0,0009$ (ou $\Delta f \approx 141$ Hz non normée avec $f_0=156\,444$ Hz), on obtient une épaisseur entre $d=-0,21$ et $d=0,40$, soit $\Delta d = 0,61$ soit une épaisseur de : $\Delta D = \Delta d A = 26$ nm.

Avec une différence de hauteur entre les deux surfaces de 23 ± 5 nm obtenues sur l'histogramme de l'image de hauteur, on peut évaluer l'épaisseur de la couche de fonctionnalisation FDTS à environ 3 ± 5 nm.

Remarque : les traversées des couches fonctionnalisées APTES ne s'effectuent que pour des indentations supérieures à $(1-0,6)A=0,4A \approx 17 \text{ nm}$ qui correspondent à une consigne en fréquence de $0.0004f_0 \approx 63 \text{ Hz}$. Comme les images sont enregistrées à une consigne de fréquence nulle, cet effet n'intervient pas dans les hauteurs enregistrées. L'histogramme de hauteur nous donne donc une évaluation correcte de différence d'épaisseur, contrairement à l'image étudiée dans la référence [158] qui était obtenue à une consigne de 200Hz.

iv. Cartographie de saut au contact

La différence entre les deux surfaces peut aussi être étudiée avec le signal du saut au contact. Une cartographie 5×15 qui comprend les trois cartographies 5×5 de la Figure 123 est représentée Figure 125. En moyenne, la force attractive entre le CNT et la surface FDTS (-4,8 Hz avec un écart type de 0,9 Hz) est inférieure à celle entre la surface APTES et le CNT (-6,3 Hz avec un écart type de 1,8 Hz).

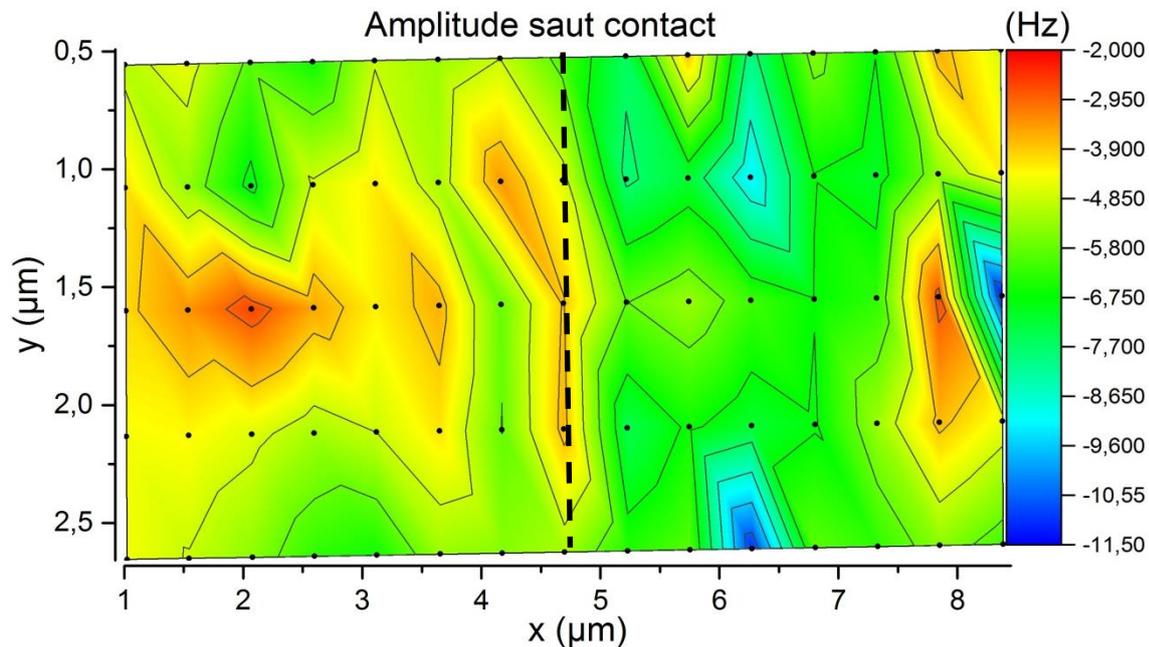


Figure 125 : Cartographie 5×15 du paramètre saut au contact des courbes d'approche sur les deux fonctionnalisations (FDTS à gauche et APTES à droite) avec leur interface au milieu représentée par le trait en pointillés noirs.

Cette différence de réponses mécaniques entre les deux fonctionnalisations pourrait être causée par une densité de greffage qui varie localement avec des minimums sur l'APTES. La fonctionnalisation APTES possède des longueurs de chaînes plus grandes que FDTS, qui entraîne une plus grande flexibilité qui nuit aux interactions inter-chaîne et baisse la cohésion latérale de la couche.

v. Cartographie du décalage de fréquence

Après avoir étudié les deux fonctionnalisations séparément, nous analysons leur interface afin de trouver une corrélation entre la topographie et les interactions. Nous avons obtenu sur la zone représentée par la Figure 126.a (la croix rouge représente l'endroit où l'image AFM a été réalisée), l'image de hauteur (cf. Figure 122.a) et une matrice de courbes de déplacement de fréquence (et dissipation non analysés ici) aux points marqués en bleu (cf. Figure 123). Pour une meilleure comparaison entre l'image haute résolution du scan AFM (cf. Figure 122.a) et l'échantillonnage des courbes d'approche-retrait, nous avons extrait les positionnements de la cartographie 5×5 de la Figure 126.b et enregistré leurs hauteurs correspondantes. Une représentation de la topographie avec le même échantillonnage spatial que la cartographie 5×5 a été réalisée Figure 126.c. Malgré la diminution de la résolution (cf. Figure 126.b haute résolution et Figure 126.c sous échantillonné) l'aspect de la topographie est conservé.

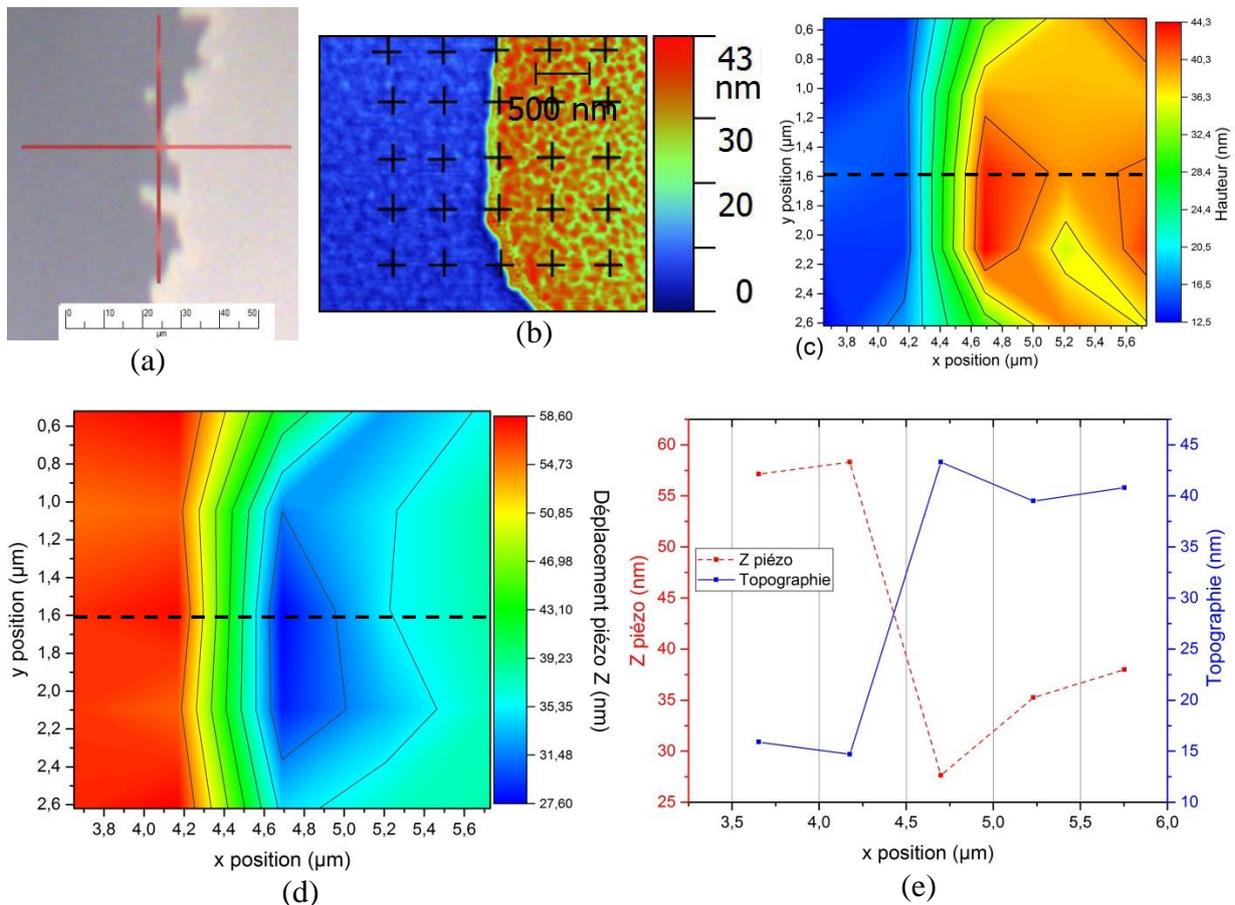


Figure 126 : (a) Cliché de l'interface des deux surfaces fonctionnalisées avec la caméra de l'AFM, la croix rouge représente la zone scannée. En (b), la mesure de hauteur en mode FM-AFM avec la sonde CNT n°14 pour une amplitude d'oscillation de 43 nm de la zone d'interface des deux surfaces fonctionnalisées avec le positionnement des courbes d'approche-retrait de la cartographie 5x5 par les croix noires. En (c), l'image de hauteur basse résolution 5x5 pixels, chaque pixel correspond à la hauteur de la topographie aux positions x et y . En (d), la cartographie aux mêmes positions x et y , 5x5 du déplacement de la céramique piézoélectrique en Z. En (e), les sections (trait en pointillé noir sur les (c) et (d)) de la topographie basse résolution et de la cartographie du déplacement du piézo Z.

La topographie basse résolution (cf. Figure 126.c) est comparée avec sa cartographie du déplacement de la céramique piézoélectrique Z de l'AFM (cf. Figure 126.d) avec une section (représentée par un trait pointillé noir sur les Figure 126.c et d) tracée, représenté Figure 126.e. Elle met en évidence la hauteur entre les deux types de fonctionnalisation identique mais opposée. Cette opposition est la conséquence du système de régulation de l'AFM qui a besoin d'un plus grand déplacement de la céramique pour tenir la consigne d'imagerie du côté FDTS plus bas (environ quinze nanomètres) et inversement pour APTES (environ quarante nanomètres). Grâce à la distance du déplacement du piézo jusqu'au saut au contact des courbes d'approche-retrait d'une cartographie, il est donc possible de reconstruire une image standard de topographie.

La matrice 5x5 de courbes d'approche-retrait représente un cube de données qui contient les informations d'interactions entre la sonde CNT et la surface (cf. Figure 127). La quantité d'informations étant très importante, nous avons choisi d'extraire des plans pour des valeurs d de 1 à 0. La valeur 1 pour d est le départ du saut au contact, elle est notre référence pour le début d'interaction, toutes les cinq valeurs de d , un plan 5x5 de valeurs de u a été extrait. Cette extraction a été réalisée jusqu'à atteindre la fin des données d'une des courbes de la cartographie, cette répétition a donné 41 plans pour réaliser ce cube.

