



**UNIVERSITE DE  
STRASBOURG**



**ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE (ED 182)**

Institut de physique et chimie des matériaux (Strasbourg)

# **THESE**

présentée par : Marion HURIER

soutenue le : 23 septembre 2021

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Disciple / Spécialité : Physique et Nanophysique

**Imagerie et spectroscopie à l'échelle nanométrique de couches de nanoparticules métalliques avec un microscope à force atomique**

**Jury :**

LECLÈRE Philippe (Rapporteur externe)

PLUCHERY Olivier (Rapporteur externe)

RUBIN Anne (Rapporteur interne)

RASTEI Mircea (Directeur de thèse)

GALLANI Jean-Louis (Invité)



# Remerciements

Je tiens à remercier tous ceux qui de près ou de loin à l'université, au laboratoire ou dans mon entourage m'ont permis et aidé de mener à bien cette thèse. De vifs remerciements à mon directeur de thèse Mircea RASTEI pour m'avoir encadrée toutes ces années durant la thèse et le stage de master, pour m'avoir toujours poussée à aller plus loin, me poser les bonnes questions, me permettre de me dépasser dans mon travail et pour m'avoir donné de nombreux conseils qui me seront précieux pour la suite. Merci !

Un merci tout particulier à Manouel PICHOS pour son aide quotidienne, soutien et partage de petits trucs bien utiles pour le travail. Ce travail d'équipe et ces discussions ont fait que cette thèse a été agréable au quotidien. Un grand merci à Jean-Louis GALLANI avoir été membre invité de mon jury et pour toute l'aide que ce soit pour les spectres UV-vis, les relectures et le soutien moral. Je tiens à remercier Bertrand DONNIO pour les réseaux de NPs sur lesquels j'ai pu m'amuser durant cette thèse et les détails en chimie, dans la mesure de ma compréhension. Un grand merci à Nicolas BEYER pour son aide technique et mécanique sur les modifications apportées à notre microscope, sans qui notre manipulation ne serait pas aussi efficace et comporterait beaucoup plus de scotch. Merci à Maxime WIEREZ-KIEN pour les simulations. Merci au reste du département DMO pour toute l'aide et l'accueil au sein de l'équipe, grâce à qui chaque jours étaient agréables.

Merci à Mircea VOMIR et Alberto BARSELLA pour leurs expertises en optiques, conseils et aides pour les réglages dès qu'un laser est impliqué dans nos mesures. Merci aussi à Paul-Antoine HERVIEUX pour sa précieuse aide pour des calculs. Merci aussi à Thejaswi TUMKUR qui a été de passage pour la collaboration sur le PiFM. Merci à tous ceux des autres départements de l'IPCMS qui ont fait que la bavarde que je suis a passé de très heureuses années ici au laboratoire.

Merci pour mes amis de l'ICube avec qui on a pu avoir de longues discussions sur nos thèses respectives qui ont été un fort soutien. Merci à ma famille et amis qui, même si la compréhension de ma thèse a été difficile pour le rythme de travail ou le contenu, ont fait en sorte de me soutenir du mieux possible et m'ont permis d'avancer. Un merci particulier à ma sœur Sophie HURIER, j'espère pouvoir te soutenir dans ta thèse comme tu l'as fait pour la mienne !

Et pour la fin, un très très grand merci à Adrien APPELGREN, qui en partageant mon quotidien depuis plusieurs années a pu me soutenir tout au long de cette thèse et su faire preuve de compréhension et de patience chaque jour pour m'aider à aller de l'avant. Merci pour tout. Ton aide grandement assistée par ton félicidé à poils roux Tybalt et ton soutien sans failles ont fait que j'ai pu aller jusqu'au bout de ce grand défi. Merci !



## Déclaration sur l'honneur *Declaration of Honour*

J'affirme être informé que le plagiat est une faute grave susceptible de mener à des sanctions administratives et disciplinaires pouvant aller jusqu'au renvoi de l'Université de Strasbourg et passible de poursuites devant les tribunaux de la République Française.

Je suis conscient(e) que l'absence de citation claire et transparente d'une source empruntée à un tiers (texte, idée, raisonnement ou autre création) est constitutive de plagiat.

**Au vu de ce qui précède, j'atteste sur l'honneur que le travail décrit dans mon manuscrit de thèse est un travail original et que je n'ai pas eu recours au plagiat ou à toute autre forme de fraude.**

*I affirm that I am aware that plagiarism is a serious misconduct that may lead to administrative and disciplinary sanctions up to dismissal from the University of Strasbourg and liable to prosecution in the courts of the French Republic.*

*I am aware that the absence of a clear and transparent citation of a source borrowed from a third party (text, idea, reasoning or other creation) is constitutive of plagiarism.*

***In view of the foregoing, I hereby certify that the work described in my thesis manuscript is original work and that I have not resorted to plagiarism or any other form of fraud.***

**Nom : Prénom :** HURIER Marion

**Ecole doctorale :** PCP (ED.182)

**Laboratoire :** IPCMS (UMR 7504)

**Date :** 29/10/2021



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Matériaux auto-organisés</b>	<b>7</b>
1.1 Métamatériaux . . . . .	7
1.2 Nanoparticules plasmoniques en interaction . . . . .	8
1.2.1 Absorption optique de nanoparticules d'or . . . . .	11
1.3 Réseaux de nanoparticules . . . . .	13
<b>2 Imagerie à force atomique</b>	<b>17</b>
2.1 Introduction . . . . .	17
2.2 Interactions pointe-surface . . . . .	19
2.2.1 Modes particuliers d'acquisition de signaux . . . . .	22
2.3 Mode oscillant . . . . .	23
2.3.1 Oscillation mécanique du levier . . . . .	24
2.3.2 Signaux acquis . . . . .	27
2.3.3 Paramètres impactant l'imagerie . . . . .	28
2.4 Pointes AFM utilisées . . . . .	30
<b>3 Imagerie d'objets enterrés</b>	<b>33</b>
3.1 Introduction . . . . .	33
3.2 Dispositif expérimental . . . . .	35
3.3 Formation de l'image en contraste de phase . . . . .	36

3.4	Imagerie des nanoparticules enterrées . . . . .	37
3.5	Évolution de la phase avec l'interaction . . . . .	39
3.5.1	La topographie avec augmentation de l'interaction . . . . .	42
3.5.2	Courbes d'approche-retrait sur les zones de différentes rigidités . . . . .	43
3.6	Simulations . . . . .	45
3.6.1	Choix du levier . . . . .	48
3.7	Conclusion . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Développement de l'imagerie et de la spectroscopie PiFM dans le domaine visible</b>	<b>51</b>
4.1	Introduction . . . . .	51
4.1.1	Interaction lumière-matière et l'AFM . . . . .	52
4.2	Forces photo-induites . . . . .	53
4.3	Montage expérimental . . . . .	56
4.4	Contraintes expérimentales . . . . .	58
4.5	Développement du PiFM : cas des feuillets de TMDs : $MoS_2$ et $WS_2$ . . . . .	59
4.5.1	Le choix des feuillets de TMDs . . . . .	59
4.5.2	Imagerie PiFM . . . . .	60
4.5.3	Spectres de forces photo-induites sur les feuillets de TMDs . . . . .	62
4.6	Dépendance verticale du signal PiFM . . . . .	65
4.7	Conclusion . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Réseaux de nanoparticules d'or : étude électrostatique</b>	<b>69</b>
5.1	Introduction . . . . .	69
5.2	Forces électrostatiques . . . . .	69
5.2.1	EFM sur réseaux de nanoparticules d'or . . . . .	71
5.3	Mesure du potentiel de contact . . . . .	73
5.3.1	Principe du Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) . . . . .	73
5.3.2	KPFM sur réseaux de nanoparticules d'or . . . . .	74
5.4	Mesures en fonction de la tension . . . . .	75



5.5	Paraboles électrostatiques avec des leviers souples . . . . .	76
5.5.1	Paraboles électrostatiques sur des réseaux de NPs sur mica . . . . .	77
5.5.2	Paraboles électrostatiques sur une couche métallique continue . . . . .	80
5.5.3	Rôle des substrats diélectriques . . . . .	81
5.6	Simulations . . . . .	83
5.6.1	Résolution spatiale et KPFM . . . . .	83
5.6.2	Résolution spatiale et distance inter-particule . . . . .	87
5.7	Conclusion . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Effets photoinduits par la lumière</b>	<b>91</b>
6.1	Introduction . . . . .	91
6.2	Effets photothermiques dans le levier . . . . .	92
6.2.1	Effets photothermiques et changement de phase . . . . .	92
6.2.2	Effets photothermiques et changements de position de la pointe . . . . .	95
6.3	Effets de photovoltage sur la dynamique du levier . . . . .	98
6.4	Effets de photovoltages et effets photothermiques combinés . . . . .	100
6.5	Conclusion . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Réseaux de nanoparticules, spectroscopie optique à l'échelle nanométrique par PiFM</b>	<b>103</b>
7.1	Introduction . . . . .	103
7.2	Spectre UV-Vis sur des nanoparticules d'or . . . . .	104
7.3	Imagerie PiFM sur réseaux de nanoparticules . . . . .	105
7.4	Spectroscopie PiFM sur réseaux de nanoparticules . . . . .	106
7.5	Conclusion . . . . .	108
	<b>Conclusion</b>	<b>111</b>
	<b>Publications et conférences</b>	<b>119</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>141</b>



# Introduction

Ce travail de thèse porte sur le développement d'une technique de spectroscopie optoélectronique basée sur la réponse mécanique d'une sonde résonnante d'un microscope à force atomique (AFM). Le but était d'obtenir des spectres d'absorption à l'échelle nanométrique et d'outrepasser les limites de résolution imposées par la diffraction de la lumière dans le domaine du visible. Nous avons cherché à caractériser les propriétés optiques de nano-objets isolés ou de réseaux de nanoparticules déposés sur des surfaces. Pouvoir caractériser spatialement et optiquement à une échelle nanométrique ces systèmes représente un enjeu important dans le développement de nouveaux matériaux opto-électroniques. Les NPs organisées en réseaux sont étudiées notamment pour réaliser des métamatériaux photoniques, pour lesquels il faut une organisation spatiale et une activité optique à grande échelle.

Les méthodes de caractérisation décrites dans cette thèse utilisent un microscope à force atomique (AFM). A l'aide de cette technique de microscopie en champ proche nous avons tout d'abord utilisé une approche particulière pour imager spatialement les NPs en exploitant la phase d'oscillation de la pointe AFM. Ceci nous a permis de révéler l'organisation de NPs enterrées dans plusieurs nanomètres de ligands organiques, là où la topographie permettait uniquement de distinguer les contours des amas de NPs. Pour les caractérisations optiques, nous avons développé un système optique d'excitation compatible avec le microscope. Ce système consiste dans l'utilisation d'un laser accordable en longueur d'onde dans le domaine du visible. Plusieurs développements instrumentaux nécessaires pour la détection de forces locales induites par la lumière ont été ainsi effectués pour accéder à des informations spectrales. L'excitation optique introduite par absorption de la lumière au niveau de la jonction pointe-surface a permis l'obtention des images, ainsi que des spectres basés sur les forces photoinduites en fonction de la longueur d'onde. Des détails structuraux ont pu alors être observés suivant les longueurs d'ondes appliquées, traduisant la nature spectrale des zones mesurées. Ces détails

se sont révélés dans les images des forces photoinduites plus résolues à plusieurs reprises que ce que permettait de distinguer la topographie. Les résultats apportent une dimension supplémentaire à la microscopie AFM en ouvrant la porte à des études optiques nécessitant une haute résolution spatiale et spectrale dans le domaine du visible.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante : dans le chapitre 1, nous allons brièvement introduire les métamatériaux et plus particulièrement les réseaux de NPs métalliques fonctionnalisées avec des ligands organiques. Par la même occasion nous allons ajouter quelques détails sur les échantillons que nous avons étudié durant cette thèse. Dans le chapitre 2 nous rappellerons les principes de fonctionnement d'un microscope à force atomique ainsi que quelques particularités et techniques utilisées pour les détections de force effectuées. Dans le chapitre 3 la technique en contraste de phase pour observer spatialement à l'échelle nanométrique des réseaux de NPs sera présentée. Par la suite nous allons détailler la méthode développée pour imager des forces photoinduites à l'échelle nanométrique afin d'obtenir des spectres informant sur l'absorption optique. Dans le chapitre 4 sera présentée l'application de cette technique à forces photoinduites sur des matériaux bidimensionnels afin d'explorer les mécanismes de formation du signal. La question de la nature exacte des forces qui s'exercent sur le levier sera posée. Le chapitre 5 explore via des mesures électrostatiques plusieurs scénarios possibles. La microscopie de forces photoinduites nécessite l'illumination de l'ensemble pointe-surface, l'impact de la lumière sur un levier AFM est étudié dans le chapitre 6. Nous nous intéressons dans le chapitre 7 aux forces photoinduites sur nos réseaux de NPs avec une étude approfondie sur les forces photo-induites dans le visible.

# Chapitre 1

## Matériaux auto-organisés

### 1.1 Métamatériaux

Les métamatériaux sont dans la recherche actuelle un domaine qui étudie la réponse photonique de matériaux composites dont on contrôle l'organisation interne, la distance entre les éléments et leurs tailles [1] [2]. La structuration interne confère des propriétés physiques bien différentes du matériaux massifs dont sont issus les constituants. La taille des constituants et leur séparation ont un lien direct avec le domaine d'application et la longueur d'onde de la radiation électromagnétique utilisée. Les premiers types de métamatériaux ont été obtenus par lithographie optique [1]. La limite de taille des composants étant de l'ordre de quelques micromètres, les métamatériaux obtenus fonctionnaient dans le domaine des micro-ondes. Pour atteindre le domaine de la lumière visible, il est maintenant clair que la structuration interne doit être à une échelle nanométrique.

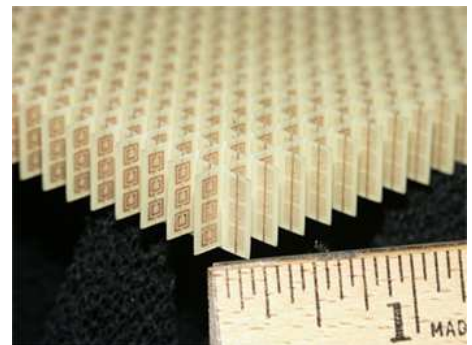


FIGURE 1.1 – Exemples de métamatériaux fabriqués par lithographie optique à une échelle millimétrique [1]

## 1.2 Nanoparticules plasmoniques en interaction

Les NPs fonctionnalisées par voie chimique pour être auto-assemblées peuvent présenter des propriétés optiques et plasmoniques très intéressantes pour diverses applications [3, 4]. Ces structures hybrides composées des NPs métalliques entourées de ligands organiques sont par exemple un enjeu majeur pour des applications en optique, la production d'énergie et son stockage, la chimie, la micro-électronique, les technologies de l'information, etc. L'aspect intéressant dans l'utilisation des matrices organiques est la possibilité qu'elles offrent pour préserver les propriétés intrinsèques des NPs incorporées [5]. De plus, ces matrices permettent de contrôler des propriétés résultant de la séparation interparticulaire [3, 6]. Des fonctionnalités additionnelles peuvent être acquises en modifiant la nature des molécules organiques. La fonctionnalisation de NPs permet de contrôler leur organisation ainsi que la symétrie des assemblages finaux [7, 8, 9]. Avoir la possibilité de caractériser ces systèmes à l'échelle nanométrique est ainsi d'une grande importance pour contrôler les relations entre la structure et les propriétés. Cependant, le fait que ces NPs soient enterrées dans des matrices organiques peut freiner l'utilisation des techniques de caractérisation telles que la microscopie en champ proche ou la microscopie électronique. Le développement d'une technique locale de caractérisation structurale et capable d'accéder aussi à des propriétés optiques doit s'accompagner d'une méthode d'imagerie efficace afin de pouvoir révéler la position des NPs individuelles dans la zone étudiée.

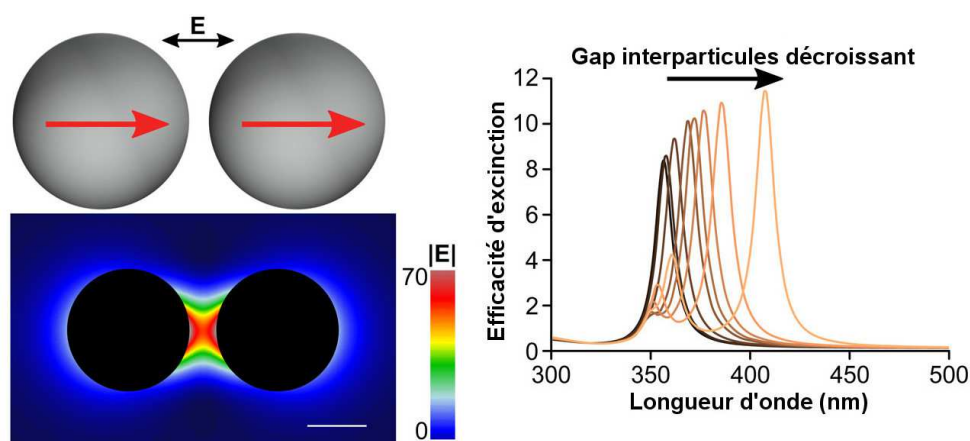


FIGURE 1.2 – NPs d'argent de 10 nm de rayon (barre blanche de 10 nm de long sur le schéma). L'excitation lumineuse longitudinale produit une excitation constructive. A droite : l'espacement entre les NPs impacte directement le coefficient d'extinction [4]

Dans ce contexte, des réseaux à deux dimensions organisés en monocouches ou bicouches de NPs métalliques déposées sur des surfaces représentent des structures élémentaires qui peuvent être étudiées afin de comprendre beaucoup de propriétés liées à l'organisation spatiale (Fig. 1.2).

Comme l'organisation et l'écartement entre les NPs peuvent être contrôlés via des ligands organiques (suivant leur nature moléculaire et la fonctionnalisation [10]), il est possible de synthétiser et d'assembler des NPs avec des motifs et séparations variés (Fig. 1.3). Ceci motive leurs caractérisations spatiales et optiques à l'échelle nanométrique, d'autant plus que pour l'instant une organisation à des très grande échelle n'est pas encore possible, la taille des domaines mono-cristallins restant de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Malgré la présence de nombreuses techniques de caractérisations macroscopiques, des techniques capables d'imager et de caractériser optiquement à l'échelle nanométrique ces réseaux sont rares. Notamment étant donné la taille des NPs, il est difficile de caractériser optiquement ces systèmes à cause de la limite de diffraction imposée par la longueur d'onde de la lumière visible. Les caractérisations avec des méthodes optiques en champ lointain peuvent donner beaucoup d'informations, mais l'intérêt de ces matériaux est certainement d'observer localement les propriétés optiques des NPs individuelles en interaction.

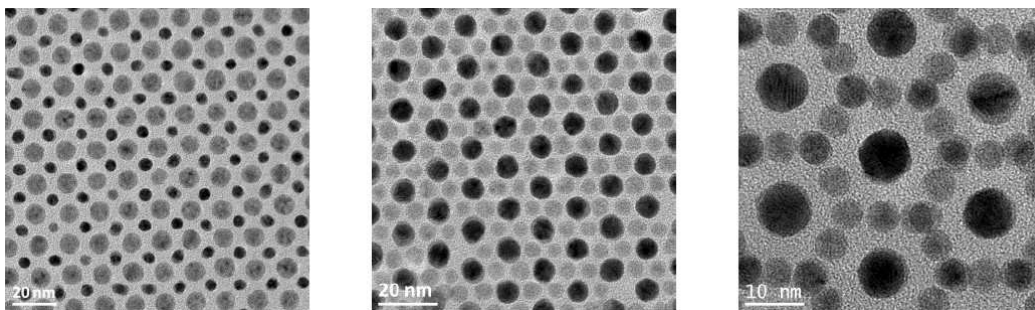


FIGURE 1.3 – Exemples de réseaux de NPs auto-organisées synthétisées au laboratoire, vus au microscope électronique en transmission (TEM) après leur déposition en couches minces [10].

Plusieurs techniques en champ proche et en champ lointain ont été utilisées pour caractériser les propriétés optiques des matériaux 2D, notamment dans le contexte de l'imagerie de défauts. La spectroscopie Raman et la spectroscopie en photoluminescence (PL) sont des techniques utilisées via des microscopies optiques. Ces techniques sont cependant limitées par la limite de diffraction [11]. Des techniques d'imagerie hybrides, utilisant les signatures Raman et la photoluminescence [12, 13, 14] existent, basées sur une absorption mesurée via le SNOM [15], l'imagerie hyperspectrale [16]

ou la microscopie confocale [17], mais les résolutions spatiales sont limitées à quelques centaines de nanomètres, résolution insuffisante pour étudier, en détail les réseaux de NPs.

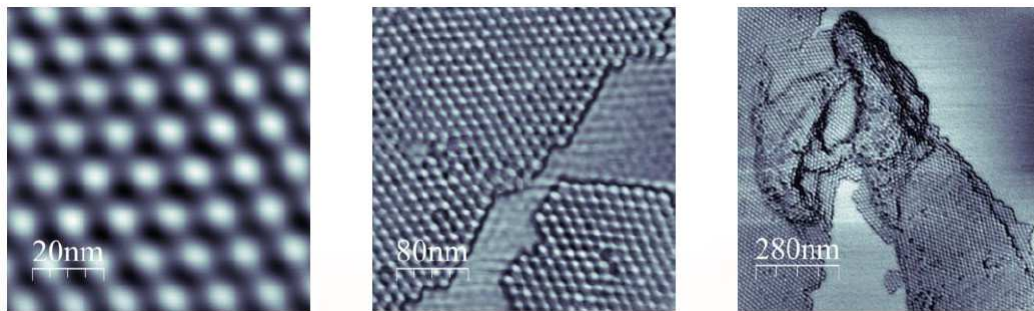


FIGURE 1.4 – Exemples de réseaux de NPs d’or auto-organisées synthétisées au laboratoire, vus au microscope à force atomique (AFM) après leur déposition en couches minces.

La technique retenue dans le cadre de cette thèse est la microscopie à force atomique (AFM). Cette technique est tout d’abord une méthode de microscopie en champ proche capable d’étudier la topographie d’un échantillon. Cependant, les principes de mesures reposent sur des mesures de forces avec une sonde nanoscopique permettant des études beaucoup plus variées que des études topographiques [18] [19]. La sonde AFM est composée d’une pointe au bout d’un levier en silicium. La déflexion et l’oscillation du levier permettent une mesure de force extrêmement précise, avec une résolution de l’ordre du fN facilement atteignable [20]. La mise en oscillation de la pointe permet aussi l’acquisition de signaux de différentes manières [21]. L’étude de la phase du levier permet par exemple d’étudier l’organisation spatiale des réseaux de NPs qui ne seront pas accessibles directement par une mesure topographique (Fig. 1.4) [22]. Dans cette thèse nous avons pu mettre en évidence que lorsque l’échantillon est éclairé avec de la lumière visible accordable en longueur d’onde, des forces photoinduites peuvent permettre des caractérisations optiques reliées à l’absorption de l’échantillon.

Le signal de phase et les forces photo-induites sont au coeur de cette thèse. Nous exploitons donc le fait que l’AFM soit un outil polyvalent permettant l’étude des objets nanométriques et des échantillons de réseaux de NPs métalliques auto-organisées. La possibilité de détecter des forces photoinduites en utilisant une pointe AFM a été récemment étudiée [23, 24, 25]. Le but dans ces études a été de visualiser les réponses optiques en champs proche de polymères [25] ou de structures plasmoniques [26, 27] parfois en interaction [28], ainsi que d’obtenir des résolutions spatiales en-dessous de 10 nm [27, 29]. Les forces optiques détectées ont été démontrées sensibles au champ électrique local du



matériau étudié [24] [26]. La dépendance spectrale des forces optiques a été aussi exploitée pour tracer des spectres d'absorption dans des structures plasmoniques individuelles [27, 28].

### 1.2.1 Absorption optique de nanoparticules d'or

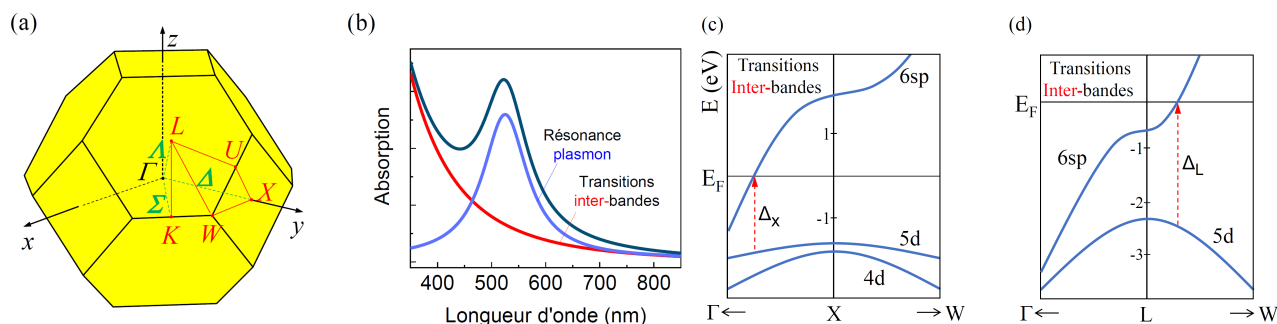


FIGURE 1.5 – (a) Première zone de Brouillon caractéristique des métaux nobles, comme l’Au, avec une structure cristalline cubique-face-centrées. Les axes et les points de hautes symétries sont montrés en vert et en rouge, respectivement. (b) Schéma d’un spectre d’absorption résultant de la résonance plasmon (intrabande) et des contributions interbandes. La courbe noire indique l’absorption résultante des deux contributions. (c) Schématisation de la structure de bande autour du niveau de Fermi selon les directions impliquées dans l’absorption. Les flèches rouges montrent les débuts des transitions interbandes qui augmentent progressivement l’absorption pour des petites longueurs d’onde.

Le rôle joué par les transitions d’interbande et les excitations plasmoniques intrabandes dans la spectroscopie d’absorption est schématisé sur la Fig. 1.5. Pour les métaux nobles cristallisés en cubique faces centrées, la première zone de Brillouin, schématisée sur la Fig. 1.5(a), possède pour les cristaux massifs [1.5(c) et (d)] [30, 31, 32] une structure des bandes proches du niveau de Fermi connue. Pour des NPs, les états électroniques peuvent avoir des distributions légèrement différentes, mais en principe elles ne diffèrent pas beaucoup du massif [33]. La réponse optique de NPs (courbe noire) est décrite comme la somme de la résonance plasmon de surface localisée (LSP) (excitations collectives impliquant des transitions intrabandes au sein des bandes  $6sp$ ), et les transitions interbandes. Dans le domaine du visible, les premières transitions interbandes sont attendues dans la direction  $X - \Gamma$  (flèches rouges verticales). La particularité de l’or est qu’il possède des bandes  $6sp$  dispersives partiellement occupées qui contiennent des électrons quasi-libres, et des bandes localisées  $d$  ( $5d$

et  $4d$ ) qui sont entièrement occupées. Ces dernières sont localisées à quelques eV sous le niveau de Fermi. Cette structure électronique confère à l'Or un comportement spécifique pour les absorptions optiques. Les électrons sous le niveau de Fermi peuvent absorber la lumière visible tout en restant dans la bande dispersive (transition intrabande) ou en se déplaçant d'un état occupé  $d$  vers un état inoccupé d'une bande dispersive (transition interbande) comme schématisé sur la Fig. 1.5(c) et (d). Les deux types de transitions peuvent survenir le long de directions hautement symétriques et spécifiques [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40]. Pour des NPs de l'Or, la lumière visible peut donc être absorbée par des excitations collectives plasmoniques vers 2,33 eV (532 nm) [41, 42]. Ces excitations intrabandes des électrons dans les bandes de conduction  $sp$  [43, 44] peuvent s'interpréter comme des dipôles oscillants à la fréquence plasmonique.

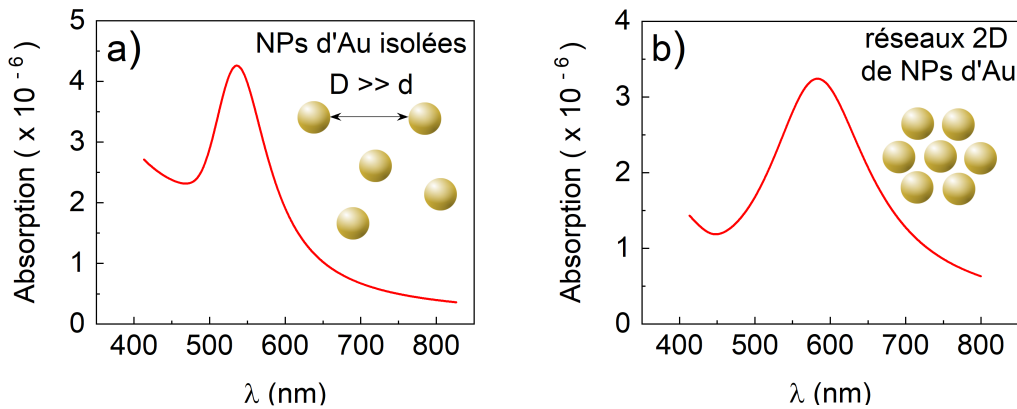


FIGURE 1.6 – Spectres d’absorption calculés de NPs éloignées les unes des autres (a), et des NPs d’or dans un réseau compact (b). Le rapprochement de NPs va induire un décalage en fréquence du pic d’absorption plasmonique [45].

Dans cette gamme spectrale, on s’attend à ce que les transitions interbandes se produisent le long de la direction  $X - \Gamma$ , à l’endroit noté  $\Delta X$  sur la Fig. 1.5(c) là où la bande dispersive  $sp$  coupe le niveau de Fermi. Pour l’or, cette intersection se trouve autour de 1,7 eV ( $\lambda = 730$  nm) où le spectre d’absorption commence à montrer les premiers signes de l’augmentation du signal (courbe rouge sur la Fig. 1.5(b)). Avec l’augmentation de l’énergie des photons, les électrons de la bande  $d$  peuvent être excités plus haut dans les bandes inoccupées  $sp$  (non montré ici), augmentant encore l’absorption. Au-dessus de 2,4 eV ( $\lambda = 516$  nm), une autre transition interbande  $\Delta L$  localisée le long des directions L-W commence à jouer un rôle dans le spectre d’absorption de l’or. Ces deux effets expliquent la progressive

augmentation de l'absorption de l'or quand on s'approche du domaine UV.

Concernant la position de la résonance plasmonique, plusieurs études ont montré un décalage en fréquence du pic plasmonique en fonction de l'écartement entre les NPs (1.6), les ligands organiques, et/ou du couplage avec le substrat [46, 45, 47, 48, 49]. Ces effets plasmoniques étant des excitations collectives, ils peuvent être vus comme des dipôles localisés dans chaque NP ce qui est important dans notre cas pour l'apparition des forces photoinduites entre la pointe AFM et l'échantillon.

## **1.3 Réseaux de nanoparticules**

### **Nanoparticules déposées par spin-coating**

Les réseaux de NPs à avoir été synthétisés dans un premier temps étaient des NPs fonctionnalisées avec de l'oleylamine et déposées par spin-coating. Un des inconvénient majeur que présentent ces réseaux est la présence d'une couche de ligand organique empêchant une imagerie directe avec l'AFM et nécessitant la mise en place d'une technique particulière pour observer l'organisation de ces NPs, technique détaillée dans le chapitre 2.

Les NPs ont un diamètre d'environ 8 nm et ont été fonctionnalisées avec l'oleylamine dans une solution d'hexane. Le ligand nécessite d'être mis en large excès dans la solution, produisant une couche de ligand résiduel importante. Le dépôt et auto-assemblage en réseau s'est ensuite effectué par spin-coating.

### **Nanoparticules déposées par Langmuir**

Les autres types de réseaux de NPs à avoir été synthétisés puis imagés par AFM sont montrés dans les Fig. 1.7 et Fig. 1.9. Ces NPs, synthétisées par voie chimique, ont une faible dispersion en taille et présentent l'avantage d'avoir peu de ligand résiduel sur la surface. Les NPs ont ensuite été fonctionnalisées avec des molécules organiques possédant des chaînes de taille plus ou moins longues. Ces molécules ayant été mises en excès, nous pouvons considérer que les NPs ont leurs surfaces entièrement fonctionnalisées. La différence de taille de leurs ligands fait que les NPs apparaissent dans les profils

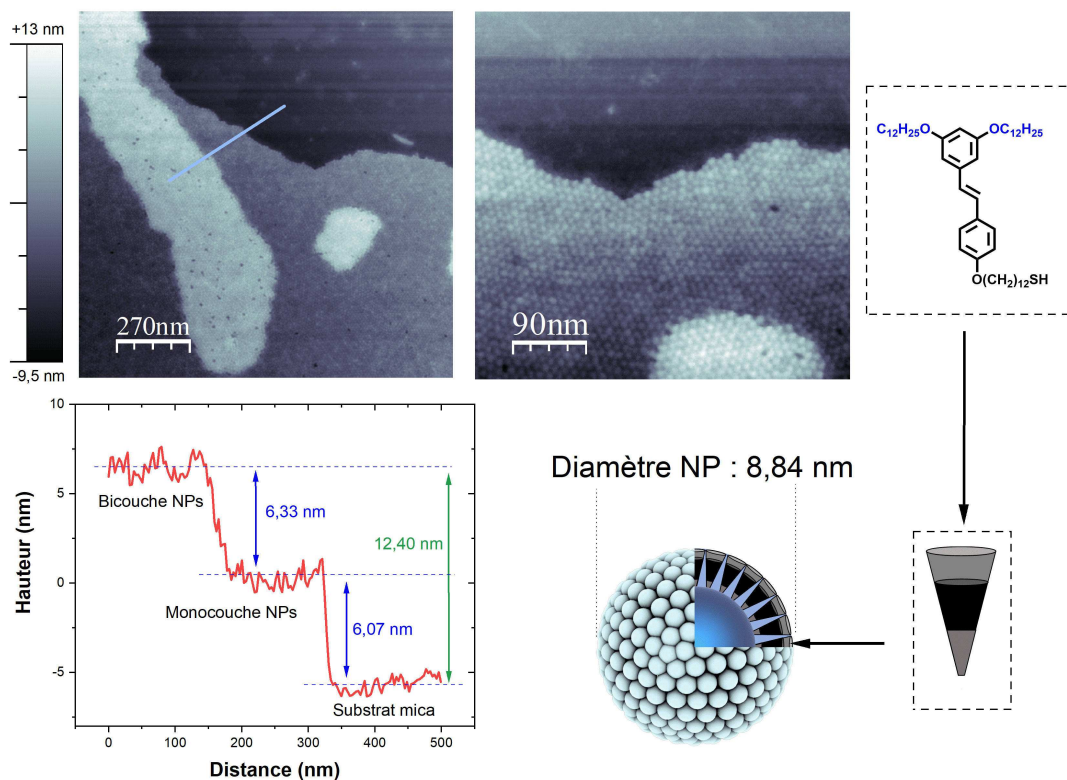


FIGURE 1.7 – Topographie d’un réseau de NPs déposées par Langmuir-Blodgett sur mica. Le profil de hauteur (correspondant à la ligne bleue sur l’image) montre la hauteur des couches de NPs. La structure et le schéma de la molécule organique utilisée pour la fonctionnalisation des NPs sont montrés à droite. Échantillon labellisé Au@L2. Pointe tapping triangulaire en Al.

AFM avec des hauteurs légèrement différentes (Figs. 1.7, Figs. 1.8 et Figs. 1.9).

Ces empilements de NPs couche par couche sont obtenus par un dépôt Langmuir-Blodgett (LB) sur du mica. Les couches de NPs ne sont donc ni reliées électriquement au substrat de mica (lui-même isolant) ni entre elles dû à la fonctionnalisation organique. Ces réseaux de NPs montrés dans les Figs. 1.7, Figs. 1.8 et Figs. 1.9 ont la particularité d’être peu recouverts par des excès de ligands organiques i.e. il y a peu de ligands libres dans la solution avant dépôt, car ils sont en majorité attachés aux NPs. Ceci permet d’observer leur organisation avec une assez bonne résolution même dans les images en topographie. Cependant, ceci n’est pas toujours le cas, aspect qui dépend beaucoup des ligands utilisés et de la distance entre les NPs. Comme sera présenté dans le chapitre 3, pour des NPs recouvertes d’un excès de ligands, nous avons utilisé une technique particulière pour pouvoir les imager. Le chapitre 3

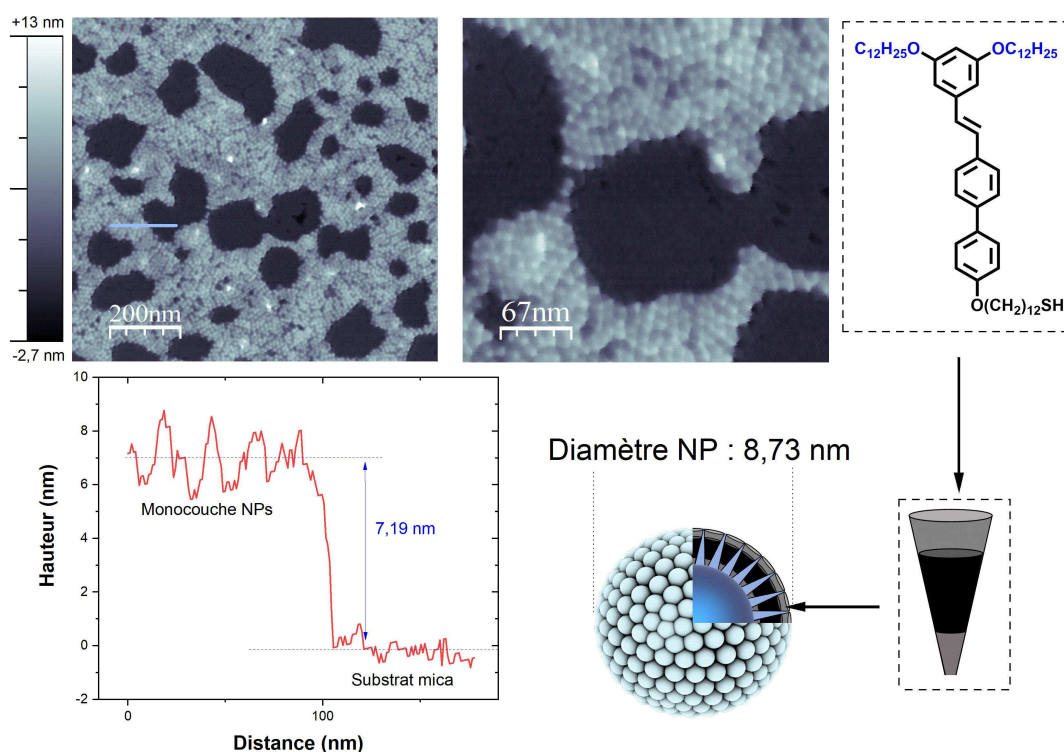


FIGURE 1.8 – Topographie d’un réseau de NPs déposées par Langmuir-Blodgett sur mica. Le profil de hauteur (correspondant à la ligne bleue sur l’image) montre la hauteur d’une monocouche de NPs. La structure et le schéma de la molécule organique utilisée pour la fonctionnalisation des NPs sont montrés à droite. Échantillon labellisé Au@L3. Pointe tapping triangulaire en Al.

est d’ailleurs entièrement dédié à l’imagerie topologique via le contraste de phase.

L’échantillon Au@L2 contenant les NPs dotées du ligand le plus court a une organisation très compacte et une distance inter-particules faible ( $\Phi_{NP} = 8,75$  nm, distance centre à centre : 11 nm, distance bord à bord : 2,3 nm). L’échantillon Au@L3 présente un réseau de NPs moins compact ( $\Phi_{NP} = 8,76$  nm, distance centre à centre : 14 nm, distance bord à bord : 5,3 nm). L’échantillon Au@L4, dont les NPs sont fonctionnalisées avec le ligand le plus long, a une organisation aussi moins compacte ( $\Phi_{NP} = 9,21$  nm, distance centre à centre : 15 nm, distance bord à bord : 5,7 nm). Ces valeurs structurales ont été déterminées par des analyses FFT d’images de microscopie électronique prises sur zones présentant une organisation ”monocristalline” de plus de 100 nm de taille latérale.

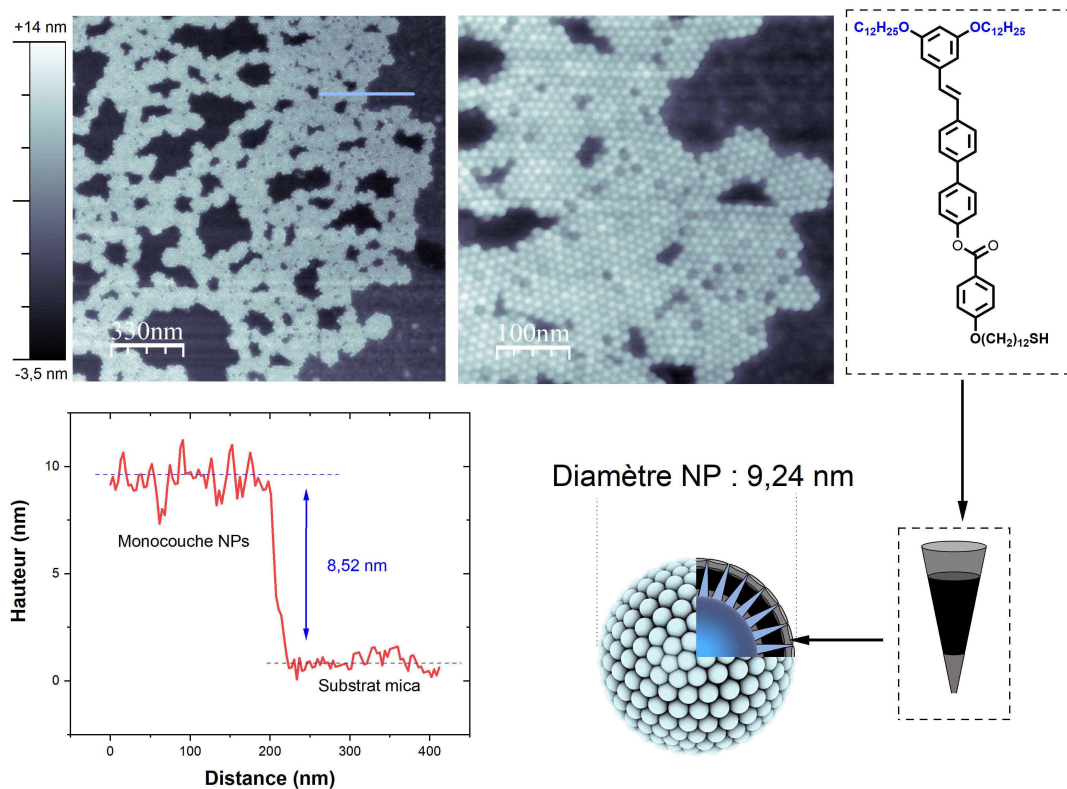


FIGURE 1.9 – Topographie d'un réseau de NPs déposées par Langmuir-Blodgett sur mica. Le profil de hauteur (correspondant à la ligne bleue sur l'image) montre la hauteur d'une monocouche de NPs. La structure et le schéma de la molécule organique utilisée pour la fonctionnalisation des NPs sont montrés à droite. Échantillon labellisé Au@L4. Pointe tapping triangulaire en Al.

# Chapitre 2

## Imagerie à force atomique

### 2.1 Introduction

Depuis son invention la microscopie à force atomique [20] est un outil d'investigation qui permet de très nombreuses mesures à l'échelle nanométrique. La détection se base sur des forces locales entre la pointe du microscope et la surface de l'échantillon étudié. L'AFM permet ainsi des mesures très variées sur une grande diversité d'échantillons [50, 51, 18]. L'AFM, avec son but premier d'étudier à une échelle nanométrique la topographie d'une surface [20, 52], s'est très vite diversifié pour permettre l'étude de nombreux autres paramètres physiques d'une surface, comme par exemple sa rigidité mécanique locale [22] détectée le plus souvent via l'énergie dissipée par le levier oscillant [19].