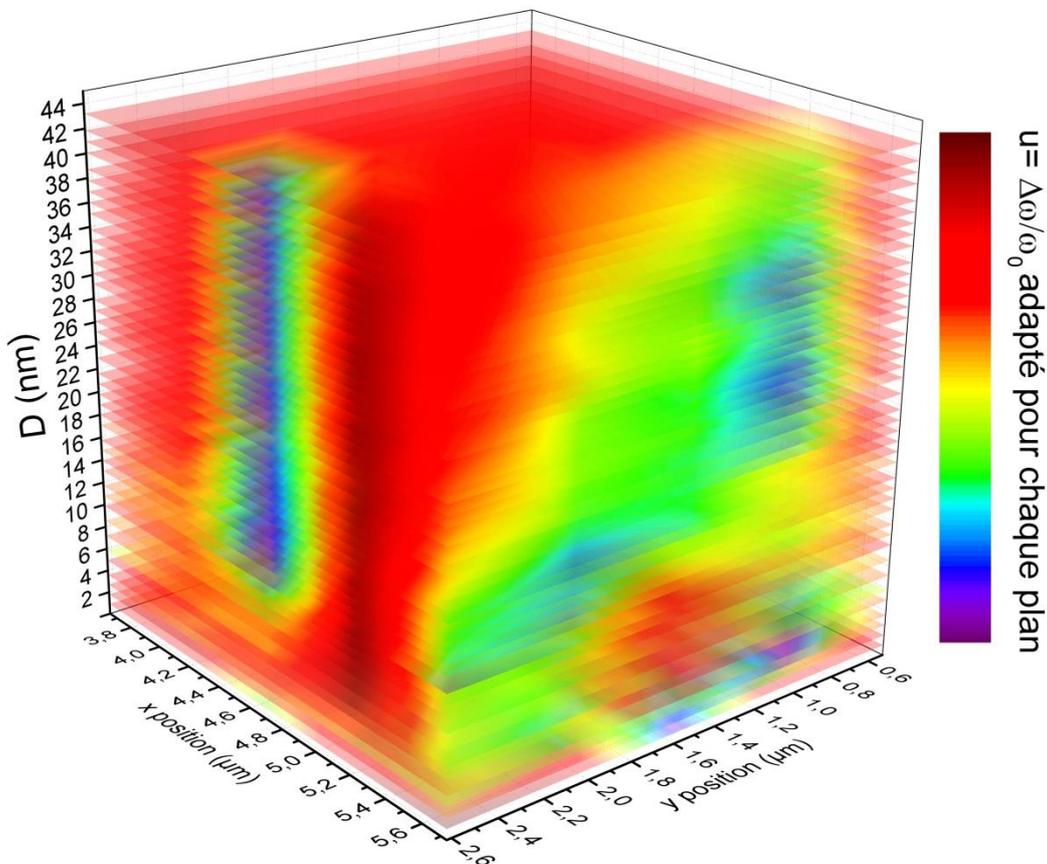


Figure 127: Représentation de la matrice 5x5 du déplacement de fréquence normée en cube de données. Cette cartographie est située au niveau de l'interface entre les surfaces fonctionnalisées FDTS et APTES

Ce cube de données nous permet d'observer plus facilement le comportement mécanique du CNT en fonction des forces d'interactions croissantes (par rapport au

rapprochement du CNT vers la surface) à l'interface des deux types de fonctionnalisation. Pour réaliser une analyse simplifiée du cube, nous avons extrait quatre plans de cartographies représentatifs des modifications des propriétés du CNT qui interagissent avec une surface. Nous les avons choisis pour des distances sondes-surface à d égale 0,75 ; 0,5 ; 0,25 et 0 représentés Figure 128.

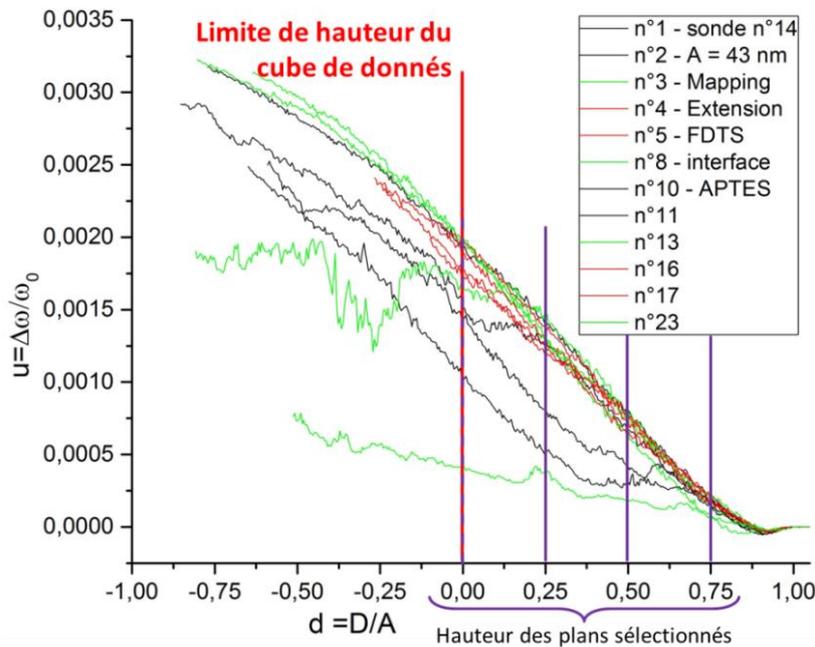


Figure 128 : Echantillon de quelques courbes d'approche (afin que le graphique soit lisible) de la cartographie 5x5 à l'interface des deux surfaces fonctionnalisées. En vert, les courbes à l'interface, en rouge les courbes sur FDTs et en noir les courbes sur APTES. La droite verticale rouge représente la limite z de hauteur du cube de données à $D \approx 43$ nm et celles en violet les distances d'extraction des plans.

Cette figure montre que la pente des parties linéaires est identique sur les deux fonctionnalisations. Le CNT traverse la couche fonctionnalisée (APTES) à des distances aléatoires. C'est à ces distances que l'extraction de plans peut nous apporter de nouvelles informations qui ne sont pas inclus dans l'image de hauteur.

Nous avons extrait le plan à $d=0,75$ à cette distance car les forces exercées par le CNT sur les fonctionnalisations n'étaient pas suffisantes pour qu'il puisse les traverser. Celui à $d=0,5$ permet d'observer des premiers changements de comportement mécanique de la sonde. Les plans pour les valeurs de $d=0,25$ et 0 permettent de voir l'évolution du comportement des couches fonctionnalisées sous des contraintes de forces plus importantes. Les extractions des plans pour ces valeurs de d sont représentées dans la Figure 129.

Comme attendu, à $d=0,75$, le décalage de fréquence est homogène sur toute la surface analysée. A cette distance, la fréquence moyenne est de 5 ± 1 Hz (l'incertitude correspond à l'écart type), alors que celle utilisée pour la mesure de topographie est de 0 Hz. On déduit qu'il n'y a aucun lien entre la mesure de topographie et la cartographie d'interaction, sinon leurs aspects auraient été similaires.

Pour $d=0,5$, (fréquence moyenne et écart type de 100 ± 27 Hz) la fréquence chute en quelques points (en bleu) de la surface APTES et à l'interface, cela correspond aux indentations du CNT dans cette couche moins dense. En continuant à indenter la surface, à $d=0,25$ (fréquence moyenne et écart type de 182 ± 46 Hz), on retrouve la même différenciation avec des chutes de fréquence toujours causées par l'indentation du CNT, à l'exception d'un

point particulier au bas de l'image avec une fréquence supérieure. On retrouve les minimums (ce qui reste cohérent avec l'indentation locale du CNT dans la couche), avec les maximums dans le dernier plan à $d=0$ (fréquence moyenne et écart type de 247 ± 56 Hz). En analysant tous les plans autour du point particulier ($x=5,3\mu\text{m}$ $y=2,6\mu\text{m}$), on réalise que la fréquence y est toujours supérieure à la moyenne, ce qui fait attribuer cette réponse originale à une interaction spécifique en bord de marche.

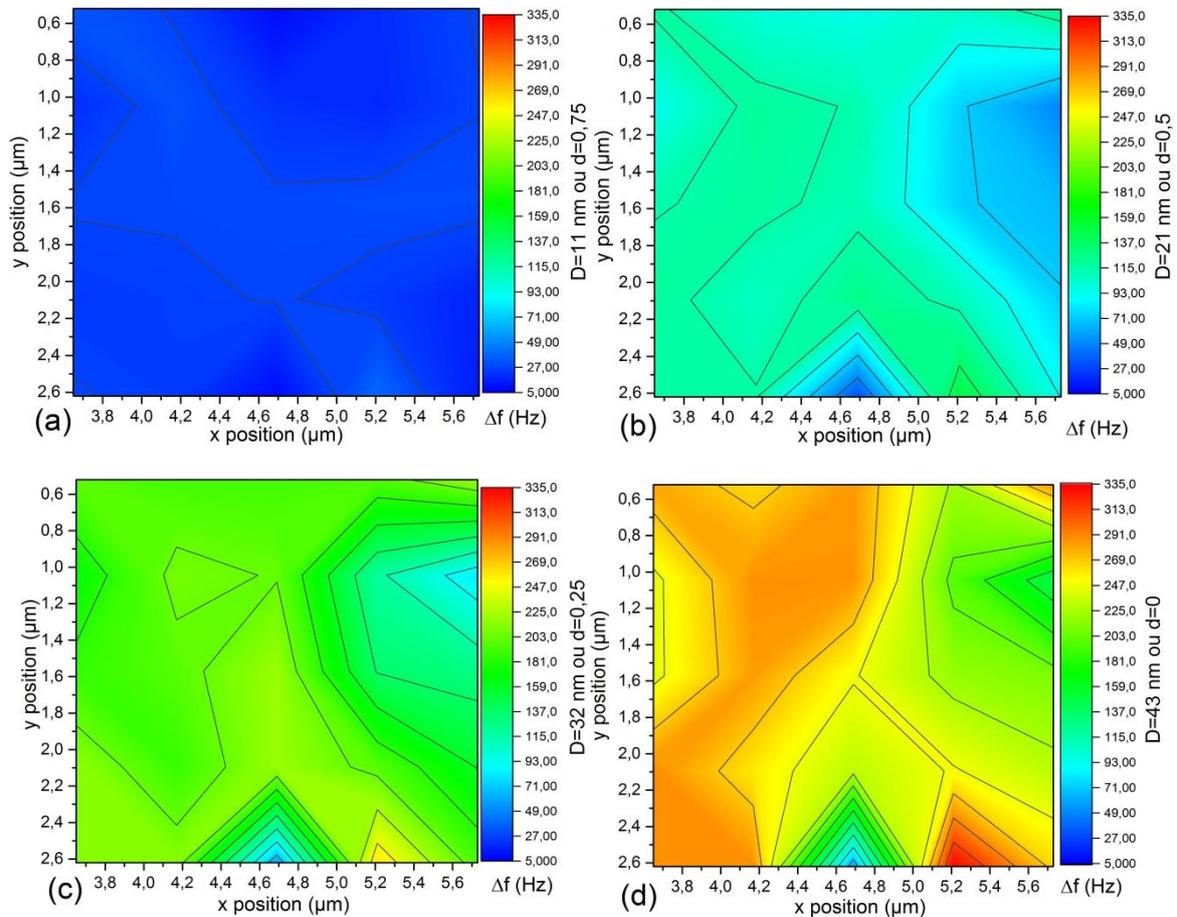


Figure 129 : En (a), l'extraction du plan du cube de données pour $D = 11$ nm ou $d = 0,75$. En (b), l'extraction du plan du cube de données pour $D = 21$ nm ou $d = 0,5$. En (c), l'extraction du plan du cube de données pour $D = 32$ nm ou $d = 0,25$ et en (d), pour $D = 43$ nm ou $d = 0$. L'échelle des couleurs représente le décalage de fréquence non normé pour une comparaison facilitée.

Nous retenons la décorrélation entre l'image de hauteur (cf. Figure 126.c basse résolution et Figure 122.a haute résolution) et la cartographie (cf. Figure 129) qui différencie les propriétés physiques de la surface de sa topographie. À partir de $d \leq 0,75$, la constance des localisations des minimums de fréquence confirme la possibilité de détecter des défauts dans les couches fonctionnalisées. L'origine de ces défauts pourrait être une diminution locale de densité. Comme nos points de mesure sont éloignés de 400 nm, il n'est pas surprenant que la localisation reste identique jusqu'à 43 nm de longueur du CNT avec la surface ($d=0$). Ce protocole pourrait ainsi permettre de détecter la limite de résolution latérale en diminuant graduellement la distance entre les points de mesure.

À notre connaissance, c'est la première fois que cette décorrélation est mise en évidence en fonction des divers canaux d'informations et des différentes distances d'interactions sonde-surface. Même si le CNT n'est pas fonctionnalisé, il différencie les deux types de fonctionnalisation en fonction de : la différence d'amplitude de saut au contact, l'homogénéité surfacique des régimes de contact intermittent des courbes d'approche et la différence de décalage de fréquence pour des forces d'interaction importantes.

6. Les différentes sources d'incertitudes de type B

Jusqu'à présent, nous n'avons estimé que l'incertitude de type A d'origine expérimentale. Pour un travail plus complet, il faudrait évaluer l'incertitude de type B provenant des différentes lois physiques qui régissent nos expériences. Cela permettrait de déterminer si les variations des mesures de cartographies supérieures aux incertitudes de type A sont significatives.

La plupart du temps, les mesures AFM ne sont pas présentées avec une évaluation d'incertitudes, mais quand c'est le cas, seule l'incertitude de type A l'est. A l'inverse des mesures dimensionnelles critiques en microélectronique. En 2011, Wagner et al ont proposé un cadre générique pour la quantification des incertitudes afférentes aux mesures de propriétés mécaniques [189]. Il a été créé pour des modes et pointes standards mais pas pour un mode FM-AFM avec des sondes CNT.

On distingue trois étapes qui contribuent à l'incertitude finale de la mesure lors des mesures FM-AFM :

Etape 1 : Préparation de l'ensemble de l'instrumentation AFM, qui prend en compte les calibrations et préparations nécessaires (calibrage de levier, réglages de l'électronique, acquisition adaptée, calibrage des photodiodes, etc.).

Etape 2 : Conversion des signaux d'acquisition (Signal « AUX1 » en volts en fonction du déplacement du piézo en volts) en courbes de variation de la fréquence (Hz) en fonction de la distance CNT-surface (nm). Comme nous l'avons dit, les signaux de dissipation (causés par les interactions non conservatives) ne sont pas considérés à cause de la complexité des phénomènes dissipatifs et le développement du modèle analytique qui ne permet de comprendre qu'une partie de la dissipation.

Etape 3 : Traduction des paramètres expérimentaux en paramètres physiques ou empiriques par un modèle adapté.

Le diagramme de blocs ci-dessous (cf. Figure 130), illustre les différentes sources d'incertitudes ainsi que leurs propagations.

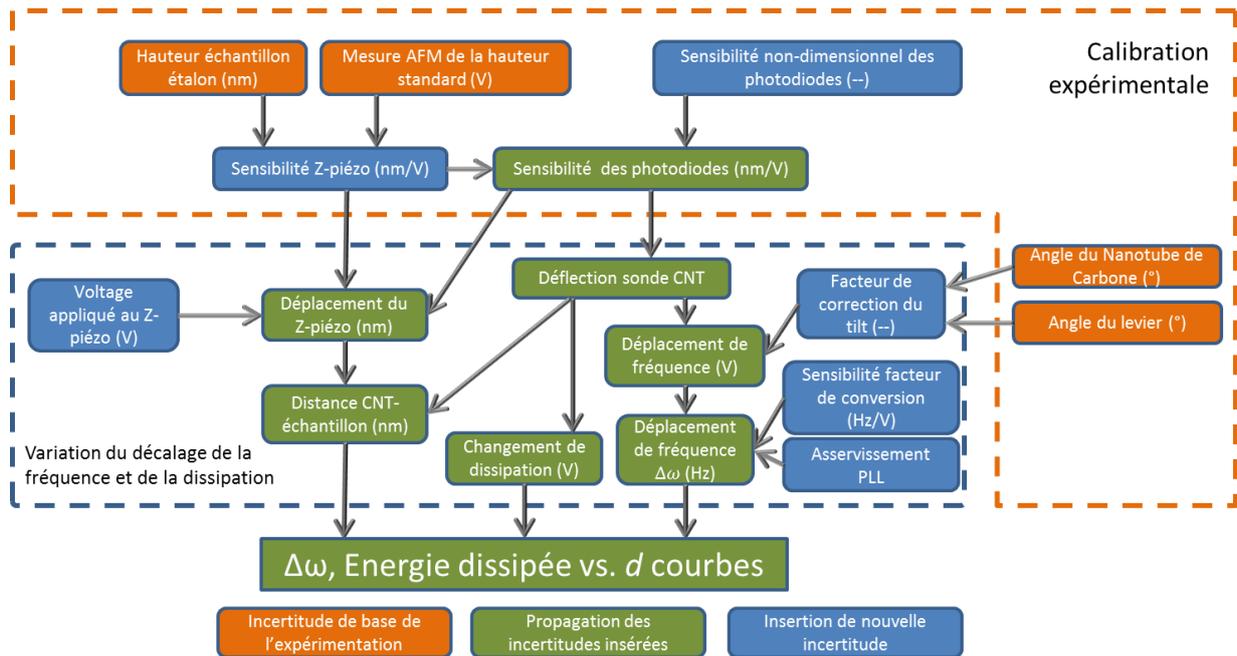


Figure 130 : Diagramme de blocs des incertitudes qui influencent la mesure expérimentale des signaux de décalage de fréquence et de dissipation en fonction du déplacement du CNT.

Les blocs comportent trois couleurs différentes qui représentent la provenance des différentes incertitudes : en orange, les erreurs de calibration ; en bleu, les incertitudes ajoutées et en vert, la propagation de la mesure. La propagation d'incertitudes va être décrite en fonction de ses différentes sources.

La sensibilité Z-piézo (en nm/V) doit être mesurée avec un ensemble d'étalons, dont les hauteurs H_{ref} sont connues. La tension nécessaire, appliquée au Z-piézo, pour déplacer la pointe selon cette hauteur référence est utilisée pour calculer un facteur de sensibilité nommé C_z . La sensibilité des photodiodes est mesurée en fonction du levier utilisé (dans notre cas, un levier de type NCLR). Pour cette mesure, plusieurs courbes d'approche-retrait en mode AM-AFM sont réalisées sur une surface dure (dans notre cas, de l'oxyde de silicium). Le facteur de sensibilité des photodiodes dénommé C_L est donc obtenu. Ces deux paramètres sont corrélés car C_z doit être utilisé pour convertir la tension mesurée des photodiodes. Pour simplifier cette analyse, nous utiliserons un paramètre appelé « sensibilité non-dimensionnelle des photodiodes (m) » relié aux facteurs de sensibilité précédemment décrits par l'équation $m = C_L / C_z$ tirée de [189].

Pour une analyse plus précise, il est possible de considérer l'incertitude provenant des variations dimensionnelles et de l'angle de l'extrémité du CNT vis-à-vis de la surface. Cependant, cette incertitude ne sera pas prise en compte car son impact est jugé comme un facteur de deuxième ordre dans le déplacement de fréquence (la même sonde a été utilisée pour toutes les mesures). Nous considérons donc que la contribution majoritaire du décalage de fréquence du CNT est causée par les variations de ses propriétés mécaniques. Le résultat donnera une incertitude sur le déplacement des fréquences mesurées et sur les déplacements

en Z de la sonde CNT ($\Delta\omega \pm u_\omega$) et ($\Delta z \pm u_z$). Il est possible d'évaluer la propagation d'incertitude par différentes méthodes plus ou moins complexes (série de Taylor, Monte Carlo, Fuzzy logic). Nous avons choisi la méthode de Taylor.

Afin de faciliter les comparaisons, et d'obtenir des paramètres physiques associés aux variations des propriétés du matériau mesuré, les mesures effectuées subissent des conversions (ex : normalisation, utilisation d'un modèle physique approprié). Après ces étapes, de nouvelles variations sont ajoutées à la mesure finale. Un diagramme de blocs (cf. Figure 131) nous renseigne sur ces nouvelles sources d'incertitudes et leurs propagations. Nous constaterons que l'utilisation du modèle physique ajoute plus d'incertitudes à la mesure par rapport à l'utilisation de paramètres empiriques.

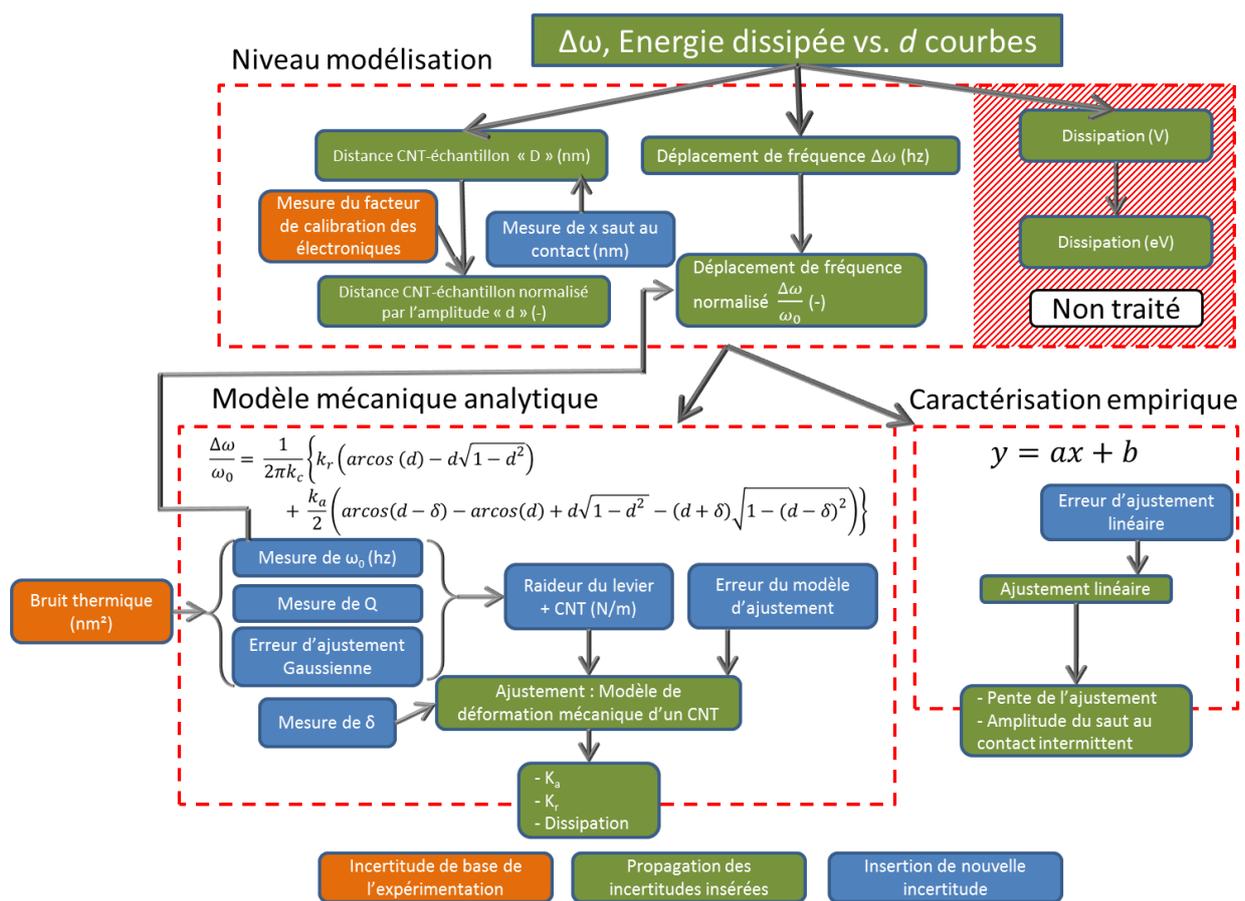


Figure 131 : Diagramme de blocs des incertitudes qui influent sur les mesures finales (k_a , k_r , dissipation, pente, saut au contact) après traitement et ajustement des signaux expérimentaux.

Si nous considérons un modèle physique, (modèle de C. Bernard et al [152] expliqué dans le chapitre 2) il est nécessaire d'introduire de nouveaux paramètres avec leurs incertitudes : le facteur de qualité Q , la raideur du levier k_c , la distance normée nécessaire pour décoller le nanotube δ et la fréquence de résonance proche de la surface ω_0 .

Vu le grand nombre de paramètres, il faudrait prendre en compte leurs inter-corrélations, qui demanderait un calcul de leurs covariances, ce qui n'a pas pu être fait par manque de temps. Ces éléments rendraient le calcul de l'incertitude de type B plus complexe et donnerait une combinaison des deux types d'incertitudes (A et B) plus longue. Pour le calcul d'incertitude de type A (cf. Figure 118), nous avons utilisé le modèle empirique et le modèle physique car il n'y a pas besoin de prendre en considération toutes les incertitudes pour cette mesure d'écart type. Pour le calcul de l'incertitude de type B, il serait plus simple de n'utiliser que le modèle empirique pour le faciliter.

Par manque de temps nous n'avons pas pu effectuer les expériences nécessaires pour établir les différentes sources d'incertitude type B, ce qui constitue une suite pour cette étude.

7. Conclusion

Ce dernier chapitre nous permet de mettre en avant la grande robustesse des sondes CNT. Bien qu'ayant effectué une grande quantité de courbes d'approche-retrait, une sonde CNT est capable de réaliser des images topographiques reproductibles ce qui est impossible à réaliser avec une pointe standard en silicium.

Grâce à sa sensibilité, une sonde CNT permet aussi de différencier une fonctionnalisation (FDTS) d'une autre plus épaisse (APTES). Nous avons pu mettre en avant une décorrélation entre l'interaction du CNT et la topographie mesurée en combinant une image de hauteur et une cartographie de courbes d'approche-retrait. Nous avons mis en évidence des irrégularités de la fonctionnalisation épaisse qui peuvent être liées à des défauts de densité de greffage.

Nous avons pu proposer une méthode détaillée permettant de réaliser des mesures non destructrices pour la surface de l'échantillon. Une expérience menée pendant 3 jours (dans des conditions stables : même échantillon, même sonde CNT, même endroit sur la surface) a permis d'évaluer sa répétabilité, sa reproductibilité et l'incertitude de type A.

Grâce à la stabilité de la mesure quantifiée par la reproductibilité, nous pouvons envisager de réaliser des expérimentations permettant de définir des spécifications de procédés en lien avec nos paramètres de suivi physique (K_a , K_r , distance nécessaire pour décoller) ainsi que des suivis de mesure. Il serait alors possible de calculer la capabilité de mesure.

Conclusion générale :

Ce travail a confirmé notre choix d'une sonde CNT utilisée en mode dynamique FM-AFM pour les mesures en ligne de production des surfaces fonctionnalisées. En associant une méthode de caractérisation avec des protocoles expérimentaux et une analyse des signaux enregistrés, nous avons pu classer les sondes CNT dans différentes catégories en fonction de leurs aptitudes de mesures. Les sondes de grade A permettent de réaliser des images de topographie, ainsi que des courbes d'approche-retrait. Tandis que les sondes de grade B peuvent réaliser soit des images, soit des courbes d'approche-retrait. Les grades C, quant à elles, ne peuvent ni réaliser d'images de topographie ni des courbes d'approche-retrait valides.

Un lien a été fait entre le contrôle de positionnement du CNT sur la pointe en silicium et ces capacités de mesure. Pour avoir une sonde de grade A, il est nécessaire d'avoir un contrôle d'orientation précis et reproductible pendant la soudure du CNT. Il est nécessaire de faire attention au positionnement de celui-ci afin que l'apex de la pointe en silicium n'entre pas en interaction avec le CNT pendant la mesure. Il est important de faire attention à ce que la distance de contact entre le CNT et la pointe soit suffisamment longue pour assurer la stabilité de la fixation du CNT. L'angle du CNT par rapport à la surface a un rôle prépondérant sur la réponse qu'il va donner pendant la mesure. Si le CNT possède un angle trop aigu avec la surface, il vient se coller dessus. A l'inverse, un angle perpendiculaire n'est pas incompatible avec le modèle actuel de déformation des CNT. Pour qu'un CNT ait une réponse compatible avec le modèle physique, il faut qu'il puisse glisser sur la surface étudiée. L'orientation des CNT doit être le plus proche possible de la perpendiculaire dans un des deux sens de visualisation et avec un angle d'environ 20° (de déviation par rapport à la perpendiculaire de la surface) pour l'autre.