Le principe de détection de l'AFM l'amène à détecter des forces de faible intensité. Ces forces peuvent avoir des natures différentes, Van der Waals, électrostatiques, magnétiques, optiques, quantiques (Casimir, etc) [53, 54, 55, 56]. Elles peuvent agir sur le levier AFM en même temps mais avec des portées différentes (Fig. 2.1). Les modes d'opération de l'AFM permettent de remonter à des caractéristiques mécaniques locales de la surface, comme l'élasticité ou la visco-élasticité par exemple [22]. Le fait que la détection de force se fasse à l'aide d'un microlevier mécanique fait que l'AFM peut être utilisé dans des différentes conditions : vide, pression atmosphérique ou milieu liquide [57, 58]. Différents stimuli extérieurs peuvent aussi être appliqués comme par exemple un champ électrique [59] ou magnétique [60], ou bien de la lumière [61, 62].

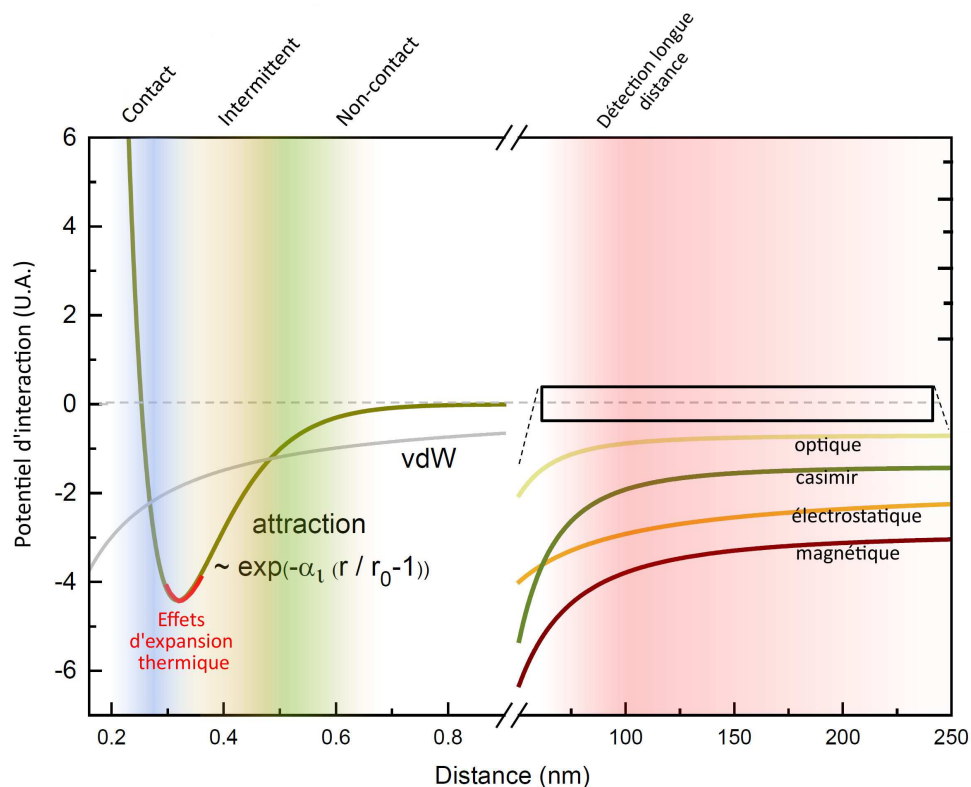


FIGURE 2.1 – Interactions schématisées qualitativement entre une pointe et une surface métallique.

Il est possible d'étudier les interactions entre la pointe et la surface en fonction des stimuli externes, à la fois pour réaliser une imagerie d'une zone précise sous l'influence de ces stimuli ou pour réaliser de la spectroscopie, c'est-à-dire mesurer l'interaction dans un point particulier de la surface en fonction de l'amplitude du stimulus. Plus récemment, la résolution nanométrique a aussi motivé des développements instrumentaux pour explorer les interactions lumière-matière à cette échelle. Des techniques se basant sur la résolution spatiale de l'AFM combiné à une excitation lumineuse infrarouge (AFM-IR) permettent des analyses structurales et chimiques très poussées [63, 64]. L'expansion thermique de l'échantillon peut être ainsi mesurée par la pointe AFM en mode contact [65, 66]. Avec les configurations que propose l'AFM, des analyses Raman à l'échelle nanométrique sont elles aussi possibles [67, 68]. Concernant les techniques utilisant de la lumière comme moyen d'excitation de la surface, elles ont été développées majoritairement avec une excitation IR. Les techniques utilisant de la lumière dans le domaine du visible ont été explorées récemment, notamment celles se basant sur une détection des forces photoinduites engendrées par des dipôles photoinduits formés dans les surfaces



après illumination [25, 69, 70].

Comme introduit précédemment, l'intérêt dans cette thèse est porté sur des échantillons de NPs qui s'auto-organisent en réseaux 2D. Ces matériaux sont intéressants pour la recherche actuelle en photonique ou optoélectroniques dans le domaine visible [4, 71, 72], d'où un réel besoin d'imager et mesurer spectralement ce type d'échantillons à l'échelle nanométrique. Pour ce faire, nous avons travaillé sur la mise en place de la microscopie à force photoinduite dans le visible (PiFM-Vis), là où l'absorption de la lumière engendre des transitions électroniques au sein de l'échantillon, phénomènes bien différents des excitations vibrationnelles utilisées dans l'AFM-IR ou dans la PiFM-IR.

## 2.2 Interactions pointe-surface

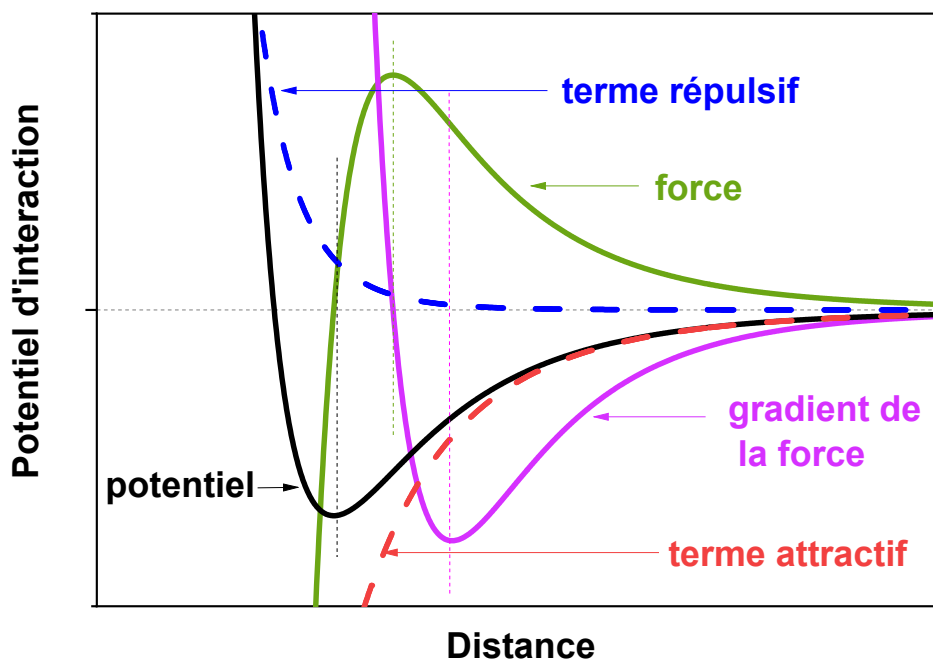


FIGURE 2.2 – Potentiel d'interaction entre la pointe et la surface. Ce potentiel engendre une force ( $F = -\nabla E$ ) qui à son tour engendre un gradient de force (exploité dans les mesures de phase).

L'AFM utilise les forces locales d'attraction et de répulsion entre la pointe et la surface. Le principe de mesure est d'approcher la pointe de la surface afin de détecter ces forces. Un balayage latéral

de l'échantillon en maintenant l'interaction pointe-surface constante permet de faire l'imagerie. Les variations de hauteur lors du balayage de la surface nécessaires pour maintenir l'interaction constante peuvent être enregistrées, reconstituant l'image. Dans la Fig. 2.2 il est montré qualitativement un potentiel d'interaction typique pointe-surface avec la force résultante et son gradient. Il est intéressant de noter que la partie répulsive est localisée très près de la surface mais qu'elle est omniprésente à cause des répulsions coulombiennes de contact. Cette partie répulsive peut se continuer avec toute autre interaction attractive montré dans la Fig. 2.1. Le résultat est toujours une interaction qui représente un puits de potentiel. Ce puits est plus ou moins proche de la surface en fonction de la dispersion de l'interaction attractive (car partie répulsive constante). Comme observé sur la Fig. 2.2 la courbure de potentiel à la sortie du puits donne une force et un gradient plus ou moins important.

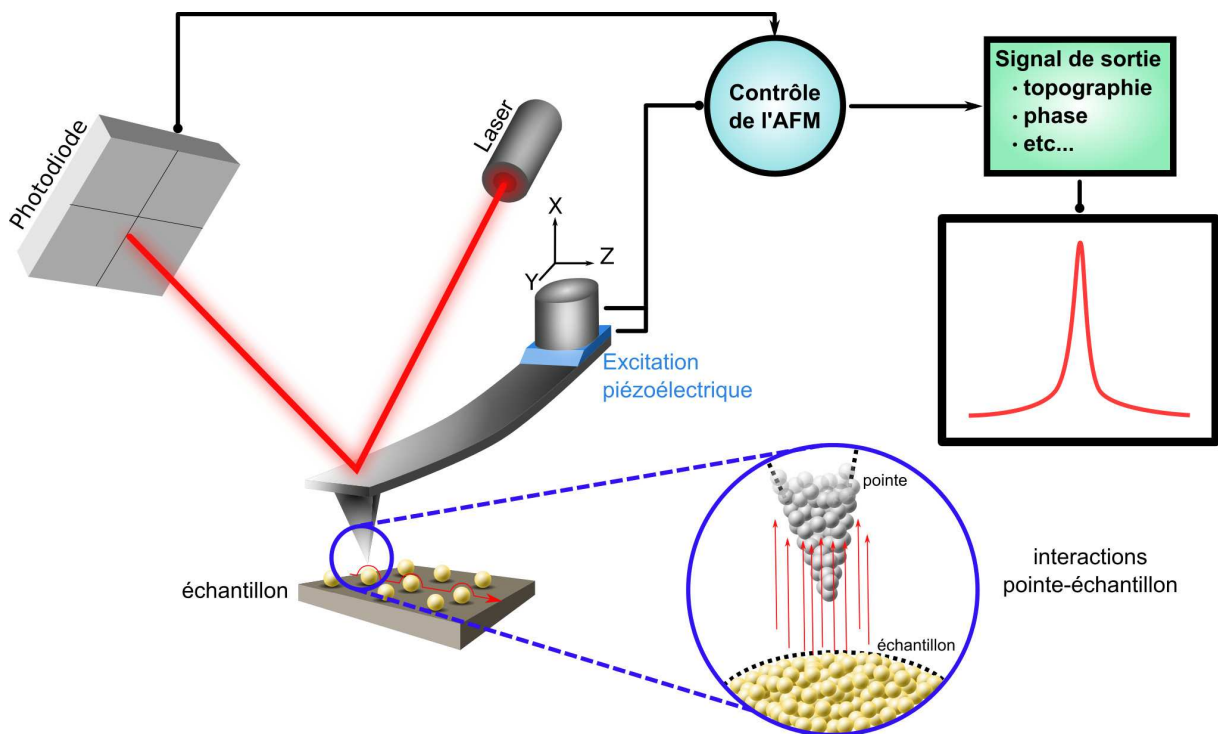


FIGURE 2.3 – Schéma de la composition d'un microscope à force atomique

Lors de l'approche pointe-surface les forces qui permettent d'effectuer une imagerie AFM peuvent être de différentes natures : électrostatiques, magnétiques, Van der Waals, etc (Fig. 2.1). Ces forces sont faibles, en général de l'ordre de quelques  $fN$  à quelques  $nN$ . Afin de pouvoir les détecter efficacement, la géométrie et la nature de la pointe sont à prédéfinir avant chaque expérience. L'ensemble pointe-levier est un système qui agit comme un oscillateur. La détection est faite de manière indirecte à l'aide

d'un laser qui est réfléchi sur le dos du levier, ce qui permet de détecter efficacement des déflexions parfois de l'ordre de quelques *pm*.

Le laser de détection envoyé au dos du levier est réfléchi vers une photodiode à quatre quadrants. Lorsqu'une force s'applique à la pointe, la déviation de la position du laser sur la photodiode traduit la déflexion du levier. En connaissant les caractéristiques du levier et la sensibilité de la photodiode, il est possible de remonter aux forces appliquées sur la pointe. La détection peut se faire soit directement via la déflexion moyenne du levier, ce qui correspond à une mesure directe de force ( $F = k\Delta z$ ), soit via les changements d'oscillation du levier (phase, fréquence de résonance, amplitude) ce qui donne accès au gradient de la force selon la direction *z*.

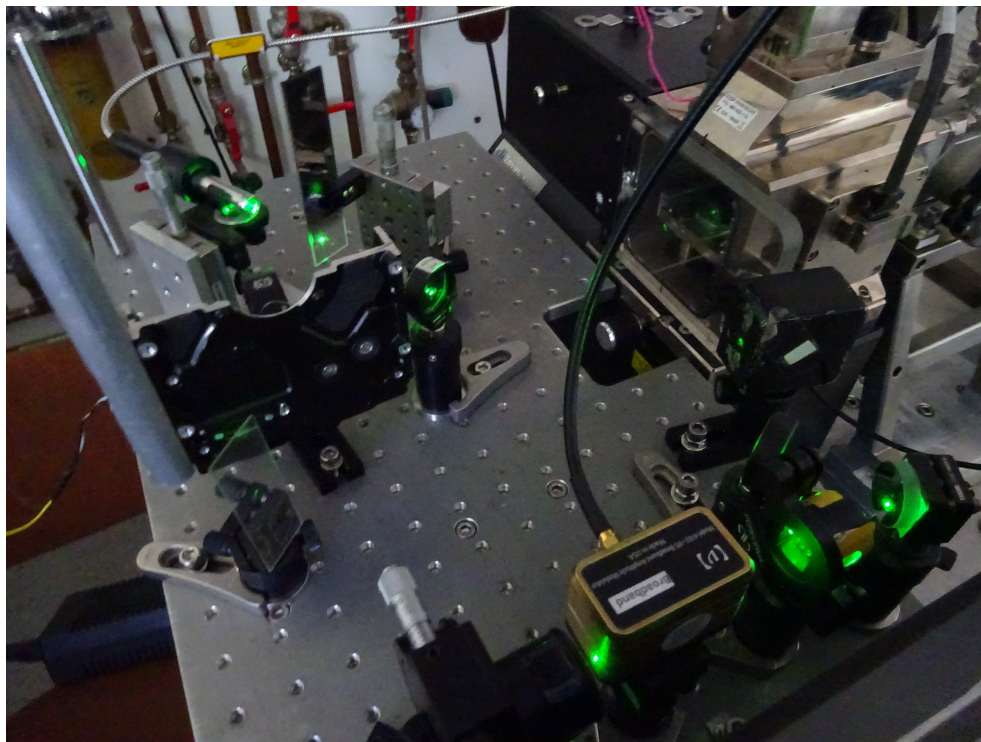


FIGURE 2.4 – Photo du montage du microscope à force atomique. Sur la droite : enceinte de l'AFM. Au milieu : montage optique pour amener dans l'enceinte un laser extérieur nécessaire aux mesures PiFM. En haut à gauche : laser extérieur amené par une fibre optique.

Dans un microscope à force atomique le balayage est assuré par des éléments piézoélectriques qui peuvent effectuer des mouvements très résolus dans l'espace en X, Y ou Z (Fig. 2.4). En chaque point du balayage, la hauteur va être ajustée via une boucle de contre-réaction. Les mouvements résultants

vont être enregistrés et utilisés pour l'image. Dans cette thèse, nous avons utilisé un microscope à force atomique modifié de Bruker, qui est contrôlé par l'électronique Nanoscope V. Ce microscope a la particularité de posséder une chambre à vide qui permet d'effectuer des mesures à des pressions inférieures à  $10^{-5}$  mbar. Pour d'autres mesures, essentiellement en topographie et en électrostatique, nous avons utilisé un microscope Bruker Dimension ICON qui lui opère à la pression ambiante.

## 2.2.1 Modes particuliers d'acquisition de signaux

*Analyse à différentes distances pointe-échantillon : mode lift*

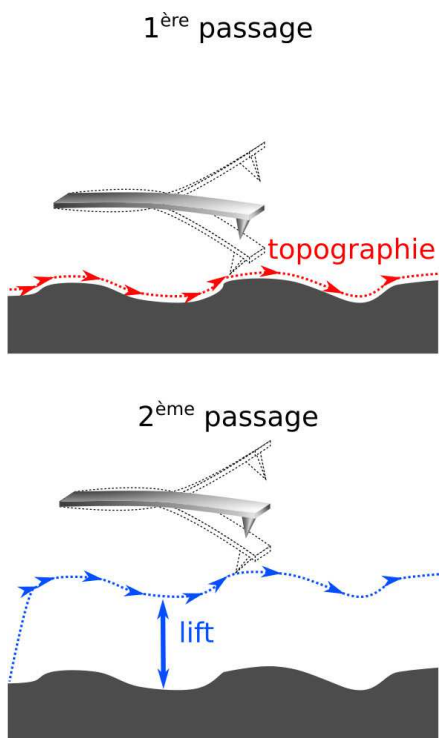


FIGURE 2.5 – Schéma du principe de la mesure en mode "lift"

Pour beaucoup de mesures, nous avons utilisé le mode "lift". Ce mode schématisé dans la Fig. 2.5 consiste à enregistrer d'abord une ligne en topographie proche de la surface, puis à relever la pointe de plusieurs nanomètres et suivre le profil précédent. Il est généralement utilisé pour mesurer des forces de plus grande portée. Lors du deuxième passage, il est possible de choisir une excitation différente de celle du balayage en topographie. On peut effectuer par exemple la topographie en mode oscillant sur le premier mode de résonance du levier et exciter le deuxième mode lors du lift. Les interactions étudiées dans cette thèse peuvent dépendre de la distance pointe/échantillon. Ce mode nous a permis d'éviter certaines interactions pour en mesurer d'autres. L'utilité de ce mode pour des mesures électrostatiques est d'autant plus grande qu'il permet l'application d'une tension pendant seulement le deuxième passage. Éloigner la pointe nous permet aussi d'avoir plus de marge pour étudier la déviation de la pointe sans que celle-ci transite vers le contact.

*Balayage sur une même ligne*

Il est possible de balayer une seule ligne de manière répétitive. La pointe effectue alors des aller-

retours en X. L'image en 2D résultante correspondra à un assemblage de lignes qui représentent la même zone unidimensionnelle. Ce mode a été utilisé pour les expériences en spectroscopie pour étudier l'impact de la longueur d'onde d'illumination. La désactivation de l'axe lent qui permet ce balayage unidimensionnel est très intéressante pour limiter les variations issues d'une hétérogénéité trop importante de la surface.

### *Balayage générique*

Ce mode permet, à tout moment durant l'image AFM, d'arrêter le balayage XY et de placer la pointe à une certaine distance de l'échantillon. Cela permet de mesurer par exemple la déflexion de la pointe et/ou sa phase lorsque les stimuli extérieurs sont variés. Ces stimuli peuvent être par exemple la fréquence d'excitation du levier, le potentiel électrique appliqué sur la pointe, ou bien la longueur d'onde ou l'intensité de la lumière. Ce mode est très utile notamment pour étudier la force électrostatique entre la pointe et l'échantillon à un endroit donné.

## **2.3 Mode oscillant**

Les modes de détection discutés brièvement ci-dessus concernent à la fois la réalisation d'images et l'acquisition des spectres. L'oscillation de la pointe permet en plus d'éviter d'endommager les surfaces fragiles grâce aux contacts intermittents et brefs. Mais ce mode permet surtout d'avoir accès à des informations impossibles à obtenir en mode contact permanent. En mode oscillant, le levier AFM est excité près d'une de ses fréquences de résonance. La pointe est maintenue en oscillation à cette fréquence par un piézoélectrique. Lors d'une approche pointe-surface, la pointe va d'abord subir une attraction, ensuite une répulsion due aux forces coulombiennes de contact. Ces interactions peuvent alors dévier la position moyenne du levier, mais surtout changer sa fréquence de résonance. Les décalages en fréquence et la phase d'oscillation associée peuvent être enregistrés par rapport à la fréquence et la phase d'excitation.

### 2.3.1 Oscillation mécanique du levier

Dans une première approximation, le levier peut être considéré comme un oscillateur harmonique forcé et amorti. Son mouvement peut alors se décrire par l'équation 2.1. Les paramètres qui permettent de remonter aux forces d'interactions  $F_{z_{int}}$  pointe-surface sont le décalage en fréquence  $\Delta\omega$  et le déphasage  $\Delta\Phi$ .

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -k\Delta z - m\omega \frac{dz}{dt} + F_{z_{int}} + A \cos(\omega_0 t + \Phi) \quad (2.1)$$

Le décalage en fréquence  $\Delta\omega$  peut s'écrire d'une manière simple lorsque les amplitudes d'oscillation sont plus petites qu'une distance caractéristique donnée par le potentiel d'interaction (régime linéaire) :

$$\Delta\omega = \omega_{res} \frac{1}{2k} \frac{dF_{z_{int}}}{dz} \quad (2.2)$$

Un décalage de la résonance vers des fréquences plus basses traduit des forces d'interaction attractives, comme schématisé dans la Fig. 2.9. Lorsque la force moyenne s'appliquant sur la pointe est répulsive, la fréquence de résonance va se décaler vers des fréquences plus hautes que l'oscillation libre initiale du levier.

Le déphasage dans le régime linéaire est :

$$\Delta\Phi = -\frac{Q}{k} \frac{dF_{z_{int}}}{dz} \quad (2.3)$$

En dehors de ce régime linéaire, l'équation du mouvement prend la forme suivante :

$$\frac{\Delta f}{f_{res}} = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{kA_0^{3/2}} \frac{k_{eff}}{d^{(n-1)/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(1+y^2)^n} dy \quad (2.4)$$

avec  $n$  un paramètre entre 0,5 et  $\pi$ ,  $A_0$  l'amplitude d'oscillation et  $y = \sqrt{\frac{A_0}{2z(x-\pi)}}$

Par définition, le déphasage prend des valeurs comprises entre  $-90^\circ$  et  $+90^\circ$ , avec un changement de signe à la fréquence de résonance [73].