Pour la métrologie utilisée en production, nous avons exposé une méthode de mesure en FM-AFM avec une sonde CNT de grade A. Elle permet de ne pas modifier la surface mesurée et d'être dans un régime stable. Cette technique d'utilisation a été testée pendant trois jours pour permettre de quantifier la répétabilité de la mesure, la solidité du CNT et sa sensibilité. Après un contrôle MEB nous avons pu vérifier l'importante robustesse de la sonde CNT confirmée par des paramètres géométriques inchangés malgré quinze images et presque 1800 courbes d'approche-retrait réalisées. En dehors des images, les données collectées sont des courbes d'approche-retrait. Nous avons choisi de suivre des paramètres clefs représentatifs de la réponse du CNT pour faciliter la réalisation d'un suivi de courbes. Pour le suivi des mesures réalisées par le ou les paramètres choisis, nous avons deux possibilités : l'utilisation du modèle mécanique ou empirique. La méthode de mesure métrologique développée a permis de quantifier l'incertitude de type A pour chaque série de mesure d'une sonde de grade A.

La rugosité et la densité spectrale de puissance des images de hauteur d'une surface de silice et d'une surface fonctionnalisée se différencient nettement. Tandis que, dans nos

conditions de mesure, la réponse en fréquence de la sonde CNT utilisée pour nos mesures, manque de sensibilité pour différencier la surface de silice et la surface fonctionnalisée (avec une épaisseur de fonctionnalisation de l'ordre de la monocouche). L'utilisation de la réponse de dissipation des CNT (car plus complexe et peu représentée par le modèle) et/ou des expériences à une amplitude plus faible devraient permettre de les différencier.

Des cartographies d'interaction ont été réalisées sur des surfaces de référence (silice et surface fonctionnalisée) pour en connaître la variabilité de la mesure. Le paramètre de suivi empirique (la pente des courbes) pour les deux surfaces s'est avéré être plutôt stable. Il a été validé avec l'utilisation de l'incertitude totale.

Les mesures de cartographie à l'interface de deux types de fonctionnalisations plus épaisses ont permis d'obtenir une décorrélation entre la topographie et l'interaction du CNT avec la surface.

Dans une perspective d'évolution, nous pouvons continuer à optimiser ce système de mesure (FM-AFM+CNT) afin de le rendre encore plus sensible et lui procurer une meilleure résolution pour permettre la quantification de molécules plus petites. Pour réaliser cette avancée technologique, il est nécessaire d'optimiser plusieurs aspects et de réaliser plusieurs tests de validation :

- Test de la méthode de mesure métrologique avec des sondes CNT mono-paroi,
- Optimisation du traitement automatique de données,
- Optimisation du modèle de déformation mécanique pour inclure des nouveaux comportements de CNT et le signal de dissipation,
- Augmentation de la résolution des cartographies en utilisant les capacités d'échantillonnage du mode Peak-Force (fréquence 1 et 10 kHz) avec un CNT en mode FM,
- Développer des références de mesure pour déterminer la capabilité,
- Quantification des incertitudes de type B et les comparer avec les contributions de type A.

Les résultats de ce travail valident la possibilité de développer la vente de sondes CNT et de proposer un service de caractérisation métrologique.

Bibliographie :

1. Ilarion Pavel, A.B., Alexandre Moatti, Jean-Louis Pautrat, Jean-Louis Robert, *A la découverte du nanomonde*, M.d.à.l.e.s.e.à.l. recherche, Editor. 2005.
2. Kim, H.D., et al., *22.1: Invited Paper: Technological Challenges for Large-Size AMOLED Display*. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2008. **39**(1): p. 291-294.
3. Park, J.-S., et al., *Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review*. Semiconductor Science and Technology, 2011. **26**(3): p. 034001.
4. Arden, W., et al., *"More-than-Moore" White Paper*.
5. *MoreThanMoore observations*. wafer processing, 2011(1).
6. Wilson, A.D. and M. Baietto, *Applications and advances in electronic-nose technologies*. Sensors (Basel), 2009. **9**(7): p. 5099-148.
7. Yu, Q., H. Liu, and H. Chen, *Vertical SiNWAs for biomedical and biotechnology applications*. J. Mater. Chem. B, 2014. **2**(45): p. 7849-7860.
8. Hosseinidoust, Z., A.L. Olsson, and N. Tufenkji, *Going viral: designing bioactive surfaces with bacteriophage*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2014. **124**: p. 2-16.
9. Philippe Andreucci, A.D., Pierre Puget, Eric Colinet, Joshua Whiting. *Apix Analytics*. 2014; Available from: <http://www.apixanalytics.com/team/>.
10. Martin, O., et al., *Modeling and design of a fully integrated gas analyzer using a μ GC and NEMS sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **194**: p. 220-228.
11. Staples, M., et al., *Application of micro- and nano-electromechanical devices to drug delivery*. Pharm Res, 2006. **23**(5): p. 847-63.
12. ROUSSEL, B., *"The BioMEMS market will almost triple in size over the next five years..."*, announces Yole Développement. BioMEMS, a technology & market report from Yole Développement, 2013.
13. Tiec, Y.L., *Chemistry in microelectronics.*, ed. Wiley. 2013.
14. Ma, M. and R.M. Hill, *Superhydrophobic surfaces*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2006. **11**(4): p. 193-202.
15. Ragesh, P., et al., *A review on 'self-cleaning and multifunctional materials'*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(36): p. 14773.
16. Quéré, M.R.D., *L'effet Lotus*. Pour la science, 2006. **347**.
17. Marcel Lahmani, P.B., Philippe Houdy *Les nanosciences. 3, Nanobiotechnologies et nanobiologie*, ed. échelles. 2007.
18. Marco Frasconi, F.M., Tommaso Ferri *Protein immobilization at gold-thiol surfaces and potential for biosensing*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010. **398**(4): p. 1545-1564.
19. Julien Philippe, G.A., Eric Colinet, Mylène Savoye, and E.O.a.J.A. Thomas Ernst, *Fully monolithic and ultra-compact NEMS-CMOS self oscillator based on single crystal silicon resonators and low cost CMOS circuitry*. MEMS, 2014.
20. Rull, J., et al., *Functionalization of silicon oxide using supercritical fluid deposition of 3,4-epoxybutyltrimethoxysilane for the immobilization of amino-modified oligonucleotide*. Applied Surface Science, 2015. **354, Part B**: p. 285-297.
21. Kirby, B.J. and E.F. Hasselbrink, Jr., *Zeta potential of microfluidic substrates: 2. Data for polymers*. Electrophoresis, 2004. **25**(2): p. 203-13.
22. Revil, A., P.A. Pezard, and P.W.J. Glover, *Streaming potential in porous media: 1. Theory of the zeta potential*. Journal of Geophysical Research, 1999. **104**(B9): p. 20021.
23. Ausserré, D. and M.P. Valignat, *Surface enhanced ellipsometric contrast (SEEC) basic theory and $\lambda/4$ multilayered solutions*. Optics Express, 2007. **15**(13): p. 8329-8339.
24. Ausserré D, V.M., *Wide-field optical imaging of surface nanostructures*. Nano Lett. , 2006. **6**(7): p. 1384-1388.

25. Nagl, S., M. Schaeferling, and O.S. Wolfbeis, *Fluorescence Analysis in Microarray Technology*. *Microchimica Acta*, 2005. **151**(1-2): p. 1-21.
26. JABOSKI, A., *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*. *nature*, 1933. **131**: p. 839-840.
27. Sarder, P., D. Maji, and S. Achilefu, *Molecular Probes for Fluorescence Lifetime Imaging*. *Bioconjugate chemistry*, 2015. **26**(6): p. 963-974.
28. Gibson, R.E., *Molecular Imaging, Principles and Practices*, in *Molecular Imaging and Biology*. 2011. p. 808-828.
29. Rodrigues, F., et al., *Red Fluorescent Protein (DsRed) as a Reporter in Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Bacteriology*, 2001. **183**(12): p. 3791-3794.
30. *Cy3 Fluorescent Dyes - Quasar 570 Dragonfly Orange*, e.-M.-. operon, Editor.
31. Group, T.a.C.B., *Visual Molecular Dynamics*.
32. *Rapid Detection of DNA Labelling Efficiency - Determination of Labelling Efficiency of cDNA Samples with Fluorophores CY3 and CY5*, TECAN, Editor.
33. Fouque, B., et al., *Multiple wavelength fluorescence enhancement on glass substrates for biochip and cell analyses*. *Biosens Bioelectron*, 2005. **20**(11): p. 2335-40.
34. Oillic, C., et al., *DNA microarrays on silicon nanostructures: optimization of the multilayer stack for fluorescence detection*. *Biosens Bioelectron*, 2007. **22**(9-10): p. 2086-92.
35. Brunner, C., et al., *Novel calibration tools and validation concepts for microarray-based platforms used in molecular diagnostics and food safety control*. *Anal Bioanal Chem*, 2015. **407**(11): p. 3181-91.
36. 200, J., *International vocabulary of metrology -Basic and general concepts and associated terms (VIM)*. 2012.
37. 106, J., *Evaluation of measurement data - The role of measurement uncertainty in conformity assessment*, JCGM_106_2012_E, Editor. 2012.
38. 1, J.W., *Evaluation of measurement data - guide to the expression of uncertainty in measurement*, J. 100:2008(F), Editor. 2008.
39. Huang, B., *Super-resolution optical microscopy: multiple choices*. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2010. **14**(1): p. 10-14.
40. Eric Betzig, S.W.H., William E. Moerner, *SUPER-RESOLVED FLUORESCENCE MICROSCOPY*. *Kungl. Vetenskaps-Akademien - the royal swedish academy of sciences*, 2014: p. 1-17.
41. Garini, Y., B.J. Vermolen, and I.T. Young, *From micro to nano: recent advances in high-resolution microscopy*. *Current Opinion in Biotechnology*, 2005. **16**(1): p. 3-12.
42. Barattin, R. and N. Voyer, *Chemical Modifications of Atomic Force Microscopy Tips*, in *Atomic Force Microscopy in Biomedical Research: Methods and Protocols*, C.P. Braga and D. Ricci, Editors. 2011, Humana Press: Totowa, NJ. p. 457-483.
43. Riener, C.K., et al., *Heterobifunctional crosslinkers for tethering single ligand molecules to scanning probes*. *Analytica Chimica Acta*, 2003. **497**(1-2): p. 101-114.
44. Barattin, R. and N. Voyer, *Chemical modifications of AFM tips for the study of molecular recognition events*. *Chemical Communications*, 2008(13): p. 1513-1532.
45. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces Ed. 3*. 2011, Elsevier Science: San Diego, CA, USA.
46. Nony, L., *Analysis of the dynamic force microscopy : application to the study of D.N.A*. 2000, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
47. Klapetek, P., *Chapter 6 - Force and Mechanical Properties*, in *Quantitative Data Processing in Scanning Probe Microscopy*, P. Klapetek, Editor. 2013, William Andrew Publishing. p. 127-172.
48. London, F., *The general theory of molecular forces*. *Transactions of the Faraday Society*, 1937. **33**(0): p. 8b-26.
49. Hamaker, H.C., *The London—van der Waals attraction between spherical particles*. *Physica*, 1937. **4**(10): p. 1058-1072.
50. Autumn, K. and N. Gravish, *Gecko adhesion: evolutionary nanotechnology*. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2008. **366**(1870): p. 1575-90.

51. Derjaguin, B., *Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV*. Kolloid-Zeitschrift, 1934. **69**(2): p. 155-164.
52. Cohen, S.R., *An evaluation of the use of the atomic force microscope for studies in nanomechanics*. Ultramicroscopy, 1992. **42**: p. 66-72.
53. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. 2011: Elsevier Science.
54. Bergström, L., *Hamaker constants of inorganic materials*. Advances in Colloid and Interface Science, 1997. **70**: p. 125-169.
55. Hertz, H., *Ueber die Berührung fester elastischer Körper*, in *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelle's Journal)*. 1882. p. 156-171.
56. Boyd, E.J. and D. Uttamchandani, *Measurement of the Anisotropy of Young's Modulus in Single-Crystal Silicon*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2012. **21**(1): p. 243-249.
57. Wortman, J.J. and R.A. Evans, *Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium*. Journal of Applied Physics, 1965. **36**(1): p. 153-156.
58. Soboyejo, W.O. and T.S. Srivatsan, *Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization, and Applications*. 2006: CRC Press.
59. Johnson, K.L., K. Kendall, and A.D. Roberts, *Surface Energy and the Contact of Elastic Solids*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1971. **324**(1558): p. 301-313.
60. Derjaguin, B.V., V.M. Muller, and Y.P. Toporov, *Effect of contact deformations on the adhesion of particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. **53**(2): p. 314-326.
61. Vladimir, V.T. and J.W. Kathryn, *Microstructure and Microtribology of Polymer Surfaces*. ACS Symposium Series. Vol. 741. 1999: American Chemical Society. 548.
62. L. Nony, R.B., and J. P. Aimé', *Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode*. Chem. Phys, 1999. **111**(4): p. 1615-1627.
63. Kopp-Marsaudon, S., et al., *Physics and Physical Chemistry at the Nanotip Scale*, in *Microstructure and Microtribology of Polymer Surfaces*. 1999, American Chemical Society. p. 124-153.
64. J. P. Aimé, * R. Boisgard,² L. Nony,¹ and G. Couturier¹, *Nonlinear Dynamic Behavior of an Oscillating Tip-Microlever System and Contrast at the Atomic Scale*. Phys. Rev. Lett. , 1999. **82**(17): p. 3388-3391.
65. Aimé, J.P., et al., *Relationship between the non linear dynamic behaviour of an oscillating tip-microlever system and the contrast at the atomic scale*. Applied Surface Science, 1999. **140**(3-4): p. 333-338.
66. Butt, H.-J., B. Cappella, and M. Kappl, *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*. Surface Science Reports, 2005. **59**(1-6): p. 1-152.
67. Yagun Zhao, Q.C., Menglu Qian, and John H. Cantrell, *Phase image contrast mechanism in intermittent contact atomic force microscopy*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(9): p. 094311.
68. Albrecht, T.R., et al., *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. Journal of Applied Physics, 1991. **69**(2): p. 668.
69. Giessibl, F.J., *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy*. Science, 1995. **267**(5194): p. 68-71.
70. Pérez., R.G.a.R., *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surf. Sci. Repts., 2002. **47**: p. 197-301.
71. Sugimoto, Y., et al., *Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy*. Nature, 2007. **446**(7131): p. 64-67.
72. Hölscher, H., et al., *Determination of Tip-Sample Interaction Potentials by Dynamic Force Spectroscopy*. Physical Review Letters, 1999. **83**(23): p. 4780-4783.
73. Martin, P., et al., *Experimental determination of conservative and dissipative parts in the tapping mode on a grafted layer: comparison with frequency modulation data*. Nanotechnology, 2005. **16**(6): p. 901.

74. Galja Pletikapića¹, A.B., Svetličić Vesnaa, *Peak force tapping AFM, state of the art tool for quantitative nanomechanical mapping*. Vukoar croatie, 2010.
75. Mazeran, P.-E., L. Odoni, and J.-L. Loubet, *Curvature radius analysis for scanning probe microscopy*. Surface Science, 2005. **585**(1-2): p. 25-37.
76. Martin Munz, J.-H.K., b Oliver Krausec and Debdulal Roya, *Imaging surfaces of nano-scale roughness by atomic forcemicroscopy with carbon nanotubes as tips: a comparative study*. Surface and Interface Analysis, 2010. **43**(11): p. 1365-1452.
77. Odin, C., et al., *Tip's finite size effects on atomic force microscopy in the contact mode: simple geometrical considerations for rapid estimation of apex radius and tip angle based on the study of polystyrene latex balls*. Surface Science, 1994. **317**(3): p. 321-340.
78. Bruker. Available from: <http://www.brukerafmprobes.com/c-216-calibration-references.aspx>.
79. Nanoandmore. Available from: <http://www.nanoandmore.com/afm-calibration-standards.php>.
80. µmasch. Available from: <http://www.spmtips.com/test-structures.afm>.
81. Yacoot, A. and L. Koenders, *Aspects of scanning force microscope probes and their effects on dimensional measurement*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(10): p. 103001.
82. Su, C., et al., *Studies of tip wear processes in tapping mode™ atomic force microscopy*. Ultramicroscopy, 2003. **97**(1-4): p. 135-144.
83. Killgore, J.P., R.H. Geiss, and D.C. Hurley, *Continuous Measurement of Atomic Force Microscope Tip Wear by Contact Resonance Force Microscopy*. Small, 2011. **7**(8): p. 1018-1022.
84. Koo-Hyun Chung, Y.-H.L., Dae-Eun Kim, *Characteristics of fracture during the approach process and wear mechanism of a silicon AFM tip*. ultramicroscopy, 2004. **102**(2): p. 161-171.
85. Larsen, T., et al., *Comparison of wear characteristics of etched-silicon and carbon nanotube atomic-force microscopy probes*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(11): p. 1996.
86. Kroto, H.W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**: p. 162-163.
87. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
88. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
89. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.
90. Bethune, D.S., et al., *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 605-607.
91. Zhang, R., et al., *Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution*. ACS Nano, 2013. **7**(7): p. 6156-6161.
92. Haghbin, S.M.R.K.a.A., *Multi-scale Modeling of Nonlinear Tensile Behavior in Single-walled Carbon Nanotube Reinforced Nanocomposites*. International Journal of Modeling and Optimization, 2011. **1**(3): p. 199-204.
93. F. Y. Lee, A.R.M., S. H. S. Zein, S. P. Chai, *Review of Carbon Nanotubes Growth and Synthesis*. NAPCOL, 2004: p. 405-411.
94. R. Kumar, J.H., C. Leuschner (Eds.), *Nanofabrication towards Biomedical Applications : 2.Synthetic approaches for Carbon Nanotubes*, ed. W. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005. 33-55.
95. Bacon, R., *Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers*. Journal of Applied Physics, 1960. **31**(2): p. 283-290.
96. Iijima, S., T. Ichihashi, and Y. Ando, *Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth*. Nature, 1992. **356**: p. 776-778.
97. Ebbesen, T.W. and P.M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*. Nature, 1992. **358**(6383): p. 220-222.
98. Andreas Thess, R.L., Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria,

- David Tománek, John E. Fischer, Richard E. Smalley, *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. Science, 1996. **273**(5274): p. 483-487.
99. Guo Hong, Y.C., Pan Li, Jin Zhang*, *Controlling the growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using metal and non-metal catalysts*. Carbon, 2012. **50**(6): p. 2067-2082.
 100. Jourdain, V. and C. Bichara, *Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition*. Carbon, 2013. **58**(0): p. 2-39.
 101. Haghbin, A. and S.M.R. Khalili, *Effect of Chiral Angle on Tensile Behavior Modeling of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2012. **21**(6): p. 505-515.
 102. Neyts, E.C., A.C. van Duin, and A. Bogaerts, *Changing chirality during single-walled carbon nanotube growth: a reactive molecular dynamics/Monte Carlo study*. J Am Chem Soc, 2011. **133**(43): p. 17225-31.
 103. Izu, Y., et al., *Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotube from Catalytic Reaction Inside Carbon Nanotube Template*. ACS Nano, 2010. **4**(8): p. 4769-4775.
 104. Dai, H., et al., *Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy*. Nature, 1996. **384**(6605): p. 147-150.
 105. Cattien, V.N., et al., *Carbon nanotube tip probes: stability and lateral resolution in scanning probe microscopy and application to surface science in semiconductors*. Nanotechnology, 2001. **12**(3): p. 363.
 106. Wong, S.S., et al., *Carbon Nanotube Tips: High-Resolution Probes for Imaging Biological Systems*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(3): p. 603-604.
 107. Li, J., A.M. Cassell, and H. Dai, *Carbon nanotubes as AFM tips: measuring DNA molecules at the liquid/solid interface*. Surface and Interface Analysis, 1999. **28**(1): p. 8-11.
 108. Koehne, J.E., et al., *Using carbon nanotube probes for high-resolution three-dimensional imaging of cells*. Ultramicroscopy, 2011. **111**(8): p. 1155-1162.
 109. Meillan, M., et al., *Self-assembled monolayer for AFM measurements of Tobacco Mosaic Virus (TMV) at the atomic level*. RSC Advances, 2014. **4**(23): p. 11927-11930.
 110. Woolley, A.T., et al., *Structural biology with carbon nanotube AFM probes*. Chemistry & Biology, 2000. **7**(11): p. R193-R204.
 111. J.H. Hafner, C.-L.C., A.T. Woolley, C.M. Lieber, *Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes*. Biophysics and Molecular Biology, 2001. **77**: p. 73-110.
 112. Goto, H., et al., *Biofunctionalization of carbon nanofiber tips for scanning probe microscopy using thin Au coating and immobilized biorecognition molecules*. Carbon, 2014. **68**: p. 638-645.
 113. Wilson, N.R. and J.V. Macpherson, *Carbon nanotube tips for atomic force microscopy*. Nat Nano, 2009. **4**(8): p. 483-491.
 114. Salvétat, J.-P., et al., *Mechanical properties of carbon nanotubes*. Applied Physics A, 1999. **69**(3): p. 255-260.
 115. Chopra, N.G. and A. Zettl, *Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube*. Solid State Communications, 1998. **105**(5): p. 297-300.
 116. Lu, J.P., *Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes*. Physical Review Letters, 1997. **79**(7): p. 1297-1300.
 117. Sánchez-Portal, D., et al., *Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes*. Physical Review B, 1999. **59**(19): p. 12678-12688.
 118. Iijima, S., et al., *Structural flexibility of carbon nanotubes*. The Journal of Chemical Physics, 1996. **104**(5): p. 2089-2092.
 119. Yakobson, B.I., C.J. Brabec, and J. Bernholc, *Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response*. Physical Review Letters, 1996. **76**(14): p. 2511-2514.
 120. Srivastava, D., C. Wei, and K. Cho, *Nanomechanics of carbon nanotubes and composites*. Applied Mechanics Reviews, 2003. **56**(2): p. 215-230.

121. Slattery, A.D., et al., *Efficient attachment of carbon nanotubes to conventional and high-frequency AFM probes enhanced by electron beam processes*. *Nanotechnology*, 2013. **24**(23): p. 235705.
122. Jai, C., *Nanomechanics at the interfaces : Investigating phospholipids layers and air-liquid interface*. 2007, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
123. Dai, H., N. Franklin, and J. Han, *Exploiting the properties of carbon nanotubes for nanolithography*. *Applied Physics Letters*, 1998. **73**(11): p. 1508-1510.
124. Nishino, T., T. Ito, and Y. Umezawa, *Carbon Nanotube Scanning Tunneling Microscopy Tips for Chemically Selective Imaging*. *Analytical Chemistry*, 2002. **74**(16): p. 4275-4278.
125. Yan, H., et al., *Fabrication and Characterization of CNT-Based Smart Tips for Synchrotron Assisted STM*. *Journal of Nanomaterials*, 2015. **2015**: p. 7.
126. Morán Meza, J.A., et al., *Fabrication of ultra-sharp tips from carbon fiber for scanning tunneling microscopy investigations of epitaxial graphene on 6H-SiC(0 0 0 1) surface*. *Carbon*, 2015. **86**: p. 363-370.
127. de Asis, E.D., et al., *High spatial resolution single multiwalled carbon nanotube electrode for stimulation, recording, and whole cell voltage clamping of electrically active cells*. *Applied Physics Letters*, 2009. **95**(15): p. 153701.
128. de Asis, E.D., et al., *Four probe architecture using high spatial resolution single multi-walled carbon nanotube electrodes for electrophysiology and bioimpedance monitoring of whole tissue*. *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(9): p. 093701.
129. Wolny, F., et al., *Magnetic force microscopy measurements in external magnetic fields—comparison between coated probes and an iron filled carbon nanotube probe*. *Journal of Applied Physics*, 2010. **108**(1): p. 013908.
130. Seiji, A., N. Hidehiro, and N. Yoshikazu, *Influence of stiffness of carbon-nanotube probes in atomic force microscopy*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000. **33**(21): p. 2673.
131. Snow, E.S., P.M. Campbell, and J.P. Novak, *Single-wall carbon nanotube atomic force microscope probes*. *Applied Physics Letters*, 2002. **80**(11): p. 2002.
132. Shapiro, I.R., et al., *Influence of Elastic Deformation on Single-Wall Carbon Nanotube Atomic Force Microscopy Probe Resolution*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(36): p. 13613-13618.
133. Solares, S.D., et al., *Mechanisms of Single-Walled Carbon Nanotube Probe–Sample Multistability in Tapping Mode AFM Imaging*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(23): p. 11493-11500.
134. Santiago D. Solares, Y.M., and William A. Goddard III, *Influence of the Carbon Nanotube Probe Tilt Angle on the Effective Probe Stiffness and Image Quality in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(35): p. 16658-16664.
135. Strus, M.C., et al., *Imaging artefacts in atomic force microscopy with carbon nanotube tips*. *Nanotechnology*, 2005. **16**(11): p. 2482-2492.
136. Strus, M.C. and A. Raman, *Identification of multiple oscillation states of carbon nanotube tipped cantilevers interacting with surfaces in dynamic atomic force microscopy*. *Physical Review B*, 2009. **80**(22).
137. MARSAUDON, S., *CNT as ideal AFM probes an update*. *Imaging and Microscopy*, 2012. **4**.
138. AG, N. *PointeProbe silicon AFM probes, type : NCLR*. Available from: <http://www.nanoworld.com/pointprobe-tapping-mode-reflex-coated-afm-tip-nclr>.
139. Bitri, N., et al., *Electrochemistry using single multiwalled carbon nanotubes - A step further*. *Carbon*, 2014. **69**: p. pp. 113-121.
140. Subramoney, S.V.R.S., *Applied Physics of Carbon Nanotubes - Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices*. *NanoScience and Technology*, ed. 1. 2005: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
141. Seydou, M., et al., *Molecular mechanics investigations of carbon nanotube and graphene sheet interaction*. *Physical review B*, 2009. **80**(24).