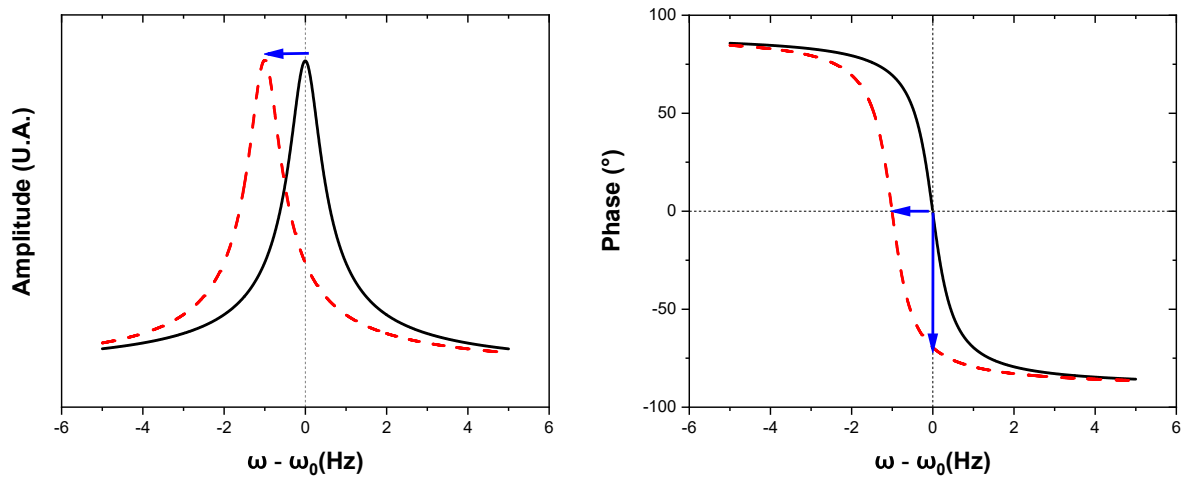


FIGURE 2.6 – Décalage de la fréquence de résonance  $\Delta\omega$  (à gauche) et le déphasage  $\Delta\Phi$  (à droite) suite à une interaction attractive.  $\Delta\omega$  et  $\Delta\Phi$  se mesurent par rapport à la fréquence et la phase d’excitation.

Les forces  $F_{z_{int}}$  s’appliquant sur la pointe étant de différentes natures (mécaniques, électriques, optiques, etc), elles peuvent être détectées principalement en fonction de leur variation selon  $z$ .

### Modes de vibration d’un levier AFM

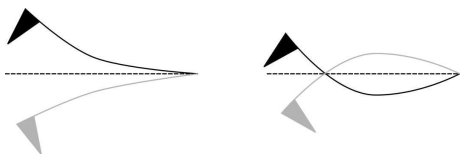


FIGURE 2.7 – Schéma des deux premiers modes vibration d’un levier AFM

Un levier AFM peut s’apparenter à une poutre oscillante encastrée d’un côté. Le levier peut avoir plusieurs modes de vibration dont les deux premiers sont schématisés sur la Fig. 2.7. Ces modes peuvent coexister et peuvent être excités indépendamment. Dans notre cas, ces deux premiers modes de vibration nous ont servi à développer la détection concomitante de la topographie et de l’imagerie PiFM décrite dans les chapitres 4 et 7.

### Amortissement mécanique du levier

Un levier mécanique présente un amortissement mécanique intrinsèque dû à la friction interne inter-atomique et aux éventuels frottements de l’air. Le facteur de qualité  $Q$  est un paramètre qui traduit

cet amortissement ainsi que la persistance temporelle des oscillations mécaniques. Ce facteur a des valeurs finies même pour un levier placé dans le vide. Avec  $\omega_0$  la fréquence de résonance et  $\Delta\omega$  la largeur à mi-hauteur du pic de résonance, le facteur de qualité s'écrit :

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (2.5)$$

Ce facteur revient à évaluer le nombre d'oscillations que va faire le levier après l'arrêt de l'excitation. Pour un facteur de qualité bas, l'oscillation va s'affaiblir très rapidement. Il est important de noter qu'un facteur de qualité élevé permet de détecter des variations de force faible.

Un des microscopes utilisés dans cette thèse fonctionne dans une enceinte qui nous permet de pouvoir effectuer des mesures sous vide. Ceci permet de gagner en précision lorsque les interactions à détecter sont faibles. Opérer le microscope sous vide permet d'avoir une oscillation du levier avec un facteur de qualité  $> 3000$ , valeur dépendant du levier utilisé. Dans le vide le facteur de qualité est élevé dû à l'absence de collisions avec les molécules environnantes, qui diminuent elles aussi la valeur de  $Q$ .

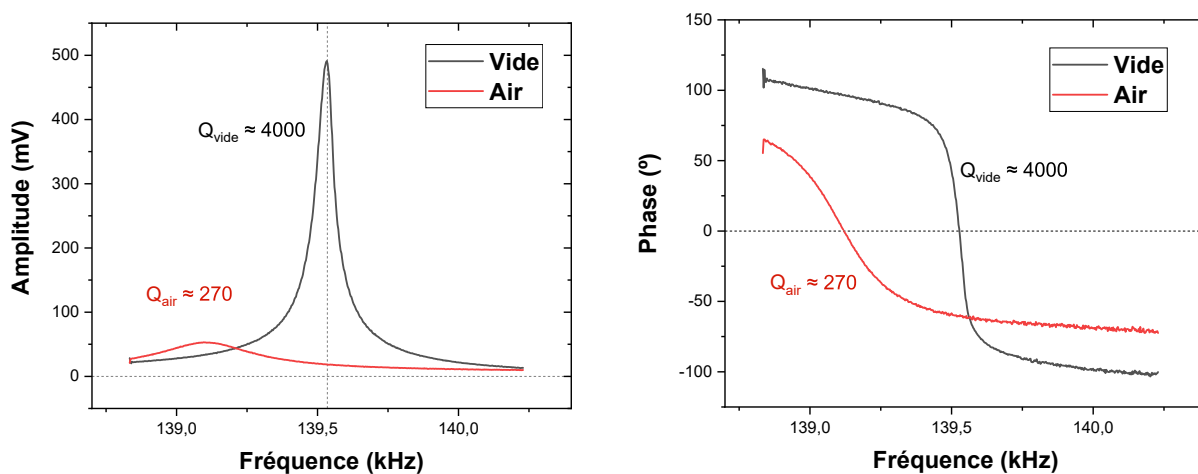


FIGURE 2.8 – Comparaison de l'amplitude d'oscillation et de la phase dans le vide et dans l'air, mesurées pour un même levier.

Sur la figure 2.8 le décalage en fréquence et le déphasage du levier ainsi que la diminution du facteur de qualité peuvent être observés pour le même levier lorsqu'il oscille sous vide ou à l'air. De plus, il faut noter aussi que sous vide il y a besoin d'une plus faible puissance d'excitation pour maintenir une certaine amplitude d'oscillation.



Avoir un facteur de qualité élevé peut cependant aussi poser des problèmes car un levier qui oscille avec une valeur de  $Q$  élevée a besoin d'un temps considérable pour "oublier" son historique avant de commencer la prochaine détection. Ceci se traduit par un temps total de mesure grand. Parfois il est plus judicieux d'effectuer des mesures sous air afin de limiter ce phénomène, ou bien d'utiliser un levier avec un facteur de qualité plus faible.

### 2.3.2 Signaux acquis

#### *Signal en phase*

Le signal de phase permet de remonter à différentes propriétés de la surface que la topographie de la surface seule ne permet pas d'extraire. La phase permet de remonter notamment à l'énergie qui a été dissipée par la pointe suite à une interaction. Ce signal est sensible aux gradients des forces qui s'appliquent, donc à la variation de la force selon l'axe  $z$ .

#### *Déflexion moyenne du levier*

En présence d'une excitation, le levier oscille avec une amplitude maximale à la fréquence d'excitation. Cependant, il peut être aussi défléchi de sa position d'équilibre en présence d'une force extérieure. Cette déflexion peut être utilisée pour déterminer quantitativement la force, en plus du gradient de la force donnée par sa phase, par exemple.

La déflexion moyenne du levier est un signal qui se mesure en nanomètres une fois la sensibilité de la photodiode définie et enregistrée dans le microscope. La connaissance de la raideur du levier permet alors de remonter à la force (Fig. 2.6). Ce type de mesures est recommandé avec un levier souple ( $k$  faible). Un levier avec un  $k$  trop élevé va lui aussi défléchir en présence d'une force d'interaction  $F_{Zint}$  mais les déplacements en  $z$  seront faibles et par conséquent plus difficiles à détecter sans le bruit.

$$F_{int} = -\frac{k}{z} \quad (2.6)$$

Les déflexions minimales qu'un ensemble levier-photodiode peut détecter sont des oscillations de l'ordre de l'Å [74]. Le bruit thermique en fonction de la température  $T$  et de la rigidité  $k$  (exprimée en

$N/m$ ) est donné par la relation suivante :

$$\sqrt{z^{*2}} = \sqrt{\frac{k_B T}{\sqrt{k}}} \quad (2.7)$$

A une température ambiante de  $22^\circ\text{C}$  avec un levier de  $5 \text{ N/m}$  nous avons le bruit thermique suivant :

$$\sqrt{z^{*2}} = \frac{0,37\text{\AA}}{\sqrt{5}} \approx 0,16\text{\AA} \quad (2.8)$$

#### *Transformation de Fourier : FFT*

Les transformées de Fourier 2D peuvent s'appliquer sur n'importe quelles images AFM. Ainsi nous pouvons déterminer les périodicités qui sont présentes sur des zones bien précises, que ce soit en topographie, images en contraste de phase ou autre. Ceci peut servir à la fois comme filtre du bruit, ou permettre de calculer la distance entre particules et leurs orientations lorsque nous avons un réseau de NPs régulier sur une certaine zone.

### **2.3.3 Paramètres impactant l'imagerie**

#### *Gains de la boucle de contre-réaction*

Les gains de la boucle de contre-réaction agissent sur la réactivité du déplacement de la pointe lors du balayage. Le gain le plus important pour une boucle automatique est le gain intégral. Lorsque ce gain est élevé, le temps d'intégration de la boucle est court et la pointe va avoir des réactions brusques. Lorsque le gain est faible, la réactivité de la pointe est lente et suivre avec précision la topographie de la surface par exemple devient difficile, avec un risque d'endommagement de la pointe. Le réglage de ce gain est un compromis car la boucle doit réagir assez rapidement pour suivre la topographie, mais en même temps assez lentement pour éviter d'être instable. Dans cette thèse, les échantillons étudiés étant relativement plats, nous avons souvent pu diminuer ce gain.

### *Raideur du levier AFM*

La raideur du levier utilisé doit être choisie avec soin, pour chaque mesure en présence de couches contenant des molécules organiques par exemple, la rigidité du levier est fonction de l'adhésion attendue. Un levier trop rigide va être certes très stable pour l'imagerie topographique, mais pourra se révéler problématique pour détecter des forces faibles qui induiront des déflexions difficilement détectables. Au contraire, un levier souple peut ne pas interagir suffisamment avec l'échantillon pour générer un contraste ou tout simplement rester en contact avec la surface nécessitant des amplitudes très grandes pour fonctionner. Avoir un levier souple peut être intéressant pour la détection des forces faibles, à une certaine distance de l'échantillon, mais un levier souple va très vite sauter au contact avec la surface à des distances relativement grandes, ne permettant pas des mesures de forces proches de la surface.

### *Amplitude d'oscillation*

L'amplitude d'oscillation du levier est donnée par un amplificateur synchrone. Cette amplitude détectée par la photodiode est exprimée, après calibration, en nanomètres. Lors d'une détection de force variant selon la distance pointe-échantillon, l'amplitude d'oscillation doit être réglée soigneusement en fonction de l'interaction désirée. En effet une grande amplitude d'oscillation fera que la pointe se retrouve pour chaque oscillation à des distances pointe-échantillon très différentes, la détection sera alors une moyenne d'un intervalle  $\Delta z$ .

### *Consigne d'amplitude*

Pour le mode dynamique, la consigne d'amplitude est l'amplitude d'oscillation réduite. En d'autres termes, le microscope va chercher à réduire l'amplitude d'oscillation jusqu'à la valeur qui a été choisie comme consigne. Pour ce faire, le microscope approche la pointe de la surface jusqu'à ce que les forces décalent la fréquence de résonance en réduisant l'amplitude d'oscillation à la fréquence d'excitation qui est fixe. Plus la consigne d'amplitude est choisie basse, plus les forces d'interactions pointe-surface sont importantes, et par conséquent la pointe sera proche de la surface. Une interaction pointe-surface importante va avoir une contribution répulsive importante. En comparaison une consigne d'amplitude élevée va donner une valeur de consigne qui se rapproche de l'oscillation libre du levier. Ceci va avoir

pour conséquence un décrochage de la pointe de la surface. La valeur de consigne est un paramètre qui permet donc un réglage de l'interaction pointe-surface [75] d'une manière très fine, le paramètre nous a beaucoup servi lors de la détection en contraste de phase des NPs enterrées.

## 2.4 Pointes AFM utilisées

Type de pointes	Mesures effectuées	Matériaux de la pointe	Rigidité (N/m)	Fréquence de résonance (kHz)	Rayon de l'apex (nm)	Géométrie
<b>Pointe tapping rigide</b> (PPP-NCHR)	Imagerie en phase (NPs enterrées)	Dessus : Al Dessous : Si	42 N/m (10 - 130)	330 kHz (204 - 497)	< 10 nm	Rectangulaire
<b>Pointe en or</b> (PPP-NCLAu)	PiFM, KPFM, EFM	Dessus : Au Dessous : Au	48 N/m (21 - 98)	190 kHz (146 - 236 )	50 nm	Rectangulaire
<b>Pointe en platine</b> (PPP-NCLPt)	KPFM, EFM	Dessus : Pt-Ir Dessous : Pt-Ir	48 N/m (21 - 98)	190 kHz (146 - 236 )	25 nm	Rectangulaire
<b>Pointe triangle en Au</b> (ScanAsyst Fluid)	PiFM	Dessus : Au Dessous : Si	0.7 N/m (0.35 - 1.4)	150 kHz (100 - 200)	20 nm (max 60)	Triangulaire
<b>Pointe triangle en Al</b> (ScanAsyst Air)	Imagerie en topographie	Dessus : Al Dessous : Si	0.4 N/m (0.2 - 0.8)	70 kHz (45 - 95)	2 nm (max 12)	Triangulaire
<b>Pointe tapping souple</b> (PPPFMAu-10)	EFM	Dessus : Al Dessous : Si	2.8 N/m (0.5 - 9.5)	75 kHz (45 - 115)	< 50 nm	Rectangulaire
<b>Pointe tapping Si</b> (PPP-CONT)	EFM avec lumière	Dessus : Si Dessous : Si	0.2 N/m (0.02 - 0.77)	13 kHz (6 - 21)	< 10 nm	Rectangulaire

FIGURE 2.9 – Tableau récapitulatif des types de pointes AFM utilisées durant la thèse.

Les différentes techniques développées durant cette thèse ont nécessité des sondes AFM avec les propriétés requises. Les images en topographie pour les réseaux de NPs ont été effectuées avec des pointes triangulaires recouvertes d'aluminium sur le dessus. Dans le chapitre 3 les sondes AFM étaient des sondes classiques utilisées pour l'imagerie en mode tapping, c'est-à-dire des sondes en silicium munies d'une couche d'aluminium réfléchissante sur l'arrière du levier et comportant un levier assez

rigide.

Dans le chapitre 4 et 7, pour les mesures des forces photo-induites, il était nécessaire d'effectuer les mesures avec des sondes capables de se polariser à la lumière. Les pointes AFM utilisées pour les mesures étaient alors en silicium recouvertes d'une couche d'or sur les deux faces. Dans le chapitre 7, les mesures ont été effectuées avec des pointes triangulaires en silicium recouvertes d'une couche d'or sur le dessus pour les nanoparticules. Ces objets sont plus petits comparés aux feuillets de  $MoS_2$  et  $WS_2$  et nécessitent alors des pointes dont l'apex a un rayon de courbure très petit, ce qui est plus difficile à obtenir avec des pointes métallisées.

Dans le chapitre 5, les mesures électrostatiques en EFM et KPFM ont été effectuées avec des pointes métallisées recouvertes d'une couche d'or ou d'une couche de platine-iridium (Pt-Ir) sur les deux faces. Des paraboles électrostatiques ont aussi été mesurées avec des pointes comportant un levier plus souple et qui sont recouvertes d'or à l'avant, et d'aluminium à l'arrière. Des mesures ont aussi été effectuée en EFM avec une pointe entièrement en silicium.



# Chapitre 3

## Imagerie d'objets enterrés

### 3.1 Introduction

Ce chapitre décrit la formation des images en contraste de phase sur des échantillons composés de NPs d'or enterrées dans un film organique souple d'oleyamine [76]. Beaucoup de domaines ont besoin d'une technique simple et non-destructive pour étudier des NPs inorganiques [77, 78, 79, 80]. Plusieurs méthodes AFM avancées basées sur les ultrasons [81, 82, 83] ou la détection de force en détection hétérodyne [84, 85, 86] ont pu montrer des résolutions latérales de l'ordre du nanomètre [87, 88]. Ces techniques sont souvent des microscopes à force atomique modifiés et elles représentent des avancées dans l'imagerie 3D et la tomographie. Malheureusement leurs utilisations en communauté large est entravée par leurs complexités ou par des ajouts instrumentaux particuliers [89].

La possibilité d'exploiter la phase d'un levier mis en oscillation à une fréquence d'excitation fixée est accessible dans tous les microscopes à forces atomiques fonctionnant en mode dynamique [90, 22, 91, 21]. La méthode en contraste de phase a pu imager avec succès des surfaces hétérogènes

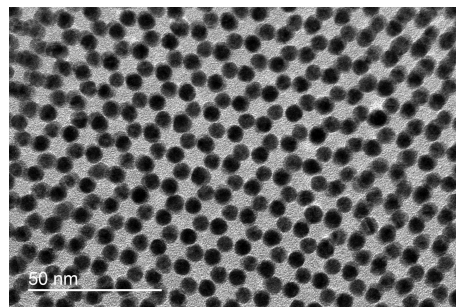


FIGURE 3.1 – Exemples de réseaux de NPs auto-organisées synthétisés au laboratoire, vus au microscope électronique en transmission (TEM) [10]

[92, 93, 94]. Elle a aussi permis des mesures locales de forces conservatives ou dissipatives [73, 95, 96, 19]. Cependant, elle s'est révélée être appropriée surtout pour sonder les caractéristiques des régions proches de la surface à une profondeur maximale de quelques nanomètres, en accord par exemple avec le modèle DMT (Derjaguin, Muller et Toporov) [97]. De plus, il a été démontré que le signal de phase montre de grandes instabilités et fluctuations pour des surfaces avec des hétérogénéités relativement faibles [98].

Ces instabilités en phase sont souvent causées par une bande passante d'oscillation du levier trop étroite, ou intrinsèquement par des leviers qui ont des raideurs trop faibles [99, 100]. En effet, l'approximation de la force de gradient introduite par Mertz et al [53] montre que l'amplitude et la phase peuvent présenter des discontinuités importantes dues à l'interaction entre la pointe et la surface [98, 101, 102]. Le contraste de phase est par conséquent reconnu tout d'abord comme un outil stable pour les interactions faibles entre la pointe et l'échantillon. Pour être détectées avec succès, ces interactions dépendantes de la distance ont besoin d'une réponse linéaire de la sonde AFM. Ceci n'est pas seulement critique pour l'imagerie en modulation d'amplitude (AM) [103, 57, 104, 58] où le levier est excité de manière externe à une fréquence constante, mais aussi pour le mode modulation en fréquence (FM) où la fréquence d'excitation est ajustée en permanence par un appareil électronique externe ou par la distance pointe-échantillon [90, 98]. La situation est d'autant plus délicate quand l'adhésion [52, 105] et la viscosité [105] sont prises en compte. Leurs effets sont d'autant plus importants sur des surfaces moléculaires qui sont assez souples [106, 107, 108].

Nous présentons une mise en évidence d'une transition entre une interaction linéaire vers une interaction non-linéaire, régimes qui nous permettent d'effectuer une imagerie à haute résolution. Ces mesures ont été effectuées avec le mode modulation en amplitude où le contrôle de l'excitation du levier permet un réglage fin de l'interaction pointe-surface. Nous montrons que les petites variations d'amplitude d'oscillation génèrent des rapides et substantielles amplifications du signal en phase. Un contrôle précis de l'amplitude d'excitation permet d'imager les NPs enterrées difficiles à distinguer en topographie.

La méthode est relativement rapide, nécessitant peu ou pas de préparation préalable. En effet, du fait de la méthode de synthèse et surtout de dépôt, beaucoup d'échantillons présentent des NPs contenues dans un film de ligands organiques. L'AFM ne permet pas dans son mode d'imagerie clas-



sique d'étudier efficacement ces types d'échantillons, car les NPs sont prises dans les ligands et ne présentent pas de relief traduisant leur présence. Ceci empêche d'observer leur organisation d'une manière détaillée et efficace. Pour ce faire, nous avons choisi de nous tourner vers le signal de phase.

Le signal de phase du mode oscillant est un moyen connu pour imager à l'échelle nanométrique les hétérogénéités d'une surface. Cette méthode se base sur une interaction forte pointe-surface. Ainsi nous avons réussi à mettre en évidence un contraste très marqué entre les NPs et le film organique qui les entoure. Les NPs métalliques présentent une rigidité et une densité massique plus importantes que les ligands organiques. Cette différence peut être exploitée pour générer un contraste de phase. La relation entre l'intensité de l'interaction pointe-échantillon et le signal de phase a été établie dans notre cas à partir des données expérimentales et aussi via des calculs suivant le modèle développé par Haviland et al [108]. Ce modèle est basé sur la résolution d'une équation du mouvement commune pour le levier et la surface tout en prenant en compte la variation des forces dans le temps. La phase, qui présente un comportement non-linéaire à l'origine de la résolution sub-nanométrique, est comprise grâce aux analyses numériques comme étant le résultat de la rigidité mécanique locale plus grande des zones contenant les NPs, par rapport aux zones n'en contenant pas. Cette rigidité est trouvée pour notre cas à plus de deux ordres de grandeurs plus grande.