142. Seydou, M., et al., *Atomic force microscope measurements and LCAO-S²+ vdW calculations of contact length between a carbon nanotube and a graphene surface*. Physical Review B, 2011. **83**(4): p. 045410.
143. Treacy, M.M.J., T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **381**(6584): p. 678-680.
144. Krishnan, A., et al., *Young's modulus of single-walled nanotubes*. Physical Review B, 1998. **58**(20): p. 14013-14019.
145. Poncharal, P., et al., *Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes*. Science, 1999. **283**(5407): p. 1513-1516.
146. Kutana, A., et al., *Amplitude Response of Single-Wall Carbon Nanotube Probes during Tapping Mode Atomic Force Microscopy: Modeling and Experiment*. Nano Letters, 2006. **6**(8): p. 1669-1673.
147. Walters, D.A., et al., *Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(25): p. 3803-3805.
148. Wong, E.W., P.E. Sheehan, and C.M. Lieber, *Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes*. Science, 1997. **277**(5334): p. 1971-1975.
149. Buchoux, J., et al., *Carbon nanotubes adhesion and nanomechanical behavior from peeling force spectroscopy*. The European Physical Journal B, 2011. **84**(1): p. 69-77.
150. MARSAUDON, S., *Propriétés mécanique de matériaux mous à l'échelle du nanomètre : de l'ordre vers le désordre*. 2008.
151. BERNARD, C., *Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules*. 2007, Université de Bordeaux 1.
152. Bernard, C., et al., *Competition of elastic and adhesive properties of carbon nanotubes anchored to atomic force microscopy tips*. Nanotechnology, 2008. **19**(3): p. 035709.
153. Kis, A., et al., *Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging*. Nat Mater, 2004. **3**(3): p. 153-157.
154. Koh, A.L., et al., *Oxidation of Carbon Nanotubes in an Ionizing Environment*. Nano Letters, 2016. **16**(2): p. 856-863.
155. Suzuki, S. and Y. Kobayashi, *Low-Energy Irradiation Damage in Single-Walled Carbon Nanotubes*. MRS Online Proceedings Library Archive, 2007. **994**: p. 0994-F04-02 (12 pages).
156. Krasheninnikov, A.V. and K. Nordlund, *Irradiation effects in carbon nanotubes*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **216**: p. 355-366.
157. Krasheninnikov, A.V. and F. Banhart, *Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams*. Nat Mater, 2007. **6**(10): p. 723-733.
158. Dietzel, D., et al., *Mechanical properties of a carbon nanotube fixed at a tip apex: A frequency-modulated atomic force microscopy study*. Physical review B, 2005. **72**(3).
159. J. Buchoux¹, L.B., a, S. Marsaudon¹, and J.-P. Aimé¹, *Carbon nanotubes adhesion and nanomechanical behavior from peeling force spectroscopy*. THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B, 2011. **84**(1): p. 69-77.
160. Mark C. Strus, A.R., Luis Zalamea, R. Byron Pipes and Cattien V. Nguyen *Nanomechanics of Peeling Studied Using the Atomic Force Microscope*. ASME 2007 International Design Engineering Technical Conferences and Computers and Information in Engineering Conference, 2007. **3**: p. 627-632.
161. Strus, M.C., et al., *Peeling force spectroscopy: exposing the adhesive nanomechanics of one-dimensional nanostructures*. Nano Lett, 2008. **8**(2): p. 544-50.
162. Ageev, O.A., et al., *Investigation of Effect of Geometrical Parameters of Vertically Aligned Carbon Nanotubes on their Mechanical Properties*. Advanced Materials Research, 2014. **894**: p. 355-359.
163. Rius, G. and M. Yoshimura, *Cooperative Multiwalled Carbon Nanotubes for Enhanced Force Spectroscopy*. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2012. **10**(0): p. 341-345.

164. NONY, L., *Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'A.D.N.* 2000, Université Bordeaux 1.
165. Juan FRANCISCO Gonzalez Martinez, I.N.C., Jose Abad and Jaime Colchero, *Nanoscale measurement of the power spectral density of surface roughness : how to solve a difficult experimental challenge* Nanoscale Research Letters, 2012. **7**(174).
166. Gerard, G.M.a.P., *A step towards length scale corrected and instrument independent surface roughness analysis.* MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2012. **23**.
167. Petr Klapetek, D.N., et Christopher Anderson, *Guide utilisateur Gwyddion.* 2015. p. 157.
168. Barber, S.K., et al., *Development of pseudorandom binary arrays for calibration of surface profile metrology tools.* Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2009. **27**(6): p. 3213.
169. Mack, C.A., *Systematic Errors in the Measurement of Power Spectral Density.* SPIE, 2013. **8681**.
170. R. GAVRILA, A.D., D.MARDARE, *A Power Spectral Density Study of Thin Films Morphology Based on AFM Profiling.* ROMANIAN JOURNAL OF INFORMATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2007. **10**(3): p. 291-300.
171. Wyart, Y., et al., *Membrane characterization by microscopic methods: Multiscale structure.* Journal of Membrane Science, 2008. **315**(1-2): p. 82-92.
172. Christopher J. Walsh, A.J.L., and Bozenko F. Oreb, *Power spectral density analysis of optical substrates for gravitational-wave interferometry.* APPLIED OPTICS, 1999. **38**(22): p. 4790-4801.
173. David Nečas, P.K. *Gwyddion.* 2014 2016-03-08; 1.83:[Available from: <http://gwyddion.net/>].
174. Wade, L.A., et al., *Correlating AFM Probe Morphology to Image Resolution for Single-Wall Carbon Nanotube Tips.* Nano Letters, 2004. **4**(4): p. 725-731.
175. Shih, P.J. and S.H. Cai. *Frequency Response of Carbon Nanotube Probes during Tapping Mode of Atomic Force Microscopy.* in *Applied Mechanics and Materials.* 2013. Trans Tech Publ.
176. BUCHOUX, J., *Nanotube de carbone comme sondes en microscopie à force atomique : nanomécanique et étude à l'interface air-liquide de fluides complexes.* 2011, Université de bordeaux 1.
177. Koenders2, A.Y.a.L., *Recent developments in dimensional nanometrology using AFMs.* MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2011. **22**.
178. Koochi, A., et al., *New approach to model the buckling and stable length of multi walled carbon nanotube probes near graphite sheets.* Materials & Design, 2011. **32**(5): p. 2949-2955.
179. Alireza Yekrangi, E.M., *Buckling of Multi Walled Carbon Nanotube Probes with Small Number of Layers near Graphite Sheets.* Life Science Journal, 2012. **9**(4): p. 5605-5609.
180. Noghrehabadi, A., et al., *A new solution on the buckling and stable length of multi wall carbon nanotube probes near graphite sheets.* Procedia Engineering, 2011. **10**: p. 3725-3733.
181. Chabrier, D., B. Bhushan, and S. Marsaudon, *Humidity effect on the interaction between carbon nanotubes and graphite.* Applied Surface Science, 2010. **256**: p. 4672-4676.
182. Rauer, C., et al., *Hydrophobic direct bonding of silicon reconstructed surfaces.* Microsystem Technologies, 2013. **19**(5): p. 675-679.
183. MEILLAN, M., *Immobilisation de biomolécules sur des monocouches auto-assemblées et élaboration de sondes AFM à nanotubes de carbone fonctionnalisés pour des mesures d'interactions ligand-récepteur,* in 33. 2014, Bordeaux.
184. Ph. Roussignol, A.L., A.-M. Bonnot, J.-L. Sauvajol, *Nanotube suspendu.* J3N.
185. Poyet, B., *Conception d'un microscope à force atomique métrologique.* 2010. p. 1 vol. (249 f.).
186. coporation, B., *Dimension Icon Atomic Force Microscope System with ScanAsyst.* 2013. **Rev B2**.
187. DOMENICHINI, B.; ICB UMR 6303]. Available from: <http://icb.u-bourgogne.fr/fr/accueil/132-membres/permanents/enseignants-chercheurs/522-bruno-domenichini.html>.

188. American Society of Mechanical, E., *Surface texture : (surface roughness, waviness, and lay) : ASME B46.1-2009*. 2010, New York, N.Y.: American Society of Mechanical Engineers.
189. Wagner, R., et al., *Uncertainty quantification in nanomechanical measurements using the atomic force microscope*. *Nanotechnology*, 2011. **22**(45): p. 455703.

Annexe :

1. Script de traitements donnés non optimisé pour la conversion de dix courbes d'approche en mode FM :

```
////////////////////////////////search files in folder////////////////////////////////
newbook; //créé un nouveau book
dlgPath path:=path$ init:="C:\votre chemin de dossier"; //désigne le chemin d'accès
findfiles path:=path$ ext:="*-graph-0-curve-0.txt"; //trouve toute les datas commencent par * et finissant par "-graph-0-
curve-0" en .txt dans path$
impASC //les importe en ASCII
options.Names.FNameToBk:=0 //sans renommer le book
options.FileStruct.NumericSeparator:=1; //avec comme séparateur 1.000,0
newbook; //créé un nouveau book car l'impasc utilise le book actif
findfiles path:=path$ ext:="*-graph-1-curve-0.txt"; //trouve toute les data commencent par * et finissant par "-graph-1-
curve-0" en .txt dans path$
impASC //les importe en ASCII
options.Names.FNameToBk:=0 //sans renommer le book
options.FileStruct.NumericSeparator:=1; //avec comme séparateur 1.000,0
////////////////////////////////get a initial parameterof treatment////////////////////////////////
String surface$ = "XX";
String nmtip$ = "NCL3-26";
String st$ = " Avant Après imagerie";
String point$ = "point n°";
String jrs$ = "jour n°";
String S$ = "122"; // insert la sensibilité
String F$ = "156423"; // insert la fréquence primaire d'ocillation en F
String A$ = "43"; // insert l'amplitude d'oscillation
string courbe1$ = "n°1 - Pointe %(nmtip$)"; //insert les noms de légende en variable
string courbe2$ = "n°2 - A = %(A$) nm";
string courbe3$ = "n°3 - %(st$)";
string courbe4$ = "n°4 - Extension";
string courbe5$ = "n°5 - %(surface$)";
string courbe6$ = "n°6 - %(point$)";
string courbe7$ = "n°7 - %(jrs$)";
string courbe8$ = "n°8";
string courbe9$ = "n°9";
string courbe10$ = "n°10";
string unitdissip$ = "V"; //insert l'unité de légende de dissipation
//////////////////////////////// Use GetN dialog to collect userdata:////////////////////////////////
getn
(Pointe nommé) nmtip$
(Surface) surface$
(Frequency "Hz") F$
(Statue) St$
(jours n°) jrs$
(point n°) point$
(Sensibility "Hz/V") S$
(Amplitude "nm") A$
(Unité dissipation) unitdissip$
(Legend graphique) :@G //sous menu
(Courbe 1) courbe1$
(Courbe 2) courbe2$
(Courbe 3) courbe3$
(Courbe 4) courbe4$
(Courbe 5) courbe5$
(Courbe 6) courbe6$
(Courbe 7) courbe7$
(Courbe 8) courbe8$
(Courbe 9) courbe9$
(Courbe 10) courbe10$
(Experiment information); //nom générale du menu ouvert
```

```

string courbe1$ = "n°1 - Pointe %(nmtip$)"; //insert les noms de légende en variable
string courbe2$ = "n°2 - A = %(A$) nm";
string courbe3$ = "n°3 - %(st$)";
string courbe5$ = "n°5 - %(surface$)";
string courbe6$ = "n°6 - %(point$)";
string courbe7$ = "n°7 - %(jrs$)";
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////stock les wk name dans variable pour fréquence////////////////////////////////////
win -a [book2]; //active le book2
string Frek1$ = %(wks.name$); //copie le nom du sheet dans Frek1
win -a [book3];
string Frek2$ = %(wks.name$);
win -a [book4];
string Frek3$ = %(wks.name$);
win -a [book5];
string Frek4$ = %(wks.name$);
win -a [book6];
string Frek5$ = %(wks.name$);
win -a [book7];
string Frek6$ = %(wks.name$);
win -a [book8];
string Frek7$ = %(wks.name$);
win -a [book9];
string Frek8$ = %(wks.name$);
win -a [book10];
string Frek9$ = %(wks.name$);
win -a [book11];
string Frek10$ = %(wks.name$);
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////stock les wk name dans variable pour disipation////////////////////////////////////
win -a [book12]; //active le book12
string dissip1$ = %(wks.name$); //copie le nom du sheet dans dissip1
win -a [book13];
string dissip2$ = %(wks.name$);
win -a [book14];
string dissip3$ = %(wks.name$);
win -a [book15];
string dissip4$ = %(wks.name$);
win -a [book16];
string dissip5$ = %(wks.name$);
win -a [book17];
string dissip6$ = %(wks.name$);
win -a [book18];
string dissip7$ = %(wks.name$);
win -a [book19];
string dissip8$ = %(wks.name$);
win -a [book20];
string dissip9$ = %(wks.name$);
win -a [book21];
string dissip10$ = %(wks.name$);
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////traitement de la fréquence////////////////////////////////////
win -a [book1]; //active le book1
wks.name$="Fréquence"; //Renome le worksheet
colcopy irng:=[Book2]Frek1$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(1:2) data:=1 format:=1 lname:=1; //copie les signaux de
fréquence dans le book 1 emplacement 1 et 2
colcopy irng:=[Book3]Frek2$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(3:4) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book4]Frek3$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(5:6) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book5]Frek4$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(7:8) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book6]Frek5$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(9:10) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book7]Frek6$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(11:12) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book8]Frek7$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(13:14) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book9]Frek8$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(15:16) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book10]Frek9$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(17:18) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book11]Frek10$(1:2) orng:=[Book1]"Fréquence"!(19:20) data:=1 format:=1 lname:=1;
//////////////////////////////////// Renomme toute les légendes du feuillet pour le futur graphique////////////////////////////////////
Col(2)[C]$ = courbe1$;
Col(4)[C]$ = courbe2$;
Col(6)[C]$ = courbe3$;
Col(8)[C]$ = courbe4$;
Col(10)[C]$ = courbe5$;

```



```

Col(38) = ((Col(16)-Ysaut8)*%(S$));
Col(39) = -(col(17)-Xsaut9)*1E9);
Col(40) = ((Col(18)-Ysaut9)*%(S$));
Col(41) = -(col(19)-Xsaut10)*1E9);
Col(42) = ((Col(20)-Ysaut10)*%(S$));
for (ii = 23; ii<=43; ii+=2) //Converti la colonne 23 jusqu'à la colonne 43 en X par incrément de 2
{
book1!wks.col$(ii).type = 4;
}
plotxy iy:=[book1]Fréquence!(?,23:42) plot:=200 ogl:=[Graph fréquence]; //trace graph de la colon 21 à 40 !! important d'avoir des
colonnes XY si non fonctionne pas
laysetscale axis:=x to:=10 inc:=1; //Force la légende x de 10 par incrémentation de 1
////////////////////
////////////////////Partie de normalisation de la partie fréquence////////////////////
win -a [book1]; //active le book1
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(23:24) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(1:2) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1; //Copie les
data des données non normé du feuillet Fréquence dans un nouveau feuillet nommé Fréquence-normé
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(25:26) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(3:4) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(27:28) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(5:6) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(29:30) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(7:8) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(31:32) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(9:10) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(33:34) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(11:12) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(35:36) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(13:14) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(37:38) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(15:16) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(39:40) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(17:18) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
colcopy irng:=[Book1]"Fréquence"!(41:42) orgn:=[Book1]"Fréquence-normé"!(19:20) data:=1 format:=1 lname:=1 commentaires:=1 units:=1;
page.active = 3; //active le feuillet du livre (book1) en fonction de sa position
Col(1)[L]$ = d =D/A;
Col(2)[L]$ = u = delta F/F0;
Col(1) = (col(1)+%(A$))/%(A$); //Norme le déplacement en fonction de l'amplitude
Col(2) = Col(2)/%(F$); //norme le shift de fréquence en fonction de la fréquence du levier
Col(3) = (col(3)+%(A$))/%(A$);
Col(4) = Col(4)/%(F$);
Col(5) = (col(5)+%(A$))/%(A$);
Col(6) = Col(6)/%(F$);
Col(7) = (col(7)+%(A$))/%(A$);
Col(8) = Col(8)/%(F$);
Col(9) = (col(9)+%(A$))/%(A$);
Col(10) = Col(10)/%(F$);
Col(11) = (col(11)+%(A$))/%(A$);
Col(12) = Col(12)/%(F$);
Col(13) = (col(13)+%(A$))/%(A$);
Col(14) = Col(14)/%(F$);
Col(15) = (col(15)+%(A$))/%(A$);
Col(16) = Col(16)/%(F$);
Col(17) = (col(17)+%(A$))/%(A$);
Col(18) = Col(18)/%(F$);
Col(19) = (col(19)+%(A$))/%(A$);
Col(20) = Col(20)/%(F$);
plotxy iy:=[book1]Fréquence-normé!(?,1:20) plot:=200 ogl:=[Graph fréquence normé]; //trace graph de la colonne 1 à 20 !!
important d'avoir des colonnes XY si non fonctionne pas
laysetscale axis:=x to:=1.05 inc:=0.1; //Force la légende x de 1.05 par incrémentation de 0.1
////////////////////
////////////////////Partie smoothing des données////////////////////
win -a [book1];
page.active = 3; //Active la page 3 pour copié se servir de celle-ci
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!2 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(1,2) npts:=5 baseline:=two_ends; //lisse
les données par une méthode FFT d'un facteur 10 et l'envoi dans un nouveau feuillet
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!4 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(3,4) npts:=5 baseline:=two_ends;
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!6 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(5,6) npts:=5 baseline:=two_ends;
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!8 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(7,8) npts:=5 baseline:=two_ends;
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!10 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(9,10) npts:=5 baseline:=two_ends;
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!12 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(11,12) npts:=5 baseline:=two_ends;
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!14 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(13,14) npts:=5 baseline:=two_ends;
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!16 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(15,16) npts:=5 baseline:=two_ends;
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!18 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(17,18) npts:=5 baseline:=two_ends;
smooth iy:=[book1]Fréquence-normé!20 method:=fft oy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(19,20) npts:=5 baseline:=two_ends;
//////////////////// Renomme toute les légendes du feuillet pour le futur graphique////////////////////
page.active = 4; //active le page 4 du livre
Col(1)[L]$ = d =D/A;

```

```

Col(2)[L]$ = u = delta F / FO;
Col(2)[C]$ = courbe1$;
Col(4)[C]$ = courbe2$;
Col(6)[C]$ = courbe3$;
Col(8)[C]$ = courbe4$;
Col(10)[C]$ = courbe5$;
Col(12)[C]$ = courbe6$;
Col(14)[C]$ = courbe7$;
Col(16)[C]$ = courbe8$;
Col(18)[C]$ = courbe9$;
Col(20)[C]$ = courbe10$;
plotxy iy:=[book1]Smooth-Fréquence-normé!(?,1:20) plot:=200 ogl:=[Graph smooth fréquence normé]; //trace graph de la colon 1 à
20 !! important d'avr des colonne XY si non fonctionne pas
laysetscale axis:=x to:=1.05 inc:=0.05; //force l'axe des x à démarer à 1.05 avec un incrémen de 0.05
////////////////////////////////////
//////////////////////////////////// traitement de la dissipation////////////////////////////////////
win -a [book1];
newsheet name:="Dissipation" cols:=44 xy:="XY" book:=Book1; //crée une nouvelle feuille nommée Dissipation avec 40 colonne XY
colcopy irng:=[Book12]"dissip1$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(1:2) data:=1 format:=1 lname:=1; //copie les signaux de
dissipation
colcopy irng:=[Book13]"dissip2$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(3:4) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book14]"dissip3$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(5:6) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book15]"dissip4$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(7:8) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book16]"dissip5$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(9:10) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book17]"dissip6$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(11:12) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book18]"dissip7$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(13:14) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book19]"dissip8$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(15:16) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book20]"dissip9$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(17:18) data:=1 format:=1 lname:=1;
colcopy irng:=[Book21]"dissip10$"!(1:2) orgng:=[Book1]"Dissipation"!(19:20) data:=1 format:=1 lname:=1;
//////////////////////////////////// Renome toute les légendes du feuillet pour le futur graphique////////////////////////////////////
page.active = 5; //active la page 5 du livre (book1) en fonction de sa position
Col(23)[L]$ = D;
Col(23)[U]$ = nm;
Col(24)[L]$ = Damping;
Col(24)[U]$ = unitdissip$;
Col(24)[C]$ = courbe1$;
Col(26)[C]$ = courbe2$;
Col(28)[C]$ = courbe3$;
Col(30)[C]$ = courbe4$;
Col(32)[C]$ = courbe5$;
Col(34)[C]$ = courbe6$;
Col(36)[C]$ = courbe7$;
Col(38)[C]$ = courbe8$;
Col(40)[C]$ = courbe9$;
Col(42)[C]$ = courbe10$;
Col(23) = -(col(1)-Xsaut1)*1E9;
Col(24) = Col(2);
Col(25) = -(col(3)-Xsaut2)*1E9;
Col(26) = Col(4);
Col(27) = -(col(5)-Xsaut3)*1E9;
Col(28) = Col(6);
Col(29) = -(col(7)-Xsaut4)*1E9;
Col(30) = Col(8);
Col(31) = -(col(9)-Xsaut5)*1E9;
Col(32) = Col(10);
Col(33) = -(col(11)-Xsaut6)*1E9;
Col(34) = Col(12);
Col(35) = -(col(13)-Xsaut7)*1E9;
Col(36) = Col(14);
Col(37) = -(col(15)-Xsaut8)*1E9;
Col(38) = Col(16);
Col(39) = -(col(17)-Xsaut9)*1E9;
Col(40) = Col(18);
Col(41) = -(col(19)-Xsaut10)*1E9;
Col(42) = Col(20);
plotxy iy:=[book1]Dissipation!(?,23:42) plot:=200 ogl:=[Graph dissipation]; //trace graph de la colon 21 à 40
laysetscale axis:=x to:=10 inc:=1; //Force l'échelle x a commencé à 10 par incrément de 1
////////////////////////////////////
//////////////////////////////////// normalisation de la dissipation////////////////////////////////////
win -a [book1];
colcopy irng:=[Book1]"Dissipation"!(23,24) orgng:=[Book1]"Dissipation-normé"!(1,2) data:=1 format:=1 lname:=1 comments:=1 units:=1;

```


2. Script d'ajustement linéaire

```

////////////////////////////////////
// Script for analysis of AFM data in a origin workbook organized
// by 2 columns alternating Distance - Signal data; the indicator for start columns analysis
// is a string column label "Delta F"
// Author: C.Beitia, L.Robin
// Date :11/08/2014
// script version 1.01.18 first version release to beta test;-)
// The input windows allow to define, the number of point to use at fitting but also
// The sheet number id into which the frequency shift is in the file in case this vary
// In addition allow to change the string used to search the frequency shift column
////////////////////////////////////
// First, declare the variables to be used:////////////////////////////////////
int ff = 20, Sheetnumber=3;
string measurement_type$="Frecuency",String_Research$="u = delta F/F0", units$="Hz", event$="Suivi des paramètres";
// Use GetN dialog to collect user data:
getn
(Steps for fit) ff
(Sheet number) Sheetnumber
(Measurement Type) measurement_type$
(String Search) String_Research$
(Range Units) units$
(Event Name) event$
(Experiment information);
////////////////////////////////////Open the prepared files////////////////////////////////////
dlgfile;
doc -o %(fname$); // Abbreviation of "document -open"
////////////////////////////////////création workbook////////////////////////////////////
newbook name:=event$ sheet:=2; // creat the new workbook with a sheet "paramètres and damping"
page.active=2;
wks.name$="Damping"; // Set name of sheet 2 to Damping
page.active=1;
wks.name$="Parameters"; // Set name of sheet 1 to Parameter
wks.ncols = 12; // Set the number of columns to 11
wks.nrows = 100; // Set the number of rows to 100
Col(1)[C]$ = Deltaf_min; // Set column names
Col(2)[C]$ = Dmin;
Col(3)[C]$ = D_Fit_range;
Col(4)[C]$ = Slope;
Col(5)[C]$ = Intercept;
Col(6)[C]$ = Slop_Error;
Col(7)[C]$ = Intercep_Error;
Col(8)[C]$ = Peasonr(corr_coef);
Col(9)[C]$ = Number of used points;
Col(10)[C]$ = IDRow_min;
Col(11)[C]$ = IDCol_min;
Col(12)[C]$ = IDRow_D=1;
////////////////////////////////////create second sheet and assign name to columns
page.active=2;
wks.ncols = 13; // Set the number of columns to 5
wks.nrows = 100; // Set the number of rows to 100
Col(1)[C]$ = Damping_min; // Set column names
Col(2)[C]$ = Dmin;
Col(3)[C]$ = Delta_D1;
Col(4)[C]$ = Delta_D2;
Col(5)[C]$ = D_Fit_range;
Col(6)[C]$ = Slope;
Col(7)[C]$ = Intercept;
Col(8)[C]$ = Slop_Error;
Col(9)[C]$ = Intercep_Error;
Col(10)[C]$ = Peasonr(corr_coef);
Col(11)[C]$ = Number of used points;
Col(12)[C]$ = IDRow_min;
Col(13)[C]$ = IDCol_min;
////////////////////////////////////Data analysis in results sheet
Win -a [book1]; //make active book 1 and the sheet of the input value
page.active=Sheetnumber;
nc=$(wks.nCols);type $(nc); //get number of rows and columns in the specified sheet
nr=$(wks.nRows);type $(nr);