## 3.2 Dispositif expérimental

Les mesures ont été effectuées à la pression atmosphérique et occasionnellement sous vide ( $10^{-6}$  torr). Nous montrons ici des résultats obtenus sous conditions ambiantes. Les substrats utilisés pour déposer les NPs sont du silicium couvert d'une couche d'oxyde de 2 à 4 nm d'épaisseur. L'excès de ligand organique a été ôté en rinçant avec de l'éthanol, de l'eau déionisée, et un séchage à l'azote. Un gain automatique a été utilisé pour garder l'amplitude d'oscillation du levier à une valeur fixe. Les pointes utilisées ont une constante de raideur de l'ordre de  $40\text{ N/m}$  avec une fréquence de résonance autour de 320 kHz. Ces pointes sont en silicium et présentent un oxyde natif à leurs surfaces. Le rayon de l'apex de la pointe est typiquement inférieur à 20 nm.

La Fig. 3.2 montre schématiquement une NP comprise dans un film organique. Les NPs ont été synthétisées chimiquement suivant les procédures de Peng et al [109]. Elles ont un diamètre moyen

d'environ 8,0 nm, et une distribution en taille d'environ  $\pm 1$  nm. L'oleyamine est un ligand faible qui ne fait pas de liaisons fortes avec l'or, contrairement à l'alkanethiol par exemple. Il y a donc besoin d'avoir un excès de ligand présent dans la suspension liquide pour des raisons de stabilité. Ce ligand a la possibilité de s'assembler sur la surface du substrat durant la déposition au spin-coating. Ce ligand organique n'étant pas soluble dans l'eau, le solvant choisi ici a été l'hexane. Comme vu précédemment, cet excès de ligand dans la solution engendre la formation d'un film moléculaire qui cache les NPs sous la surface. Une valeur exacte de l'épaisseur de ce film moléculaire est difficilement mesurable car le spin-coating ne permet pas de faire un dépôt homogène.

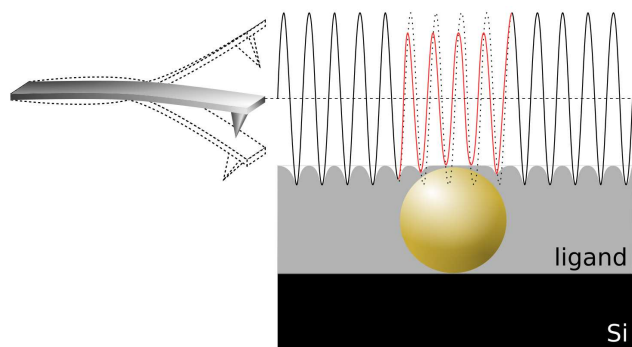


FIGURE 3.2 – Vue schématique de l'amplitude et des changements de phase quand la pointe passe sur une NP enterrée dans un film moléculaire souple. L'amplitude et les changements de phase sont accompagnés par des déplacements de la fréquence de résonance mécanique du levier (non montré sur ce schéma)

La structure du film apparaît néanmoins plutôt isotrope sans montrer de signes d'organisation moléculaire. Quelques rayures ont été volontairement faites dans le film pour montrer que l'épaisseur peut varier de quelques nanomètres à une trentaine de nanomètres suivant la zone étudiée. Par conséquent, un AFM standard en mode oscillant par exemple ne pourra pas distinguer la position des NPs présentes sous la surface. Il est important de noter que ce cas de figure où il y a besoin d'un ligand organique à liaisons faibles se rencontrent assez souvent pour la synthèse et la stabilisation de NPs.

### 3.3 Formation de l'image en contraste de phase

En mode tapping, l'AM-AFM opère en excitant constamment le levier près de sa fréquence de résonance mécanique. La distance entre le levier et l'échantillon est ici ajustée de telle sorte que, pour

chaque oscillation, la pointe entre en interaction répulsive avec la surface de l'échantillon [92, 101]. En fonction de l'ensemble pointe-levier, des propriétés élastiques de la surface, de la phase d'oscillation du levier et de l'amplitude, la pointe est repoussée plus ou moins fortement par la surface, comme montré dans la Fig 3.2. Cette réponse mécanique de la surface est aussi plus ou moins retardée en fonction des propriétés élastiques locales de la zone touchée par la pointe. En règle générale, plus la surface est rigide, plus l'influence de la surface sur l'oscillation du levier sera importante. Cet effet a été exploité à plusieurs reprises par le passé pour imager l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des surfaces moléculaires, particulièrement quand les forces d'adhésion (interactions attractives) ont été faibles. Nous allons voir par la suite que sur nos réseaux de NPs, les interactions répulsives augmentent considérablement lorsque la pointe se retrouve au-dessus d'une zone contenant une NP, induisant une transition vers un régime non linéaire de la phase, effet qui dépend de l'amplitude d'oscillation, ceci permettant une visualisation très efficace des NPs.

### 3.4 Imagerie des nanoparticules enterrées

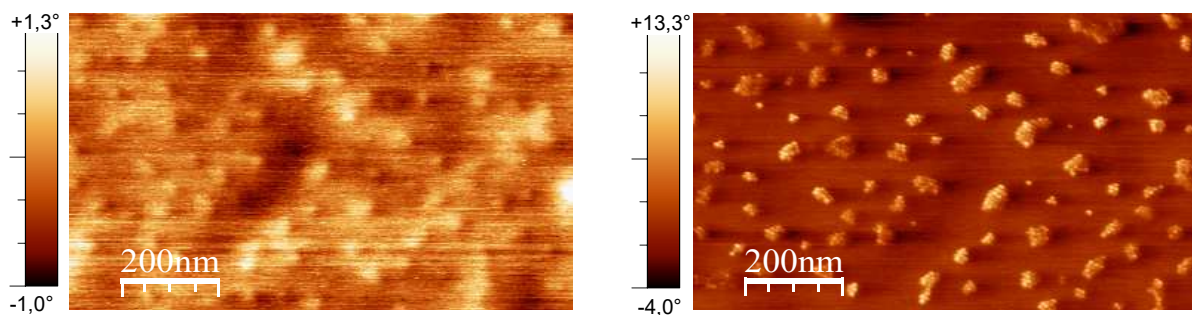


FIGURE 3.3 – Images en contraste de phase ( $600 \times 900 \text{ nm}^2$ ) acquises en mode oscillant sur la même zone avec la même pointe. La consigne d'amplitude est de 380 mV à gauche et de 360 mV à droite. Entre les deux images il y a une transition de la réponse linéaire vers une réponse non-linéaire sur les NPs. Pointe tapping rigide.

Un exemple d'image en contraste de phase (régime linéaire et non-linéaire) sur la même zone est montré sur la Fig 3.3. L'image de phase dans la Fig 3.3 (a) montre de faibles variations du signal permettant difficilement de déceler la présence et l'organisation de NPs. En augmentant l'interaction pointe-surface réalisée en baissant la valeur de consigne d'amplitude, une amélioration significative de

contraste est observée. La stabilité de la phase est aussi améliorée, signifiant que l'interaction pointe-surface est plus homogène. La résolution latérale obtenue nous permettant l'observation de la position des NPs, ainsi que leur organisation sous la surface.

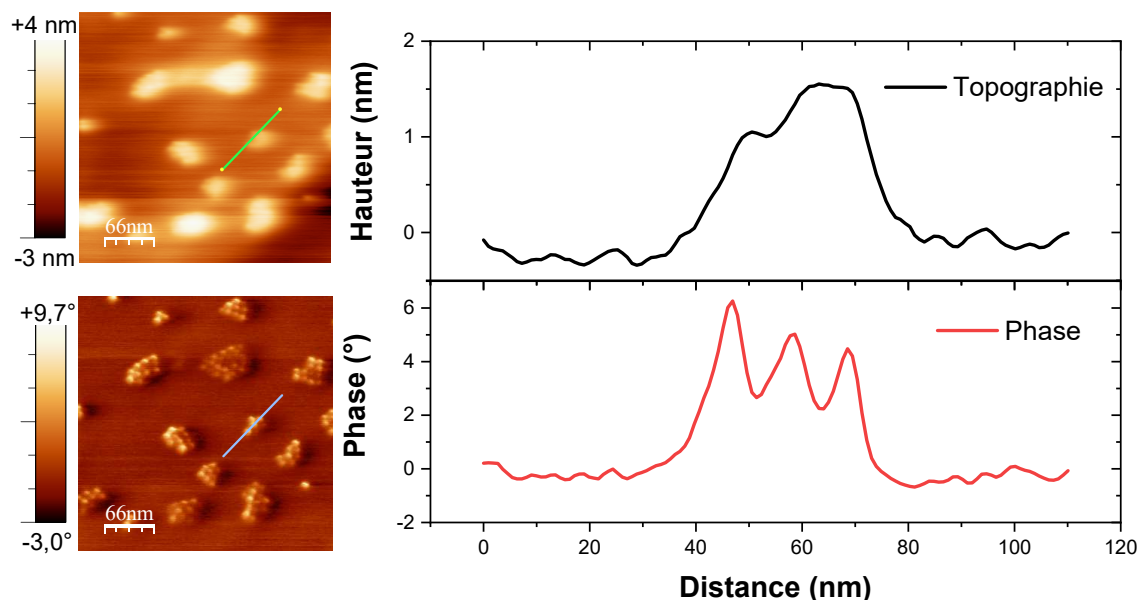


FIGURE 3.4 – Image topographique ( $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ) en haut acquise simultanément avec l'image en phase en bas. Les lignes montrent la localisation des profils sur les images respectives. Profil topographique en haut révélant la faible résolution dans les images topographiques. Profil de phase en bas montrant l'augmentation de la résolution latérale et la localisation des NPs. Pointe tapping rigide.

Pour mieux comprendre la résolution spatiale dans les images de phase, nous montrons sur la Fig 3.4 une image en mode topographique acquise simultanément avec l'image en contraste de phase. En topographie il y a seulement quelques petits détails qui permettent de deviner la présence de NPs sous la surface. Dans ces conditions, il est très difficile de bien visualiser ces NPs dans le film organique, et d'observer avec certitude leur organisation. Au contraire, l'information est facilement accessible dans l'image correspondante en contraste de phase. Les images en contraste de phase sont donc très pratiques pour révéler les distances interparticulaires et l'organisation. Les profils montrés en Fig 3.4 sont tracés le long des lignes bleues présentes respectivement dans l'image en topographie et en phase. Dans le profil topographique, nous observons seulement un amas de NPs alors qu'en contraste de phase la présence de trois NPs différenciées est bien révélée.

Le profil en contraste de phase de la Fig 3.4 nous montre que des distances inter-particulaires de l'ordre de 10 nm peuvent être aisément résolues. La résolution spatiale maximale possible dépend de plusieurs paramètres, mais une simple estimation sur une zone contenant des NPs enterrées individuelles nous révèle une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre, comme montré ci-après.

### 3.5 Évolution de la phase avec l'interaction

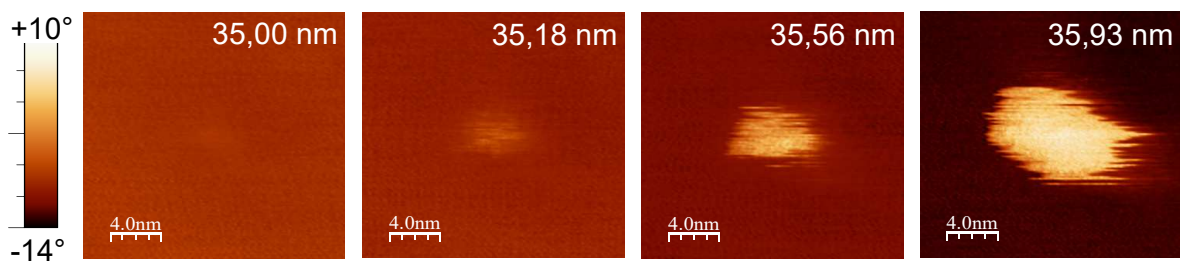


FIGURE 3.5 – Images en contraste de phase ( $18 \times 18 \text{ nm}^2$ ) enregistrées sur une NP unique enterrée. L'augmentation progressive de l'amplitude d'oscillation (valeurs indiquées sur les images) révèle progressivement la NP. Les images illustrent aussi la résolution latérale. Pointe tapping rigide.

La Fig 3.5 montre une série de 4 images acquises en augmentant la valeur de l'amplitude d'oscillation du levier (appelée DA). Nous pouvons observer que des changements de DA de seulement 10 mV (de 35,00 mV à 35,93 mV) conduisent à une amplification par 20 du signal en contraste de phase. Ceci exprime la large sensibilité de la réponse en phase activée par l'interaction non-linéaire pointe-surface au-dessus d'une NP. L'image acquise à 35,93 mV montre un changement abrupt ayant lieu en moins d'un nanomètre de déplacement latéral. Ceci est pertinent pour l'estimation de la résolution latérale. La Fig 3.6 montre des profils pour différentes valeurs de DA, correspondant à un balayage latéral sur le centre de la NP montrée sur la Fig 3.5. Chaque profil correspond à une valeur de DA de 370 mV à 385 mV avec un pas de 1 mV. Les amplitudes d'oscillation en nm associées aux valeurs de DA sont aussi indiquées. L'augmentation de la valeur de DA engendre une interaction pointe-surface plus importante. A 35,93 mV (courbe rouge) le signal de phase montre une augmentation abrupte au bord de la NP (Fig. 3.6).

L'augmentation du contraste observé au-dessus de la NP est aussi révélé par des courbes de phase

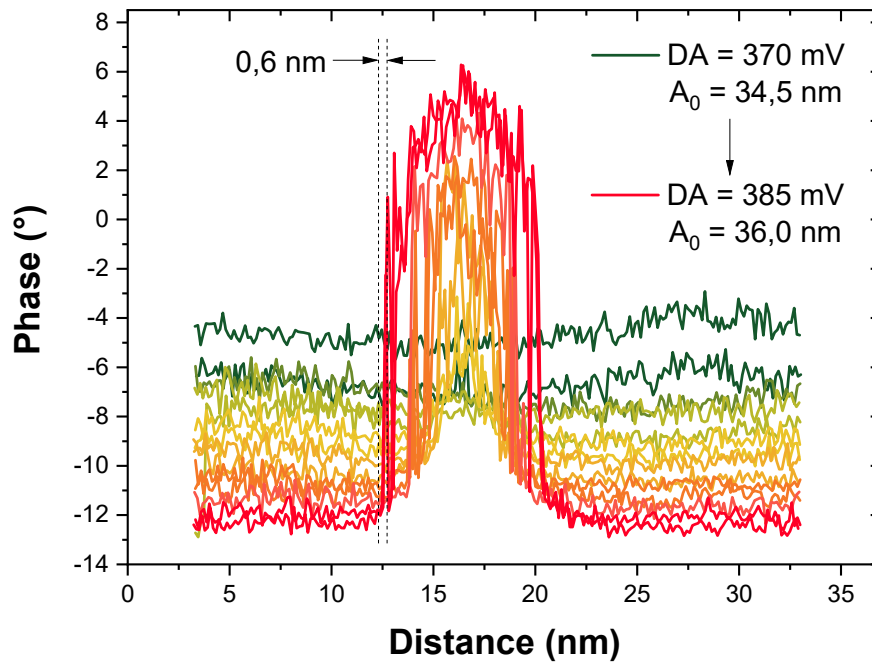


FIGURE 3.6 – Signal de phase acquis à travers la NP pour différentes amplitudes d’oscillation. Les valeurs  $A_0$  correspondent aux amplitudes en nm. Pointe tapping rigide.

en fonction de la variation de l’amplitude d’oscillation. Dans la Fig. 3.7, sur l’axe de l’abscisse, le 0 correspond à la valeur initiale de la consigne d’amplitude. Lorsque l’interaction pointe-surface est progressivement augmentée, le signal de phase change vers un comportement non-linéaire quand la pointe est au-dessus d’une NP, mais reste linéaire quand la pointe est au-dessus du film moléculaire. La variation d’amplitude est calculée ici comme la différence entre l’oscillation initiale (celle choisie pour faire l’approche de la pointe) et l’oscillation après les modifications de la valeur du DA. L’axe des abscisses est donc une bonne représentation du signe et de la force appliquée par la pointe sur la surface, comme décrit quantitativement dans [99] [101] par exemple.

Lors de l’approche, l’amplitude d’oscillation à la fréquence d’excitation est réduite dans notre cas à environs 80 % de l’amplitude de l’oscillation libre. Ceci implique que pour des variations d’amplitude nulles ou très légèrement négatives (Fig. 3.7), la pointe va toujours osciller à la fois dans le régime répulsif et attractif pour chaque période d’oscillation. Il est important de noter qu’un décalage négatif de phase signifie que l’interaction moyenne est attractive, tandis qu’un décalage positif de phase traduit

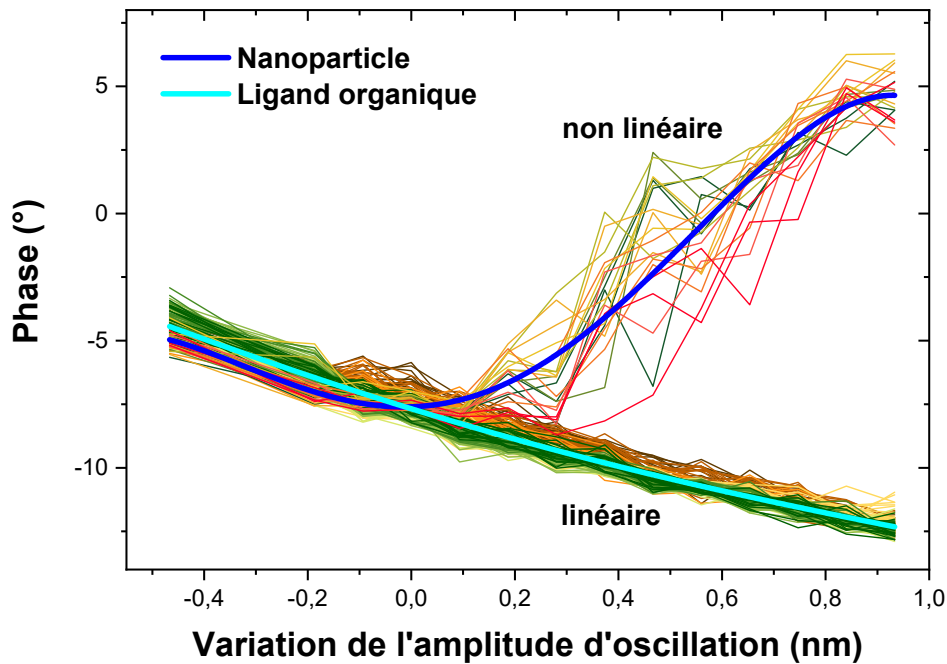


FIGURE 3.7 – Évolution de la phase au-dessus d’une NP enterrée et sur le film organique. Chaque courbe correspond à une distance latérale fixée par rapport au centre de la NP. Les variations de phase résultent d’un changement d’interaction pointe-surface. La variation de l’amplitude positive représente un DA élevé. Nous pouvons observer qu’autour de zéro les courbes commencent à se différencier. La courbe en bleu foncé est la moyenne de toutes les courbes prises sur la NP, tandis que la courbe en bleu clair est la moyenne des courbes acquises sur le film organique lors de l’approche de la NP.

une interaction répulsive. Sur le film organique, l’interaction attractive augmente d’une manière monotone (Fig. 3.7) quand l’amplitude du levier est augmentée. Sur la NP, le comportement est au début similaire (avant -0,2 nm). Autour de -0,24 nm, les forces répulsives semblent compenser les forces d’attraction. Ensuite les forces répulsives dominent et le contraste de phase va alors avoir des valeurs positives.

Un changement de phase ”non linéaire” signifie que le décalage de la phase du levier n’est plus linéaire lorsque la pointe interagit de plus en plus fortement avec la surface. La boucle de contre réaction ajuste la hauteur du porte-pointe dans le but de garder une amplitude constante à la fréquence d’excitation. Ceci signifie que la fréquence de résonance du levier sous l’influence de la surface n’est plus contrôlée. Ainsi, la non-linéarité observée sur les NPs sur la Fig. 3.7 nous indique, non seulement que la phase présente un comportement non-linéaire, mais aussi que l’interaction change du régime attractif

vers le répulsif avec une phase qui varie progressivement vers des valeurs positives.

### 3.5.1 La topographie avec augmentation de l'interaction

L'augmentation de l'interaction pointe-surface permet d'observer une différence de hauteur sur la NP au fur et à mesure que le ligand organique est comprimé. Ce genre de mesures peut s'effectuer avec des leviers un peu plus rigides et permet parfois de distinguer les NPs quand le ligand est comprimable (Fig. 3.8), mais le signal en phase, en comparaison, nous permet d'avoir une bien meilleure résolution.

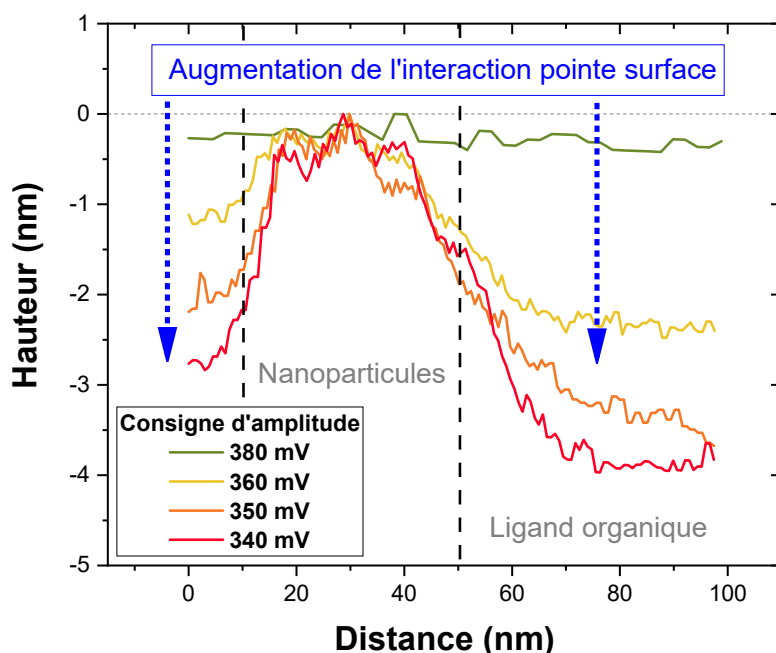


FIGURE 3.8 – Évolution de l'augmentation de l'interaction pointe-surface à des consignes d'amplitude différentes (AS) induisant une compression progressive du ligand dans le signal en topographie. Les différents profils ont été décalés pour plus de clarté. Les lignes en pointillées correspondent au ligand tel qu'il serait sans compression de la part de la pointe AFM. Pointe tapping rigide.