```

```

rr = 1; //variable initialization
cl=1;
first=1;
loop(cl,1,nc) //This loop is looking in the label for the column with "string_Research"
value
{cellvalue0=cell(1,cl); // check if all the columns in nc have data or not and reset nc to proper value
string name$=%{[Book1],cl,L}; // Check if col(cl)[L]$="" then keep the value of the column in cl0
gg=isna(cellvalue0); //check if the given cell is empty or not, return 1 is empty
if (name$==String_Research) cl0=cl;
if (gg==1 && first==1) {ncmax=cl;first=2};
}
nc=ncmax-1; //reset nc value
break -b Analysis in progress... (1/4); //open progress bar with caption
break -r cl0 nc; //The range value for the progress bar
    for (ii = cl0; ii<=nc; ii+=2)
{
    break -p ii; //The current value for the progress bar is ii
    Win -a [book1]; //reset value to book1 and page active to sheet frequency shit
    page.active = Sheetnumber; //from the for loop last action into which book2 is active
    cl=ii-1;
    loop (cr,1,nr) //This loop look redefine the range into which the min value going
    { //to be applied, depending of experiment initial data is noisy
        cellvalue=%{[book1],cl,cr}; // and the min algorithm value will not be correct
        if (cellvalue >= 1) nr1=cr; // from the 1 value for D/A, an its index ID a new range is defined in mm
        };
        range mm = [book1]!wcol(ii)[nr1:nr]; // and the min value found in this new data range
        aa = min(mm);
        rl=1;
        Dmin=0;
        loop(rl,1,nr) //This loop is looking in the label for the cell information related to min
        {value=%{[book1],ii,rl}; // Check if value is equal to min
        if (value==aa) // from the cell ID (nrmin for the row and ncmin for the colum) of the min
value
        {nrmin=rl; // the values are stored and the range data to be fitted from the min value
        ncmin=ii; // is defined and fit is performed in the ss (x-range xmin+Number of point from input
        Dmin=cell(nrmin,ncmin-1); // and tt is the y range ymin + number of point from input
        cl3=ncmin-1;
        cl4=nrmin+ff;
        Rfit=cell(nrmin,cl3)-cell(cl4,cl3);
        range ss = [book1]!wcol(cl3)[nrmin:cl4];
        range tt = [book1]!wcol(ncmin)[nrmin:cl4];
        fitLR iy=(ss,tt); // fit of the linear data range
        counter=counter+2; //need to check this counter debugging task
        }
        Win -a [book2]; //set book2 and page active to fequency shift to input the data for the
analysed column
        page.active=1;
        cell(rr,1) = $(aa);
        cell(rr,2) = $(Dmin);
        cell(rr,3) = $(Rfit);
        cell(rr,4) = $(fitlr.b);
        cell(rr,5) = $(fitlr.a);
        cell(rr,6) = $(fitlr.berr);
        cell(rr,7) = $(fitlr.aerr);
        cell(rr,8) = $(fitlr.r);
        cell(rr,9) = $(fitlr.pts);
        cell(rr,10) = $(nrmin);
        cell(rr,11) = $(ncmin);
        cell(rr,12) = $(nr1);
        rr=rr+1;
    }
}
break -end; // done, close the dialog box;
//////////
////////// Start Damping treatment //////////
Win -a [book1];
page.active=Sheetnumber+3;
nc=${wks.nCols};type $(nc);
nr=${wks.nRows};type $(nr);
nc=;
nr=;

```

```

rr = 1;
jc=10;
jr=1;
loop(cl,1,nc) //This loop is looking in the label for the column with "string_Research" value
{cellvalue0=cell(1,cl); // check if all the columns in nc have data or not and reset nc to proper value
//string name$=%{[Book1],cl,L}; // Check if col(cl)[L]$="" then keep the value of the column in cl0
gg=isna(cellvalue0); //check if the given cell is empty or not, return 1 is empty
//if (name$==String_Research) cl0=cl;
if (gg==1 && first==1) {ncmax=cl;first=2};
}
nc=ncmax-1;
ncmax=;
nc=;
cl=2;
break -b Analysis in progress... (2/4); //open progress bar with caption
break -r cl nc; //The range value for the progress bar
first=1;
for (ii = cl; ii<=nc; ii+=2)
{
    break -p ii; //The current value for the progress bar is ii
    Win -a [book2]; //use information from the first analysis to find the min value
    page.active=1; //associated energy that allow avoiding spurious data fitting
    nrmin=cell(jr,jc);
    ncmin=cell(jr,jc+1);
    n1value=cell(jr,jc+2);
    jr=jr+1; //once the id of the min cell is found then a range to
    cl3=ncmin-1; //perform the fit is defined based again in number of point
    cl4=nrmin+ff; //from the input data
    Win -a [book1];
    page.active = Sheetnumber+3;
    EnergieMin=cell(nrmin,ncmin);
    DistanceMin=cell(nrmin,cl3);
    Energie0=cell(n1value,ncmin);
    Delta_D1=EnergieMin-Energie0;
    Energie0=;
    EnergieMin=;
    first=;
    if (first ==1) {Energie_ref=Energie0;first=2};
    first=;
    Delta_D2=Energie_ref-Energie0;
    Rfit=cell(nrmin,cl3)-cell(cl4,cl3);
    range ss = [book1]!wcol(cl3)[nrmin:cl4];
    range tt = [book1]!wcol(ncmin)[nrmin:cl4];
    fitLR iy:=(ss,tt); //fit is performed in the new defined energy range and all associated parameter
calculated
    Win -a [book2]; // book2 and damping sheet is activated
    page.active=2; // all results parameters are saved
    cell(rr,1) = $(EnergieMin);
    cell(rr,2) = $(DistanceMin);
    cell(rr,3) = $(Delta_D1);
    cell(rr,4) = $(Delta_D2);
    cell(rr,5) = $(Rfit);
    cell(rr,6) = $(fitlr.b);
    cell(rr,7) = $(fitlr.a);
    cell(rr,8) = $(fitlr.berr);
    cell(rr,9) = $(fitlr.aerr);
    cell(rr,10) = $(fitlr.r);
    cell(rr,11) = $(fitlr.pts);
    cell(rr,12) = $(nrmin);
    cell(rr,13) = $(ncmin);
    rr=rr+1;
}
break -end; // done, close the dialog box;

```

3. Script d'ajustement du modèle de déformation mécanique

```
////////////////////////////////////
// Script for analysis of AFM data in a origin workbook organized
// by 2 columns alternating Distance - Signal data; the indicator for start columns analysis
// is a string column label "Delta F"
// Author: C.Beitia, L.Robin
// Date :01/11/2015
// script version 1.01.21first version release to beta test;-)
// The input windows allow to define, the number of point to use at fitting but also
// The sheet number id into which the frequency shift is in the file in case this vary
// In addition allow to change the string used to search the frequency shift column
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
/// First, declare the variable to be used:////////////////////////////////////;

Sheetnumber=3;
double kc=48.0,delta=0.3;
string measurement_type$="Frecuency",String_Research$="u = delta F/F0", units$="Hz", event$="Experiment #2";

////////////////////////////////////
// Use GetN dialog to collect user data:////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
getn
(Sheet number) Sheetnumber
(Measurement Type) measurement_type$
(String Search) String_Research$
(Range Units) units$
(Event Name) event$
(Cantilever initial Cst) kc
(delta-initial) delta
(Experiment information);
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////Open the prepared files////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
dlgfile;
doc -o %(fname$); // Abbreviation of "document -open"
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////création workbook////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
newbook name:=event$ sheet:=2; // create the new workbook with a sheet "paramètres and damping
page.active=2;
wks.name$="Damping"; // Set name of sheet 2 to Damping
page.active=1;
wks.name$="Parameters"; // Set name of sheet 1 to Parameter
wks.ncols = 11; // Set the number of columns to 11
wks.nrows = 100; // Set the number of rows to 100
Col(1)[C]$ = Deltaf_min; // Set column names
Col(2)[C]$ = kcantilever;
Col(3)[C]$ = Delta;
Col(4)[C]$ = kr;
Col(5)[C]$ = kr_error;
Col(6)[C]$ = ka;
Col(7)[C]$ = ka_Error;
Col(8)[C]$ = chi2;
Col(9)[c]$ = Rcorr_coeff;
Col(10)[C]$ = Number_iter;
Col(11)[C]$ = IDRow_min;
Col(12)[C]$ = IDRow_max;
Col(13)[C]$ = PointFits;
////////////////////////////////////
Win -a [book1]; //make active book 1 and the sheet of the input value
page.active=3;
nc=$(wks.nCols);type $(nc); //get number of rows and columns in the specified sheet
nrmax=$(wks.nRows);type $(nrmax); //from the for loop last action into which book2 is active

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////variable initialization////////////////////////////////////
nc0=1;
```

```

rr=1;
For (nc0>=1;nc0<=nc;nc0=nc0+2) //This loop is looking in the label for the column with "string_Research" value
{
//////////
//////////this section define the range to be used in the fitting section//////////
//////////
Dataset temp=wcol(nc0+1); //This define a dataset to use the limit command
    limit temp; //limit comment without option to gather all limits value in dataset
    Dmin=limit.ymin;
    nrmax=limit.size;
    nrmin=limit.imin;
    Drange=nrmax-nrmin; //Calculates from limit the number of used point for fitting
    range ss = [book1]!wcol(nc0)[nrmin:nrmax]; //Define the x range to be used in the fitting
    range tt = [book1]!wcol(nc0+1)[nrmin:nrmax]; //Define the y range to be used in the fitting
//////////
////////// This section if for the fitting contrary to previous version this one fit nonlinear
////////// with the analytical model describing the interminttent contact between the CNT probe and the surface ref: ;function was code on
the script building before hand for calling from the script
//////////
    nlbegin iy:=(ss,tt) func:=NTC_Interminttent nltre:=ParamTree; // fit of the linear data range
    ParamTree.ka=0.6;
    ParamTree.kr=0.3;
    ParamTree.kc=kc; // Fix the cantilever value to the input value entered in the
dialog box;
    ParamTree.f_kc=1; // Fix the cantilever value at fit
    ParamTree.b=delta; // Fix the delta value to the input value entered in the dialog
box;
    ParamTree.f_b=1; // Fix the cantilever value at fit;
    nlpara; // this will open a dialog to monitor parameter values, disable
because non useful
    nlfitt;
    nlend 1; // continue to run following scripts to finish the fitting
//////////
    Win -a [book2]; //set book2 and page active to fequency shift to input the data
for the analysed column
    page.active=1;
    cell(rr,1) = $(Dmin);
    cell(rr,2) = $(ParamTree.kc);
    cell(rr,3) = $(ParamTree.b);
    cell(rr,4) = $(ParamTree.kr);
    cell(rr,5) = $(ParamTree.e_kr);
    cell(rr,6) = $(ParamTree.ka);
    cell(rr,7) = $(ParamTree.e_ka);
    cell(rr,8) = $(ParamTree.chisqr);
    cell(rr,9) = $(ParamTree.r);
    cell(rr,10) = $(paramTree.niter);
    cell(rr,11) = $(nrmin);
    cell(rr,12) = $(nrmax);
    cell(rr,13) = $(Drange);
rr=rr+1;
//////////
Win -a [book1]; //reset value to book1 and page active to sheet frequency shit
page.active =3; //from the for loop last action into which book2 is active
}

```

Titre : Pointes AFM à nanotube de carbone pour la métrologie in-line de procédés de fonctionnalisations de surface.

Résumé :

Actuellement, les recherches sur la fonctionnalisation des surfaces sont en pleine effervescence. Dans ce manuscrit, nous proposons une approche innovante pour mesurer l'efficacité de cette fonctionnalisation. Cette approche est basée sur l'utilisation d'un microscope à force atomique, opérant dans un mode dit de « modulation de fréquence ». Cet outil couplé aux pointes greffées d'un nanotube de carbone, que nous appellerons « sonde », permet d'obtenir des mesures qu'il serait impossible d'effectuer avec des pointes standards. En métrologie, afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures, nous avons besoin d'avoir des sondes ayant des caractéristiques les plus similaires possibles. Ceci a nécessité la mise en œuvre d'une méthode pour optimiser la fabrication des sondes, ainsi qu'une définition de critères pour les classer dans différents grades de qualités. L'incertitude de répétabilité et de reproductibilité des mesures effectuées avec des sondes de grade « A » a été quantifiée. Ces mesures ont démontré que ces sondes sont compatibles en termes de robustesse et de sensibilité pour la caractérisation de surfaces fonctionnalisées, dont l'épaisseur est supérieure à la monocouche. Des mesures de cartographie effectuées sur de deux types de surfaces fonctionnalisées ont permis de dissocier la mesure de topographie de la réponse mécanique du nanotube en interaction avec la surface.

Mots clés : fonctionnalisation de surface, microscope à force atomique, nanotube de carbone.

Title: AFM probe with Carbon Nanotube for in line metrology of surface functionalization processes.

Abstract:

At present, the researches on the surface functionalization are in full effervescence. In this manuscript, we propose an innovative approach to measure the efficiency of this functionalization. This approach is based on the use of an atomic force microscope, operating in a mode called "frequency modulation". This tool coupled with the grafted tips with a carbon nanotube, which we will call "probe", allows to obtain measurements which would be impossible to make with standard tips. However, in metrology, in order to ensure good reproducibility of the measurements, we need to have probes with characteristics that are as similar as possible. This required the implementation of a method to optimize the manufacture of the probes, as well as a definition of criteria to classify them in different grades of qualities. The uncertainty of repeatability and reproducibility of the measures made with probes of rank "A" were quantified. These measurements have demonstrated that these probes are compatible in terms of robustness and sensitivity for the characterization of functionalized surfaces, whose thickness is superior to the monolayer. Mapping measurements carried out on two types of functionalized surfaces enable to dissociate the topography measurement from the mechanical response of the nanotube in interaction with the surface.

Keywords: surface functionalization, atomic force microscopy, carbon nanotube.

CEA LETI [DRT/DTSI/SSURF/LSJ, 17 rue des Martyrs - 38054 Grenoble cedex 9]
CBMN [UMR 5248, Bât. B14, Allée de Geoffroy St Hilaire – 33600 Pessac]