Ce type d'imagerie en topographie est un moyen supplémentaire pour observer les NPs, cependant il reste limité à des échantillons présentant peu de ligand. Un tel exemple est montré sur la Fig 3.9 où les différentes couches de NPs sont aisément identifiables en signal de phase. Sur cette figure nous avons le contraste entre le ligand et les NPs est inversé. Sur la Fig. 3.10 suivante, deux régimes permettent de former un contraste entre des zones de rigidité différentes. La Fig. 3.9 montre le cas où le contraste



s'est établi lorsque la pointe était plus éloignée de la surface.

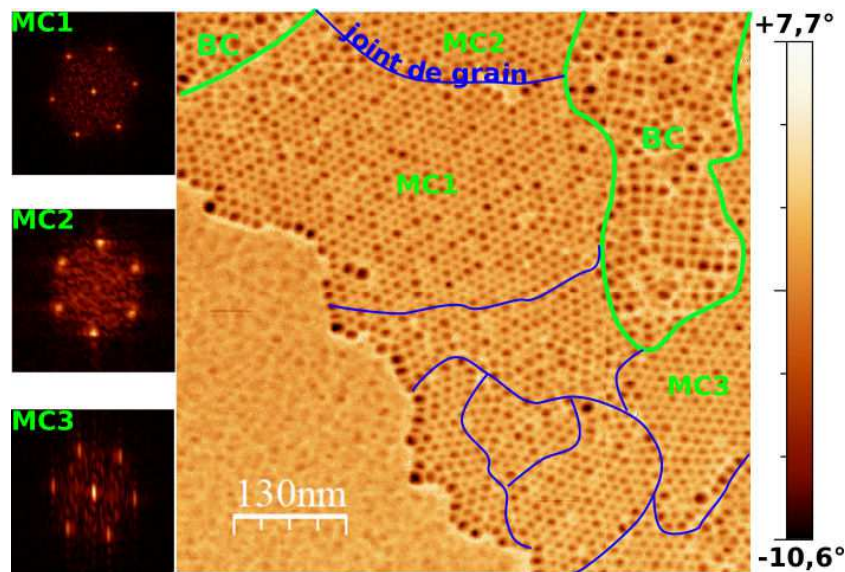


FIGURE 3.9 – Image en contraste de phase de NPs fonctionnalisées déposées sur silicium. La résolution latérale nous permet de distinguer les joints de grains des NPs. Des FFT montrent l'orientation des NPs dans les grains en question. Pointe tapping rigide.

### 3.5.2 Courbes d'approche-retrait sur les zones de différentes rigidités

Pour mieux comprendre les interactions pointe-échantillon, nous montrons sur la Fig. 3.10 des courbes d'approche-retrait acquises sur des NPs enterrées. Les courbes sur la NP ont été volontairement décalées vers le haut pour plus de clarté. Comme indiqué par les flèches vertes, la force totale agissant sur la pointe change de pente (les forces répulsives commencent à être dominantes) à deux positions différentes. Les forces répulsives sur la NP présentent une augmentation indiquée par la flèche noire pointillée dans cet intervalle, où l'interaction répulsive est dominante (c'est-à-dire après les flèches vertes). Concernant l'évolution de phase, le domaine intéressant pour le contraste est la partie se trouvant avant les flèches noires.

Les courbes de retrait ressemblent à celles d'approche, bien qu'il y ait présence assez claire d'un comportement avec un hysteresis (dû à la dissipation d'énergie). Notons que ces effets hystérétiques sont largement plus importants sur la NP. Le comportement dans les courbes de forces est confirmé par les signaux d'amplitude (Fig. 3.10(b)) de phase (Fig. 3.10(c)) acquis simultanément. Les positions

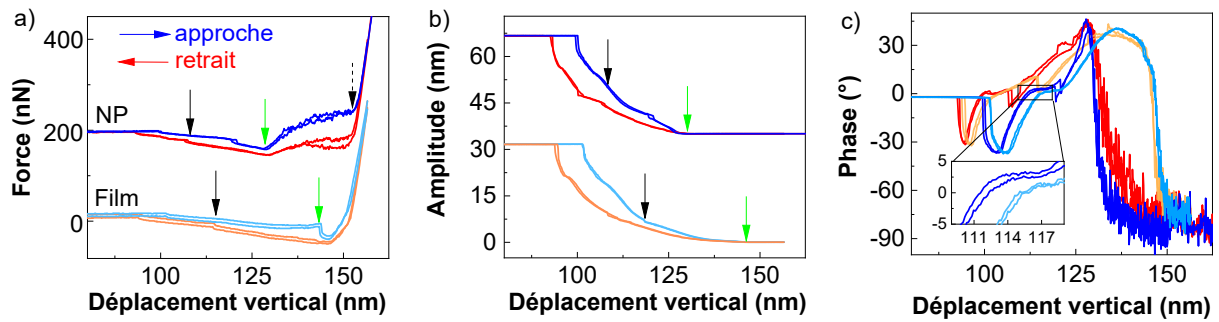


FIGURE 3.10 – Évolution de la force, de l’amplitude et de la phase lorsque la pointe est approchée d’une NP enterrée. (a) Courbe des forces en approche-retrait obtenue sur la NP enterrée. (b, c) Signal d’amplitude et de phase acquis simultanément avec la courbe de force. Le signal en force a été acquis en mesurant la déflexion moyenne du levier. L’amplitude de l’oscillation libre est de 32 nm. Dans chaque cas, il y a deux courbes approche-retrait consécutives prises au même endroit, révélant une bonne réversibilité après l’indentation. Les flèches noires montrent la position verticale où le contraste de phase change de signe, comme montré dans le zoom. Les flèches vertes montrent la position verticale où l’amplitude d’oscillation disparaît. Pointe tapping rigide.

verticales où le signal de phase va changer de signe avec la courbe d’approche (voir insert dans la fig 3.10(c)) sont indiqués par des flèches pleines en noir. La force suit par après un comportement typique d’une pointe en contact avec une surface dure incompressible, c’est-à-dire que la pente de la dernière partie est typiquement égale à la constante de raideur du levier. Il est important de noter que le déplacement vertical correspond à l’extension du porte-pointe qui n’est pas exactement le déplacement de l’apex de la pointe et ceci à cause des déformations du levier.

Il est important de noter que les courbes d’amplitude et de phase décrites sur la Fig. 3.10 peuvent être utilisées comme information sur la variation de l’interaction, mais ne peuvent pas être directement reliées avec la variation de phase de la Fig. 3.7 où le DA était constamment changée. Cependant, le fait d’observer des régimes répulsifs sur la NP plutôt que sur le film organique est en accord avec les changements de phase de la Fig. 3.7, s’exprimant donc par une rigidité plus important sur la NP.

### 3.6 Simulations

Pour compléter notre étude sur la rigidité induite par la présence de NPs, nous nous sommes intéressés à analyser numériquement la dynamique de phase du levier en utilisant un modèle développé par Haviland et al [108]. Ce modèle est basé sur la résolution de l'équation du mouvement du levier et de la surface :

$$m\ddot{z} + m\frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + m\omega_0^2 z = F_{ts}(s, \dot{s}) + F_d(t) \quad (3.1)$$

$$v_s \dot{z}_s + k_s z_s = -F_{ts}(s, \dot{s}) \quad (3.2)$$

Nous avons  $m$  qui représente la masse de la sonde AFM,  $z$  est la coordonnée verticale,  $\omega_0$  est la fréquence de résonance du levier, et  $Q$  est le facteur de qualité. Dans l'équation 3.2,  $s$  représente l'influence de la surface (viscosité) et  $k$  la raideur mécanique. L'équation 3.1 décrit la dynamique du levier sous l'influence des forces de la surface  $F_{ts}(s, \dot{s})$ . La distance instantanée  $s$  entre la pointe et la surface est une fonction de  $s_0$ , qui est la distance entre la pointe et la surface quand la pointe est à sa position d'équilibre. La vitesse  $\dot{s}$  négative correspond à l'indentation de la pointe dans la surface.

La force d'interaction pointe-surface  $F_{ts}(s, \dot{s})$  à deux composantes, où  $F_{con}$  est la force conservative. Le second terme, représentant la partie dissipative de l'interaction avec l'interaction visqueuse, existe seulement quand la pointe est sans interaction avec la surface. Par conséquent, la force conservative est [108] :

$$F_{con} = -F_{adh} + \frac{a_0^2}{(s + a_0)^2} \quad (3.3)$$

pour  $s > 0$  et :

$$F_{con} = -F_{adh} + \frac{4}{3}E * \sqrt{-R_s^3} \quad (3.4)$$

Pour  $s = 0$ , la pointe est indentée dans la surface. Dans l'équation 3.3 et 3.4,  $F_{adh}$  est la force d'adhésion à  $s_0$ ,  $R$  est le rayon de la pointe,  $a_0$  est la distance inter-atomique et  $E$  est le module de Young réduit.

En utilisant les équations ci-dessus, nous avons numériquement évalué les effets induits par différentes rigidités, c'est-à-dire en variant les valeurs de  $k_s$ . Les effets de l'élastocapillarité à l'échelle nanométrique [110, 111] sont intrinsèquement pris en compte dans le modèle décrit ci-dessus [108, 106]. Les résultats montrés sur la Fig. 3.11 correspondant à la phase du levier calculé par rapport à la phase de l'excitation. Les différentes courbes de la Fig. 3.11 correspondent à des différentes valeurs de rigidité  $k_s$ , qui après quelques tests approchent de nos valeurs expérimentales de la Fig. 3.7 (voir courbe bleue).

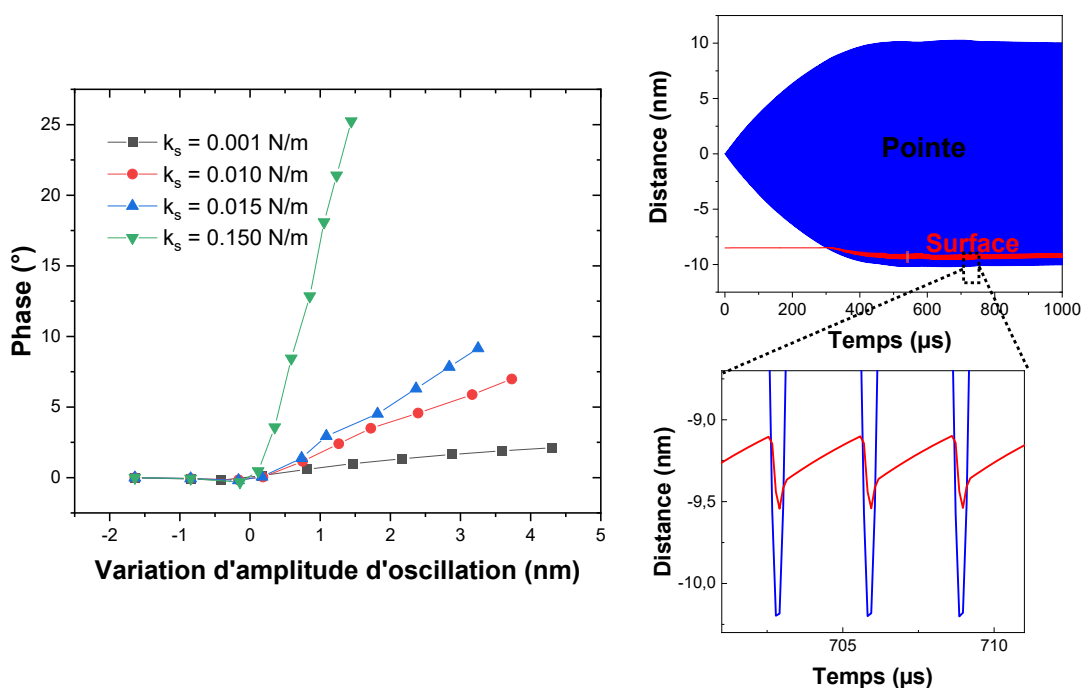


FIGURE 3.11 – Simulation du décalage de phase pour des valeurs croissantes de rigidités de la surface. La variation de phase pour  $k_s = 0, 15N/m$  montre une variation très proche de nos valeurs expérimentales montrées dans la Fig 3.7. Les inserts montrent les déformations instantanées du levier et de la surface

Pour un échantillon souple ( $k_s$  de  $0,001N/m$ ), la phase du levier est légèrement affectée par la présence de l'échantillon. L'augmentation progressive de  $k_s$  à  $0, 15N/m$  engendre un signal en phase qui devient très similaire à celui mesuré expérimentalement (Fig. 3.7). Nous pouvons aussi voir que dans les premiers nanomètres (en partant de 0), la phase augmente pour la courbe bleue ( $k_s = 0, 15N/m$ ) jusqu'à 12, une valeur qui a pu être elle aussi trouvée expérimentalement dans la variation de la phase sur la Fig. 3.7. Nous pouvons alors conclure via notre analyse numérique que la présence de NPs augmente la rigidité de l'échantillon de plus de deux ordres de grandeurs. De plus, nos simulations

rèvent que la surface peut se relaxer élastiquement après chaque oscillation de la pointe, bien que la relaxation locale totale soit retardée comparée à la trajectoire de la pointe (voir insert), ce qui est attendu pour un levier avec une constante de raideur bien supérieure à la rigidité de la surface.

En mode dynamique de modulation d'amplitude, les variations d'amplitude du levier sont constamment contrôlées par la boucle de contre-réaction dont le rôle est de les garder constantes. Ceci est possible par un réajustement permanent de la distance entre le porte-pointe et l'échantillon, ce qui permet de faire la topographie. La phase du levier est excitée suivant la dissipation d'énergie à travers les interactions inélastiques entre la pointe et la surface [92], ce qui va dépendre de la zone sondée à cet instant. Les grandes variations de phase peuvent être reliées aux modifications importantes de l'énergie transférée de la pointe vers l'échantillon. Il est aussi important de remarquer que l'amplitude est mesurée en faisant la moyenne sur un intervalle de temps qui généralement consiste en au moins quelques centaines de périodes d'oscillation, alors que le signal en phase peut lui être modifié plus rapidement. D'ailleurs, la phase est souvent utilisée pour analyser l'amplitude dans une détection synchrone par exemple. Cet aspect avec le fait que l'acquisition de la phase ne demande pas d'opération de la boucle de rétroaction, fait que la résolution latérale des images en contraste de phase est généralement grande.

Dans le but de pouvoir suivre les changements de phase durant le balayage, il est nécessaire d'avoir un certain degré de cohérence pour des oscillations consécutives, bien que, pour une vitesse latérale classique de balayage (une centaine de *ms* par ligne scannée), il y a assez de temps par pixel pour faire la moyenne de plus d'une centaine d'oscillations. Plus les oscillations diffèrent, moins les valeurs moyennes pixel par pixel seront résolues, ce qui se traduit par une résolution spatiale faible. Ces effets sont fortement dépendants de la rigidité du levier et de la force d'adhésion à la surface. La force d'adhésion est proportionnelle à la taille de l'apex de la pointe. En présence d'une adhésion, la pointe doit se détacher à chaque oscillations de la surface. Ceci est important pour les changements de phase, comme vu dans l'équation 3.2,  $\alpha$  le diamètre de la pointe de rayon  $R$ . Cet effet interfère avec la rigidité locale de la surface, et donc avec le volume sondé par la pointe.

Considérons que l'adhésion de la surface est constante sur toute la surface, ce qui est le cas pour des NPs qui sont enterrées. Pour une surface capable de retenir la pointe attachée jusqu'à ce que l'énergie potentielle de l'oscillation du levier casse le contact, un changement abrupt de phase va alors apparaître, traduisant une forte variation de phase, ou une instabilité. Ce procédé est important où  $\alpha$  in-

tervient pour une approche statistique, premièrement à cause de la température finie, et deuxièmement car le contact pointe-surface n'est pas identique pour chaque oscillation. La relaxation de la surface, qui dépend de la viscosité de la surface, va aussi jouer un rôle important.

### **3.6.1 Choix du levier**

Ces derniers effets discutés ci-dessus sont d'autant plus importants quand des leviers sont souples, car ces derniers sont moins en mesure de se détacher de la surface sur laquelle ils ont adhéré aussi rapidement que l'excitation le demande. Ce retard engendre une différence de phase grande avec l'excitation. Choisir des leviers plus rigides est une condition nécessaire pour avoir une imagerie en contraste de phase stable. La taille de la pointe qui peut être initialement petite, peut donner de bons résultats, mais au fur et à mesure des balayages, la pointe peut devenir de plus en plus arrondie et des instabilités commencent à apparaître, ce qui a été souvent rencontré expérimentalement. Ces aspects sont implicitement capturés par le modèle analytique introduit par Haviland et al [108], utilisé ici pour reproduire nos résultats expérimentaux. La seule variable dans notre cas est la rigidité de la zone locale sondée par la pointe. Nous avons trouvé cette rigidité augmentée de plus de deux ordres de grandeur lorsqu'une NP est présente sous la surface.

Dans un travail récent par Yao et al [112] effectué en utilisant le bruit thermique il a été démontré que la variation de la rigidité et de l'amortissement introduits par la présence de NPs enterrées dans un polymère souple est un élément clé pour l'imagerie en sub-surface, comme notre étude le montre elle aussi. Leur méthode apporte des explications additionnelles sur le mécanisme d'imagerie en sub-surface, mais elle a le désavantage de demander un temps d'acquisition extrêmement long (plus de 5 heures pour une image). Ceci est dû au fait qu'un spectre de bruit thermique est nécessaire pour chaque pixel de l'image, et parce que la résolution en fréquence sur un spectre de bruit dépend intrinsèquement du temps total d'analyse des fluctuations du levier.

### **3.7 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'un microscope à force atomique conventionnel peut imager des réseaux NPs rigides enterrées dans des matrices souples de ligands organiques. Un ajustement précis des paramètres de balayage et oscillation de la sonde du microscope peuvent permettre une bonne résolution latérale. Des NPs de 8 nm de diamètre ont été clairement imagées en contraste de phase alors que des images topographiques révèlent seulement les contours de l'amas contenant les NPs. Cette technique en contraste de phase nous a permis aussi d'imager des NPs enterrées qui seraient difficilement observables avec d'autres techniques de microscopies. La technique permet de mesurer la distance entre les NPs ainsi que l'organisation, même si plusieurs nm de ligands organiques recouvrent les NPs.





# Chapitre 4

## Développement de l'imagerie et de la spectroscopie PiFM dans le domaine visible

### 4.1 Introduction

Etudier l'absorption optique à l'échelle nanométrique est un enjeu majeur dans l'étude des matériaux car la diffraction limite les analyses optiques en champ lointain. Afin de pallier à cette limite physique, des techniques d'imageries en champ proche sont actuellement considérées. Parmi ces techniques, la microscopie à force atomique paraît à l'heure actuelle très prometteuse. Plusieurs forces peuvent cependant se mettre en place entre la pointe du microscope et l'échantillon suite à l'illumination de la jonction pointe-surface avec de la lumière visible. Génériquement, ces forces s'appellent forces photo-induites et la technique s'appelle PiFM pour photoinduced force microscopy. Pour détecter ces forces l'AFM est couplé à une source lumineuse extérieure qui va exciter l'échantillon par absorption optique. Dans cette thèse, la source de lumière est un laser qui traverse un système optique de collimation et modulation et qui peut être varié en longueur d'onde. L'avantage de la détection de forces photoinduites est la résolution latérale combinée avec la résolution spectrale qu'elle apporte, car bien que l'illumination laser soit de l'ordre de plusieurs  $\mu m$ , la détection ne se fera qu'entre la pointe et la surface, permettant une résolution nanométrique.

Dans un premier temps afin de prendre en main cette technique et de développer une méthode de

détection adéquate, nous avons choisi de faire tout d'abord une étude sur des feuillets bidimensionnels de  $MoS_2$  et de  $WS_2$ . Ces matériaux ont l'avantage de présenter une forte absorption dans le domaine du visible avec deux pics d'absorption bien séparés.

#### **4.1.1 Interaction lumière-matière et l'AFM**

Nous présentons ici une brève description du domaine des spectroscopies réalisées à l'échelle nanométrique avec un AFM fonctionnant avec une lumière excitatrice. Ces techniques exploitent donc les forces d'interaction locales de la nanocavité formée par la pointe et la surface sous l'influence de la radiation électromagnétique. Les interactions lumière-matière dans le domaine du visible engendrent une large variété de phénomènes photoinduits reposant sur l'absorption à une longueur d'onde précise (lumière quasi-monochromatique). Plusieurs effets peuvent survenir simultanément, comme la génération de charges à la surface (photovoltage de surface), des excitations de dipôles transitoires, des variations de potentiel chimique de surface et/ou des couplages avec le mouvement mécanique de la sonde du microscope.

Les excitations de photoélectrons dans des états d'énergie libres sont d'une large importance pour une grande diversité de technologies se basant sur les interactions lumière-matière. Ces transitions électroniques internes reposent sur la distribution des densités d'états sur un intervalle d'énergie compris entre la limite, respectivement haute et basse, des états occupés et inoccupés. Ceci est crucial pour les matériaux à l'état solide prévus pour des applications en photovoltaïque, plasmonique, spinttronique, etc... La répartition des niveaux d'énergie dans la matière a été depuis longtemps étudiée avec des spectroscopies optiques en champ lointain, en collectant le signal d'une zone rarement plus petite que la taille imposée par la limite de diffraction. Le couplage de l'AFM avec l'optique a pu néanmoins démontrer par le passé des résolutions fines [113] notamment avec la spectroscopie AFM-Raman, mais aussi via l'analyse spectrale des émissions issus de l'effet tunnel inélastique en STM et bien-sûr la microscopie AFM-IR [67]. Pour l'AFM-IR, la lumière est absorbée par l'échantillon via des vibrations atomiques, produisant une expansion thermique due à la conversion de l'énergie en chaleur que la pointe en contact avec l'échantillon peut détecter. Le volume de l'échantillon qui se trouve sous la pointe représente donc la zone analysée, et suivant la longueur d'onde de la lumière excitatrice, une spectroscopie peut être effectuée.

## 4.2 Forces photo-induites

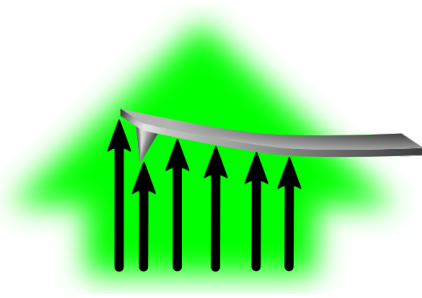


FIGURE 4.1 – Schéma de l'effet que peut avoir la force de radiation lors d'une illumination d'un levier par le bas (illumination en transmission).

Dans le domaine du visible la situation est aussi très complexe, car plusieurs forces peuvent se mettre en place avec l'illumination. Il y a tout d'abord la force de radiation qui peut défléchir le levier, comme montré dans la Fig. 4.1. Cependant, à l'échelle de l'oscillation du levier, cette force appelée de diffusion reste constante selon l'axe  $Z$ . Ainsi en l'absence d'autre gradient de force, les fréquences de résonance du levier ne vont pas varier. Ceci peut néanmoins impacter la distance entre la pointe et la surface, aspect discuté plus tard.

Quand un photon est réfléchi ou absorbé par un objet, il y a un transfert de moment. Ceci résulte en une pression sur la surface de l'objet. La force exercée sur le levier par un photon arrivant avec une incidence normale peut s'estimer à :

$$F_{rad} = (2R + A) \frac{P}{c} \quad (4.1)$$

où  $F_{rad}$  qui est la force de la "pression de radiation",  $P$  la puissance de la lumière incidente,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $R$  et  $A$ , respectivement, les coefficients de réflexion et d'absorption du levier [114].

Cependant, les forces issues de la pression de radiation dans tout système micro-mécanique sont souvent masquées par des effets photothermiques. La déflexion induite par la pression de radiation doit être séparée d'une manière ou d'une autre des effets induits par la déflexion photothermique. L'effet de la pression de radiation est cependant indépendant de la fréquence de modulation, tandis que les effets photothermiques ne le sont pas, à cause du temps de relaxation thermique fini, comme nous allons le voir plus tard dans le chapitre 6. La force totale photothermique peut s'écrire de la manière suivante :

$$F_0^{pt}(\omega) = \frac{F_0^{pt}(0)}{(1 + i\omega\tau)} \quad (4.2)$$

Dans cette relation nous avons  $\omega$  qui est la fréquence d'excitation du laser et  $\tau$  la constante de temps caractéristique à la relaxation photothermique [114].

Les transitions électroniques inter- et/ou intra-bandes ayant lieu suite à l'absorption de la lumière engendrent des paires électron-trou qui peuvent, en fonction de leur énergie de liaison, soit se recombiner (typiquement en quelques  $ps$ ), soit persister plus longtemps si l'environnement local permet de lutter contre la forte attraction coulombienne. Ces excitations peuvent se modéliser par des dipôles électriques transitoires. Par conséquent, des forces dipolaires sont attendues lors d'une illumination. Lorsque l'échantillon est illuminé à une longueur d'onde où il absorbe, les dipôles formés dans l'échantillon vont permettre l'apparition des dipôles images dans la pointe. Une force attractive entre ces deux dipôles va alors s'établir. Cette force attractive va agir sur le levier et va produire un décalage en fréquence de  $f_0$ , vers des fréquences plus basses. L'intensité de la force attractive est alors dépendante de l'intensité absorbée dans l'échantillon et donc par conséquent de la longueur d'onde.

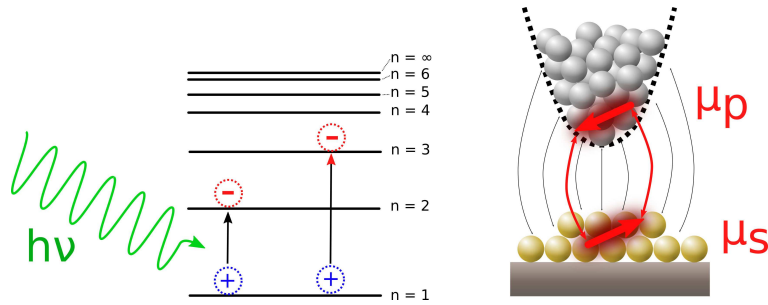


FIGURE 4.2 – Schématisation de l'absorption au niveau quantique (à gauche). Formation de dipôles de sens opposé après absorption de la lumière par l'échantillon.

Dans l'approche dipolaire développé par O'Callahan et al. [115], l'échantillon est modélisé comme un plan semi-infini et la pointe AFM comme une sphère d'un rayon  $r$  avec une polarisabilité  $\alpha_t = 4\pi r^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_t - 1}{\epsilon_t + 2}$  où  $\epsilon_t$  est la fonction diélectrique de la pointe [116] [117]. Quand la pointe est proche de la surface, un dipôle  $p$  dans la pointe induit une polarisation dans la surface qui est traitée ici comme un dipôle image  $p' = p\beta$  où  $\beta = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 1}$  et  $\epsilon_s(\omega)$  est une fonction diélectrique de la surface. Le champ électrique à la position de la pointe est fonction du champ électrique incident. Le champ induit par le dipôle image est  $E = E_0 \frac{\beta p}{16\pi\epsilon_0(r+h)^3}$  où  $h$  est la séparation entre le bas de la sphère de la pointe et la surface. Le champ induit par le dipôle image agit en retour sur le dipôle de la pointe et le repolarise. Ceci donne une polarisation pointe-surface de  $p = \alpha_t (E_0 + \frac{\beta p}{16\pi\epsilon_0(r+h)^3})$ . La réponse pointe-

surface peut être décrite en résolvant la relation pour  $p$  et en donnant au système une polarisabilité  $\alpha_{eff} = p/E_0 = \frac{\alpha_t}{(1-\beta\alpha_t/16\pi\epsilon_0(r+h)^3)}$ . Le champ agit sur le dipôle de la pointe tel que  $E = E_0 + \frac{\beta\alpha_{eff}E_0}{16\pi\epsilon_0(r+h)^3}$  et la force exercée sur la pointe est donnée par :

$$\vec{F} = \vec{p}\dot{\nabla}\vec{E} = \Re(\alpha_{eff}^2 \frac{3E_0^2}{16\pi\epsilon_0(r+h)^4}) \quad (4.3)$$

D'autres prédictions des forces optiques [25] diffèrent de la relation ci-dessus car elles considèrent l'échantillon comme une sphère qui a une polarisabilité  $\alpha_s = 4\pi r^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2}$ . Le terme en  $\beta_s$  entre les deux sphères est lui négligé [25]. Ceci donne alors une relation pour le gradient de force optique tel que :

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \vec{p}_t \dot{\nabla} \vec{E} \\ &= -\frac{1}{2} \text{Re} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{6\alpha_t \alpha_s^* E^2}{z^4} \right) \\ &\propto \text{Re}(\alpha_t \alpha_s^*) \frac{E^2}{z^4} \\ &\propto (\alpha_t' \alpha_s' + \alpha_t'' \alpha_s'') \frac{E^2}{z^4} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Les équations 4.3 et 4.4 montrent toutes les deux une dispersion spatiale selon l'axe  $z$ , bien que l'équation 4.4 sous-estime la magnitude de la force de presque un ordre de grandeur lorsque la surface est un plan semi-infini. L'équation 4.3 est basée sur une géométrie d'échantillon plus réaliste lorsqu'une surface plane est à l'étude [115].

La formation des dipôles après illumination d'un matériau va dépendre de la polarisabilité complexe telle que :

$$\alpha = \alpha' + i\alpha'' \quad (4.5)$$

avec  $\alpha'$ , la partie réelle qui traduit la facilité du matériau à se polariser et la partie imaginaire  $\alpha''$  qui traduit la dissipation de l'énergie de l'onde incidente.

L'allure spatiale de la force photoinduite dépendra quand même de la forme de la pointe et dans notre cas de la présence ou non des effets plasmoniques dans la pointe. En présence des effets plasmoniques dans la pointe, nous nous attendons à un terme  $\alpha''$  dominant. Le spectre présentera des pics

dû à la partie imaginaire. Sans effets plasmoniques dans la pointe,  $\alpha_t''$  sera petit et la contribution de la partie réelle sera plus importante.

### 4.3 Montage expérimental

Le décalage en fréquence du levier suite à l'interaction photoinduite entre la pointe et la surface est un paramètre qui dépend de l'absorption de la lumière. Ce décalage en fréquence une fois enregistré traduit la variation de la force photoinduite, cette force reliée à l'intensité de l'absorption lumineuse qui a lieu dans l'échantillon. Pour faciliter la détection, nous modulons l'intensité du laser à  $f_m$  proche du premier mode de résonance du levier. Avec le laser modulé à la fréquence  $f_m$ , les forces photoinduites vont alors exciter le levier avec une certaine amplitude à cette fréquence de modulation imposée.

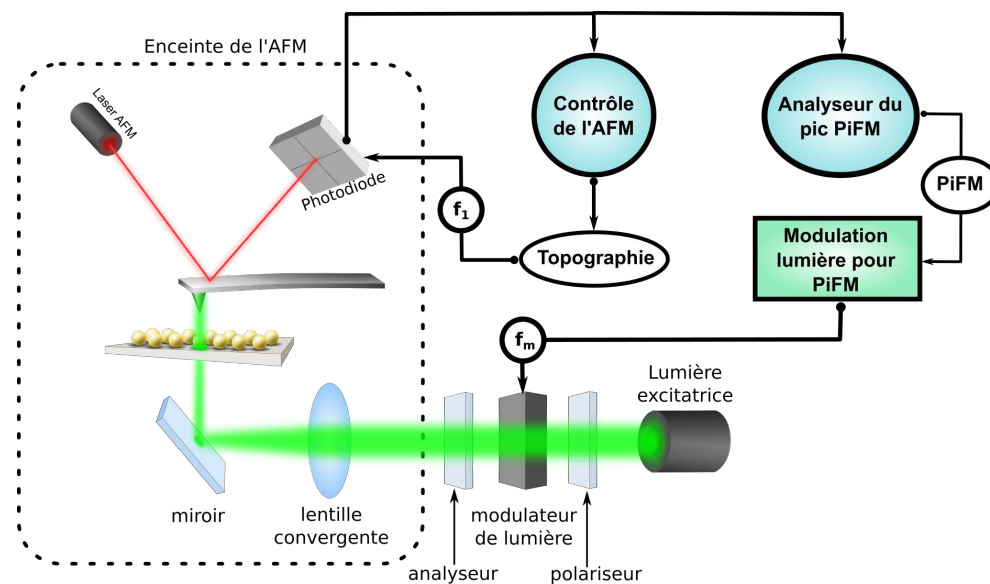


FIGURE 4.3 – Schéma du montage AFM utilisé pour l'imagerie des forces photo-induites.

Le signal de forces photo-induites est donc l'amplitude d'oscillation du levier à  $f_m$ . La modulation  $f_m$  est choisie en général légèrement plus haute que la fréquence de résonance  $f_0$  du levier. Quand l'amplitude résultante reste élevée, ceci traduit donc qu'il y a peu de décalage de la fréquence de résonance, si on assume que l'absorption optique dans l'échantillon engendre des interactions dipolaires attractives. L'amplitude mesurée sera donc un signal qui dépend de l'absorption. Au contraire, s'il y a un décalage important vers des fréquences plus basses, dû à des forces photoinduites attractives,

l'amplitude résultante va alors avoir une valeur plus faible, ce qui signifie qu'il y a eu une absorption importante dans l'échantillon.

Le premier mode de résonance du levier nous sert donc pour l'imagerie photo-induite tandis que le second mode nous sert à effectuer l'imagerie classique pour obtenir la topographie. Ainsi nous pouvons avoir les deux images de la même zone en même temps, ce qui facilite grandement l'analyse. Le choix de la pointe a toute son importance, car sa polarisabilité joue un rôle important comme discuté précédemment.

Les expériences ont été réalisées avec un AFM sous vide ( $< 10^{-3} \text{ mbar}$ ), couplé avec un dispositif opto-électronique (Fig. 4.3). Une source laser supercontinuum Fianium SC400 et un sélecteur en longueur d'onde Super K VARIA permettent l'excitation optique nécessaire. Un modulateur électro-optique (EOM) a été utilisé pour moduler l'intensité à la fréquence  $f_m$ . Le faisceau laser est focalisé sur l'ensemble pointe-surface à l'aide d'une lentille (1,5 cm de focale), générant un spot d'un rayon d'environ  $15 \mu\text{m}$  de diamètre dans le plan de l'échantillon. Ceci résulte en une fluence ne dépassant pas  $4,8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ .

La grande majorité des forces photoinduites porteuses des informations spectrales ont été acquises en choisissant la fréquence  $f_m$  au-dessus de  $f_0$ . Ceci assure le fait qu'il n'y a pas de renversement de contraste pendant l'imagerie. La déflexion du levier est mesurée en utilisant le photodétecteur à quadrant de l'AFM. Le signal du photodétecteur est alors démodulé via deux amplificateurs synchrones aux fréquences  $f_m$  et  $f_1$  (Fig. 4.3). Le signal PiFM est alors exprimé en mV. Nous utilisons des pointes AFM en silicium qui sont recouvertes d'une couche d'or. Ces pointes ont une fréquence  $f_0$  comprise entre 50 et 100 kHz, et une fréquence  $f_1$  comprise entre 300 et 700 kHz.

Les feuillets de  $\text{MoS}_2$  et  $\text{WS}_2$  ont été mécaniquement exfoliés et transférés sur un substrat de verre. Un des avantages de ce dispositif expérimental est qu'il permet d'effectuer des images pour des longueurs d'onde précises, nous permettant ainsi de faire de l'imagerie spectrale à l'échelle nanométrique dans tout le domaine du visible. La résolution latérale de l'AFM permet de faire des spectres sur des zones bien précises de l'échantillon comme montré sur la Fig. 4.9. Les forces photo-induites permettent donc de détecter des détails de la surface qui échappent à la topographie, comme par exemple la présence d'un feuillet sous-jacent (Fig. 4.9 b). Des spectres optiques bien différents suivant la zone étudiée sur des zones peuvent être ainsi effectués sur quelques nanomètres de côté seulement.

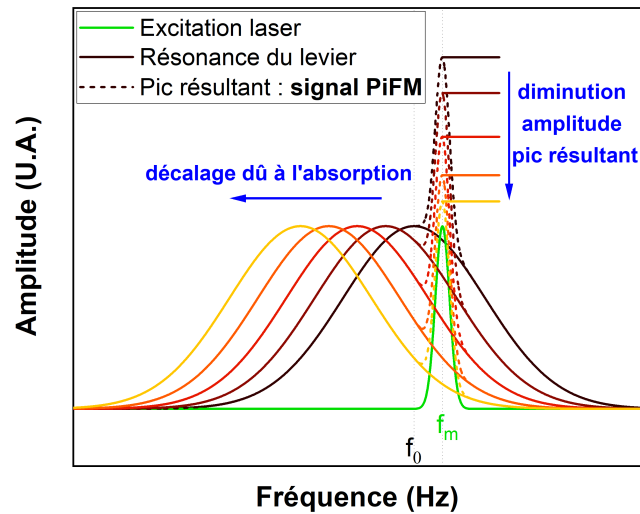


FIGURE 4.4 – Schéma de détection des forces photo-induites (PiFM). La fréquence de modulation  $f_m$  reste fixe sans absorption du levier. Lorsqu’il y a absorption et création d’une interaction attractive avec l’échantillon,  $f_0$  se décale vers des valeurs plus basses. L’amplitude résultante à la fréquence  $f_m$  aura en conséquence son amplitude diminuée. Le signal PiFM est l’observation de cette amplitude avec une détection synchrone.

## 4.4 Contraintes expérimentales

La technique PiFM utilisée ici diffère de ce qui est décrit dans la littérature, d’abord par le fait que nous utilisons une lumière dans le visible, ensuite par la géométrie d’illumination réalisée dans notre cas via un système optique réalisé avec des lentilles, donc une bien plus faible focalisation qu’avec le microscope inversé généralement utilisé dans la littérature pour des mesures faites en transmission [25]. L’illumination de l’échantillon avec un microscope inversé utilise un objectif focalisant la lumière avec une ouverture très grande. Autrement dit, les angles de la lumière incidente pour les rayons qui se trouvent en dehors de l’axe optique peuvent dévier beaucoup par rapport au plan de l’échantillon. Cette configuration amène ainsi une variation du champ électrique de la lumière dans la direction perpendiculaire à la surface assez conséquente. Dans notre cas, l’illumination a été volontairement défocalisée afin d’obtenir une illumination uniforme sur une zone large. Nous pouvons considérer alors que le champ électrique de la lumière incidente est bien dans le plan sur toute la zone illuminée. Ceci nous permet de faire des images larges, sur plusieurs micromètres. Les photodipôles induits par la



lumière sont aussi attendus dans le plan de la surface. Cependant, ils peuvent ne pas être parfaitement alignés avec le champ électrique à cause de l'interaction lumière-matière ou aux défauts présents dans les matériaux respectifs, avec un impact sur cette interaction et la force dipôle-dipôle à détecter.

La défocalisation permet aussi de limiter le problème de l'intensité qui varie lors du changement de la longueur d'onde à cause de l'aberration chromatique et du système de collimation. Il est aussi important de noter qu'une petite partie du spectre du visible est inaccessible dans notre cas sur environ  $\Delta\lambda = 50$  nm autour du rouge à  $\lambda = 660$  nm (longueur d'onde du laser de détection de l'AFM). A ces longueurs d'ondes, l'illumination est confondue avec un mouvement du levier par la photodiode du microscope, ce qui rend les données difficilement exploitables. Cette fenêtre de  $\Delta\lambda$  est imposée par l'utilisation de filtres que nous avons installés devant la photodiode à quadrants.

Le choix du levier est aussi très important car le PiFM repose sur la capacité de la surface et de la pointe à se polariser. Pour des raisons techniques, nous sommes aussi limités par la raideur des leviers pour l'imagerie PiFM. Des leviers assez rigides sont nécessaires pour effectuer simultanément une topographie en mode oscillant et une mesure PiFM. Le compromis est que le levier doit avoir une fréquence de résonance assez basse pour que sa seconde résonance soit inférieure à 2 MHz, limite supérieure de notre système de détection synchrone.

## **4.5 Développement du PiFM : cas des feuillets de TMDs : $MoS_2$ et $WS_2$**

### **4.5.1 Le choix des feuillets de TMDs**

Nous nous sommes intéressés à ces échantillons car ils présentent une absorption très importante dans le domaine du visible. Ces couches sont facilement identifiables optiquement, présentant des marches nettes très facilement identifiables en topographie AFM. Les feuillets bidimensionnels 2D sont des cristaux d'épaisseur atomique à liaisons inter-feuillets de type Van der Waals. Ces matériaux ont trouvé des applications pour les interactions lumière-matière à l'échelle nanométrique. Une multitude de métaux de transition dichalcogéides (TMDs) ont apporté une immense gain d'intérêt pour

les matériaux 2D, ces derniers montrant des propriétés remarquables en optoélectronique et en photonique [118, 119, 120]. Beaucoup des feuillets de TMDs ont un bandgap direct dans le visible et dans les régions du proche infrarouge [119, 120, 121, 122]. Il a été montré qu'ils peuvent aussi avoir une photoluminescence (PL) remarquable [123, 124] ou bien des effets excitoniques forts [125, 126, 71, 127], des énergies de liaisons importantes [128, 129] et des activités photocatalytiques [130, 131]. En conséquent, il est crucial de caractériser la nature spectrale de tels systèmes avec une haute résolution spatiale et spectrale dans le but de comprendre les contributions des défauts et des impuretés qui font quelques nanomètres de large [132, 133].

#### 4.5.2 Imagerie PiFM

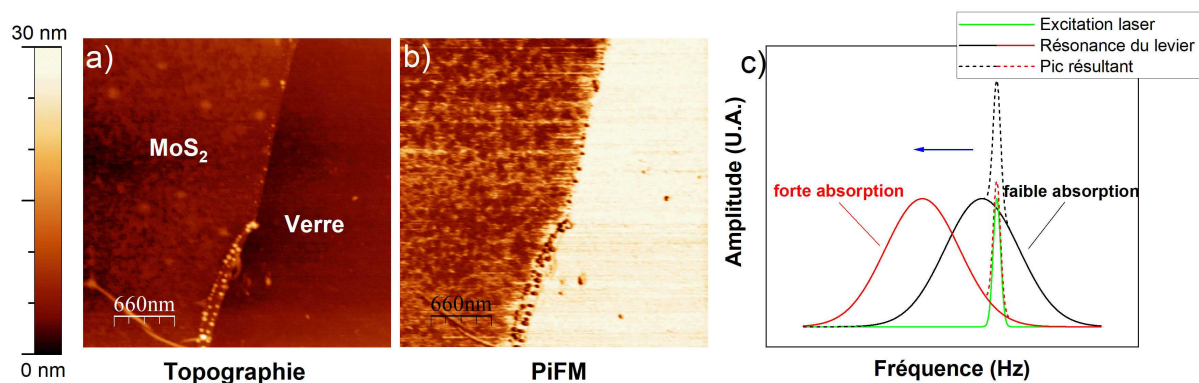


FIGURE 4.5 – (a) Topographie et (b) image PiFM d'une région comportant deux feuillets de  $MoS_2$  déposés sur verre ( $f_m = 71$  kHz) (c) Schéma montrant la formation du signal en amplitude. Les courbes noires représentent la situation quand la pointe est sur le verre et la courbe rouge sur le  $MoS_2$ . Pointe recouverte d'or sur les deux faces.

La Fig. 4.5 (a) nous montre la topographie acquise sur deux feuillets de  $MoS_2$  en utilisant  $f_1$  (2ème mode) pour l'excitation mécanique. La région étudiée est un empilement de deux feuillets de  $MoS_2$  acquises avec une pointe en silicium recouverte de Pt-Ir. La modulation laser a été réglée à une fréquence  $f_m = f_0 + \Delta f = 71$  kHz, la fréquence de résonance du levier étant de  $f_0 = 70$  kHz.

L'image PiFM acquise simultanément avec l'image topographique, est montrée en Fig. 4.5 b. La longueur d'onde du laser incident était de  $\lambda = 610$  nm ce qui est proche de la résonance d'excitonique du  $MoS_2$  (Fig. 4.7). Dans l'image PiFM nous pouvons observer aussi que le contraste entre le  $MoS_2$

et le verre est meilleur en comparaison avec la topographie. Le signal PiFM à  $f_m = 71$  kHz est faible sur le  $MoS_2$  comparé au substrat en verre. Ceci est dû à  $f_m$  qui est choisie dans ce cas légèrement plus haute que la fréquence de résonance naturelle du levier  $f_0$ , comme montré sur la Fig. 4.5.

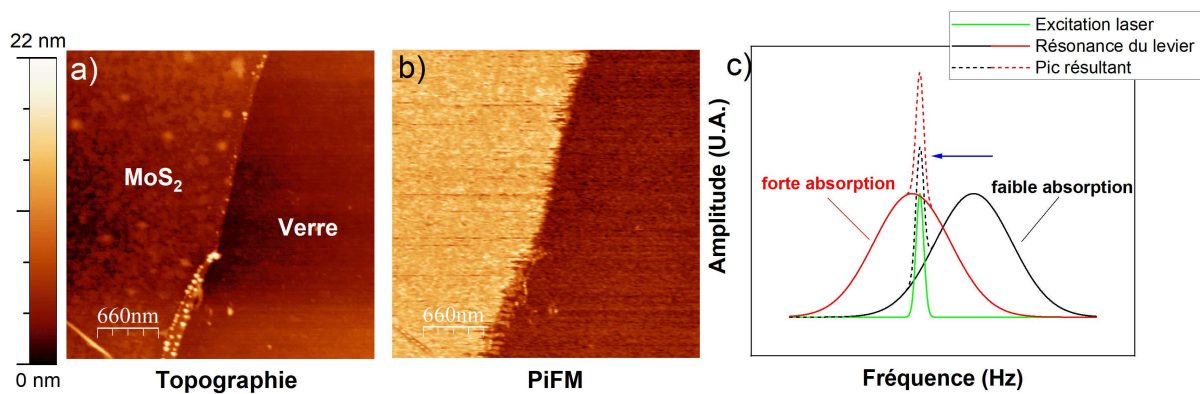


FIGURE 4.6 – (a) Topographie et (b) image PiFM d'une région comportant deux feuillets de  $MoS_2$  déposés sur verre ( $f_m = 69$  kHz) (c) Schéma montrant la formation du signal en amplitude. Les courbes noires représentent la situation quand la pointe est sur le verre et la courbe rouge sur le  $MoS_2$ . Pointe recouverte d'or sur les deux faces.

Quand la fréquence de résonance du levier  $f_0$  est affectée par les forces photoinduites exercées sur la pointe, l'amplitude à  $f_m$  se retrouve diminuée. Le décalage de  $f_0$  du levier vers des fréquences plus basses est donc plus forte quand la pointe balayage le  $MoS_2$ , en comparaison avec le verre d'où le contraste clair sur le verre. Ce signal photoinduit est dû aux différentes composantes du gradient de force.

Le signal des forces photoinduites mesuré est l'amplitude déterminée par la détection synchrone à  $f_m$ . Le choix d'une fréquence de modulation  $f_m$  plus haute que la résonance du levier ( $f_m = f_0 + f$ ) résulte dans l'ensemble en une plus grande amplitude à  $f_m$  sur le verre plutôt que sur le  $MoS_2$ . A l'inverse, si  $f_m = f_0 - f$  le signal est attendu plus fort que sur le  $MoS_2$ , résultant en un renversement de contraste (Fig. 4.6), quand le faisceau incident est modulé à  $f_m = 69$  kHz. Nous pouvons voir que l'image topographique est inaltérée par le choix de la valeur de  $f_m$ .

Les variations des forces photoinduites par rapport à  $z$ , à l'origine de ces décalages de  $f_0$  laisse entrevoir que la hauteur à laquelle la pointe se trouve est importante. Nous pouvons nous attendre à ce que le contraste PiFM entre le substrat de verre et la surface du  $MoS_2$  dépende de la distance

pointe-surface comme aussi suggéré dans [29, 25].

### 4.5.3 Spectres de forces photo-induites sur les feuillets de TMDs

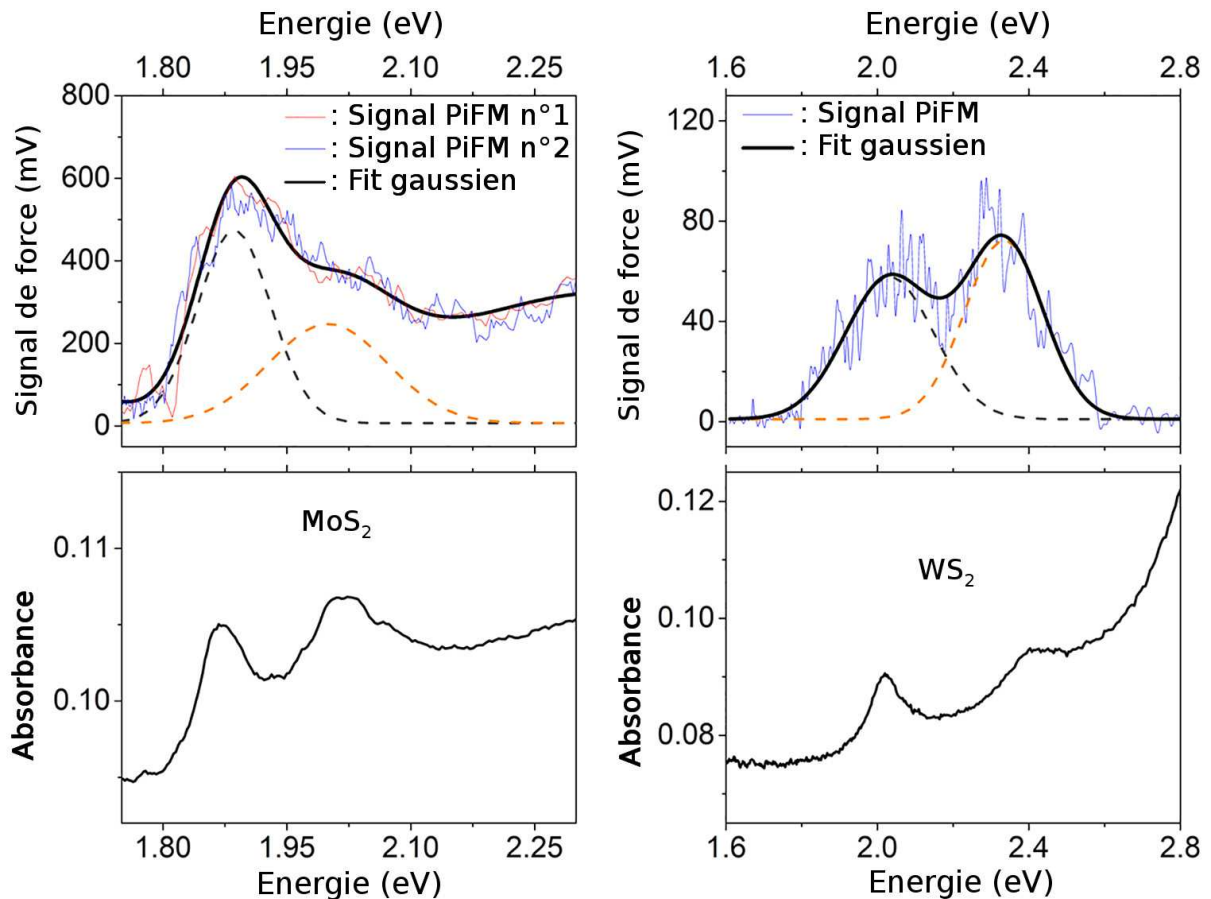


FIGURE 4.7 – Spectres PiFM acquis sur des feuillets de  $MoS_2$  à gauche et de  $WS_2$  à droite déposés sur des substrats de verre. Les lignes bleues sont les signaux PiFM tracés en fonction de la longueur d’onde. La ligne noire correspond à une interpolation. Les lignes pointillées montre des fits au niveaux des pics. Les profils en rouge dans le panneau en haut à gauche indiquent un spectre supplémentaire pour révéler la reproductibilité. Les images en bas sont des spectres UV-vis en champ lointain obtenus sur des échantillons de  $MoS_2$  et  $WS_2$  respectivement avec un appareil UV-vis standard. Pointe recouverte d’or sur les deux faces.

Le montage permet de mesurer les variations des forces photo-induites en fonction de la longueur d’onde du laser incident. La figure 4.7(a) montre un spectre de force photo-induite acquise sur l’échantillon de  $MoS_2$ , dans la même région que celle montrée sur la Fig. 4.5(a). Ce spectre a été obtenu

en balayant une ligne de  $3\mu\text{m}$  (axe horizontal avec le balayage en Y désactivé). La moitié de la ligne correspond à un balayage sur  $\text{MoS}_2$  tandis que la seconde moitié correspond au verre. La longueur d'onde du laser incident a été ensuite variée ce qui donne une image en forces photoinduites avec la longueur d'onde sur axe y (Fig. 4.8).

Dans le but d'obtenir un spectre de force photoinduites du feuillet, le signal du verre est ensuite soustrait à celui du feuillet. Ainsi, les éventuels effets parasites (effet photothermal, absorption du substrat, fluctuations de puissance du laser) ne seront pas pris en compte. Le spectre résultant de forces photoinduites (ligne bleue dans 4.7(a) révèle la présence de deux pics dans la région étudiée, à 1,88 eV (659 nm) et à 2,01 eV (616 nm) respectivement. Le spectre d'absorption en champ lointain d'un échantillon constitué d'un empilement de feuillets déposés sur verre et montré pour comparaison sur la Fig. 4.7(b). Les spectres ont été acquis avec un spectrophotomètre UV-Vis. On peut observer une très bonne similitude entre les spectres mesurés par PiFM et ceux acquis par UV-vis. L'origine des deux résonances excitoniques est due à des transitions de la bande de valence vers le minimum de la bande de conduction au point K de la zone de Brillouin.

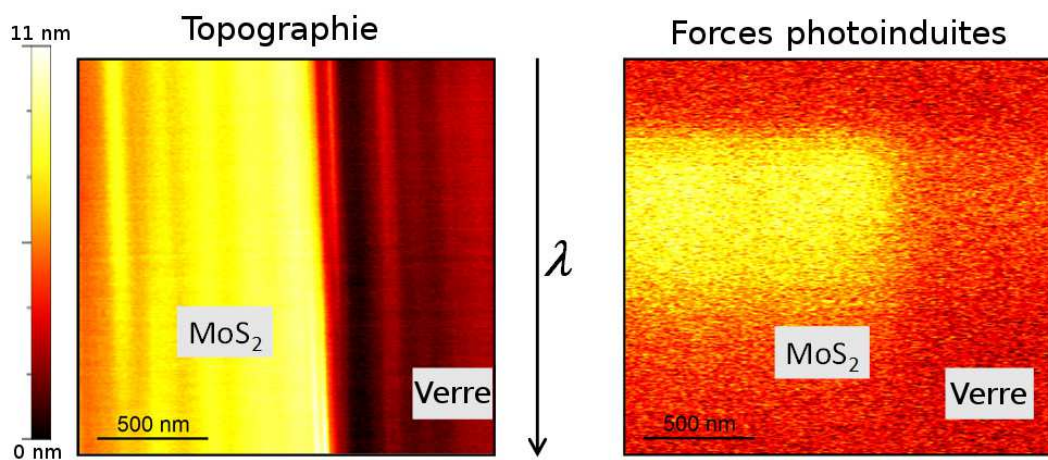


FIGURE 4.8 – Exemple d'une procédure utilisée pour obtenir les spectres PiFM. Topographie à gauche acquise avec l'axe de balayage Y désactivé. Spectre PiFM à droite acquis simultanément avec le signal en topographie ci-contre. La longueur d'onde du laser a été changée tout au long de l'image pour acquérir le spectre. Pointe recouverte d'or sur les deux faces.

La figure 4.7(c) montre un spectre PiFM sur des feuillets de  $\text{WS}_2$  en utilisant la même procédure que pour les échantillons de  $\text{MoS}_2$ . De plus, toutes les mesures faites sur  $\text{WS}_2$  ont été faites sous

vide en utilisant une pointe recouverte d'une couche d'or. Les spectres optiques d'absorption mesurés sur l'échantillon de  $WS_2$  sont montrés sur la Fig. 4.7(d). Le signal PiFM (courbe bleue) confirme la présence de deux résonances excitoniques à 2,02 eV (613 nm) et 2,33 eV (532 nm), ce qui est à nouveau en accord avec le spectre d'absorption optique macroscopique des feuillets respectifs (Fig. 4.7).

Ces mesures montrent notre capacité à obtenir des informations spectrales locales dans le domaine du visible sur des couches minces avec une bonne résolution spatiale et spectrale. Ceci donne une nouvelle dimension à l'imagerie à l'échelle nanométrique dans le contexte de la microscopie de forces photoinduites dans le visible.

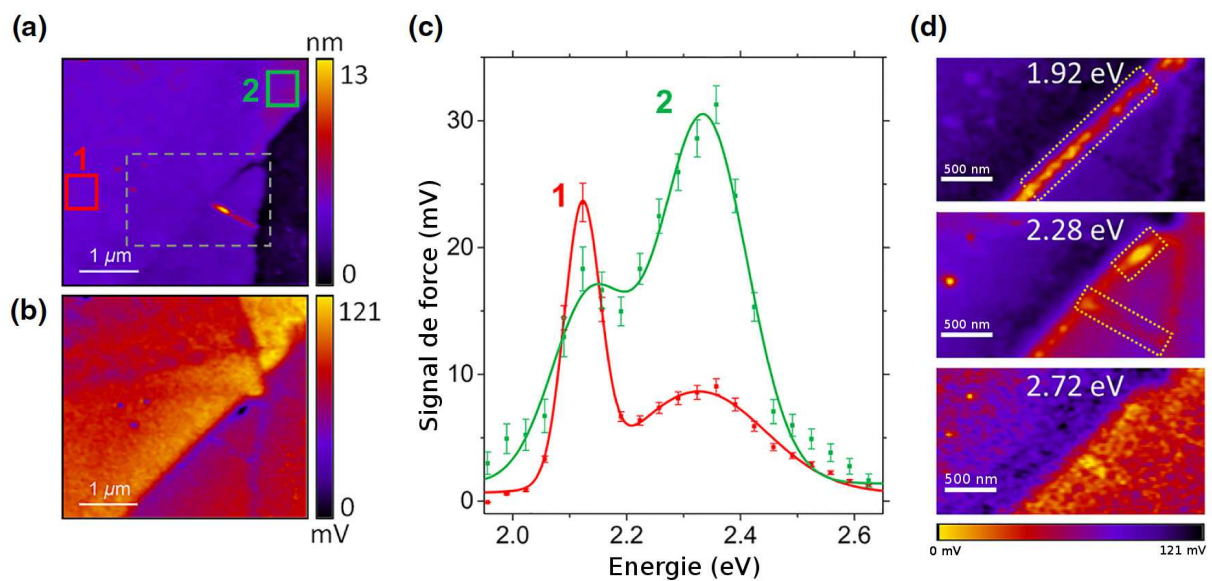


FIGURE 4.9 – (a) Topographie et (b) image PiFM acquises sur  $WS_2$  à 2,28 eV ( $\lambda = 545\text{nm}$ ), indiquant des régions avec des épaisseurs différentes. (c) Spectres PiFM acquis sur la région 1 (carré rouge) et sur la région 2 (carré bleu) indiqués sur l'image topographique en (a). (d) Images PiFM acquises à 3 différentes longueurs d'onde sur la même région (indiqué avec un rectangle dans la Fig.(a)). Les rectangles pointillés en (d) montrent des bords entre des feuillets où les défauts de surface sont bien visibles à ces longueurs d'onde. Pointe recouverte d'or sur les deux faces.

Pour démontrer encore plus la bonne résolution spatiale de cette technique, nous montrons sur la Fig. 4.9 une zone contenant des feuillets de  $WS_2$ , zone qui présente une non-uniformité en épaisseur, indiquant la présence de feuillets supplémentaires. L'image PiFM correspondante acquise à 2,28 eV (545 nm) est montrée dans la Fig. 4.9(b). Le signal PiFM sur cette zone révèle une variation avec

l'épaisseur (contraste renforcé sur certaines régions de  $WS_2$ ). L'image PiFM montre plus clairement les superpositions des feuillets et les défauts qui ne sont pas aussi bien résolus dans l'image en topographie. Les spectres PiFM sur deux régions (indiquées en rouge pour la région 1 et en bleu pour la région 2 sur Fig. 4.9(a)) sont montrés sur la Fig. 4.9(c). Ces régions correspondent à des zones d'épaisseurs différentes. Les spectres montrent la variation des pics excitoniques avec l'épaisseur. Ceci est en accord avec les études microscopiques hyperspectrales d'absorption [16]. La résolution spatiale fait donc de cette technique un outil prometteur pour accéder aux informations locales en champ proche, permettant la caractérisation des défauts, imperfections et joints de grains.

## 4.6 Dépendance verticale du signal PiFM

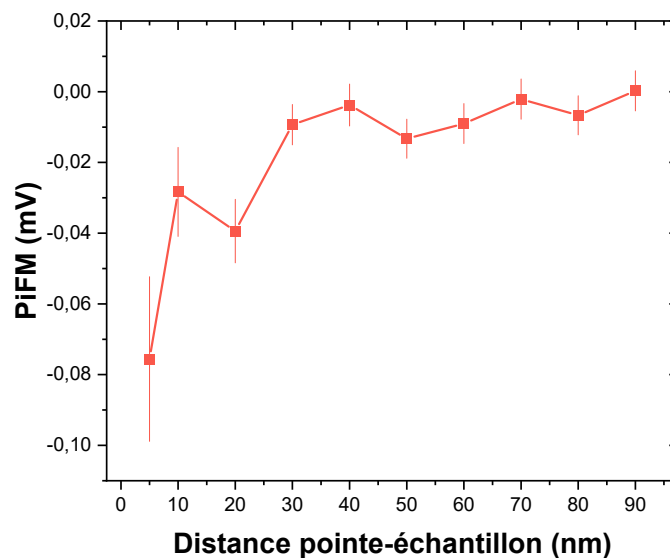


FIGURE 4.10 – Signal PiFM en fonction de la distance pointe-échantillon mesuré sur un échantillon de  $WS_2$ . Pointe recouverte d'or sur les deux faces.

Afin d'explorer l'impact de la distance pointe-surface sur le signal PiFM, nous avons effectué des mesures à différentes distances pointe-échantillon. Ces mesures ont montré que contrairement à ce que nous nous attendions, le signal PiFM perdure dans certains cas très loin de la surface. Se basant sur des interactions dipôle-dipôle, le signal devrait décroître assez rapidement avec la distance,  $1/z^4$  étant l'interaction attendue la plus représentative. Les forces photoinduites devraient être donc négligeables

au delà d'une vingtaine de nanomètres. Or comme observé dans la Fig. 4.10 le signal peut persister jusqu'à 90 nm, voir plus. La question est alors : quelle est la composition exacte du signal PiFM ? Y a-t-il une contribution de plus longue portée, électrostatique par exemple ? La Fig. 4.10 indiquerait en tout cas qu'une contribution électrostatique non négligeable (modulée donc par la lumière) peut contribuer au signal surtout au-delà de 20 à 30 nm. Cette éventuelle interaction électrostatique pourrait coexister avec des interactions dipôle-dipôle qui domineraient éventuellement aux petites distances. En effet, une possible interprétation peut être reliée à la nature semi-conductrice de ces échantillons. Dans ces échantillons qui présentent des bandes interdites, la séparation électrons-trous peut se faire plus aisément. Ceci peut générer des charges surfaciques et des forces électrostatiques.

## 4.7 Conclusion

Nous avons présenté une technique d'imagerie en champ proche qui permet d'analyser spectralement des couches atomiques de matériaux bidimensionnels 2D présentant une absorption dans le visible. Elle est basée sur la caractérisation spatiale des forces photoinduites en fonction de la longueur d'onde de l'excitation optique incidente. Cette technique a été mise en oeuvre en modifiant un microscope à force atomique. Le montage permet d'imager quelques couches de  $MoS_2$  ou de  $WS_2$  et d'acquérir leurs spectres optiques en utilisant des forces photoinduites, à la fois dans l'air et dans le vide. Les spectres de forces dans les deux échantillons ont montré des pics excitoniques caractéristiques qui sont typiquement observés en champ lointain dans les spectres d'absorption. Nous avons montré aussi que des défauts de sites de taille nanométriques et des bords de feuillets peuvent être distingués du feuillet cristallin avec une haute résolution spatiale. Ces résultats montrent qu'il existe des corrélations entre la structure et les propriétés dans ces matériaux 2D, ce qui est un sujet en soi et qui n'est pas approfondi ici .

L'AFM peut être donc utilisé comme outil spectroscopique dans le domaine du visible. Ces deux premiers échantillons de  $MoS_2$  et  $WS_2$  nous ont permis de mettre en place la méthode de détection et de la complexité des forces photoinduites. Les pics excitoniques dans ces matériaux nous ont permis de montrer l'avantage d'une corrélation entre la structure (topographie) et les propriétés optiques locales (PiFM). Ainsi la position et la hauteur des pics excitoniques dans les spectres ont révélé



une sensibilité à l'épaisseur de l'échantillon. La persistance du signal PiFM à des distances pointe-échantillon excédant quelques dizaines de nm interroge sur la nature et l'éventuelle importance des forces électrostatiques dans ces mesures.



# Chapitre 5

## Réseaux de nanoparticules d'or : étude électrostatique

### 5.1 Introduction

Les forces photoinduites de relativement grande portée observées lors de la mise en place de la technique sur les feuillets de TMDs, nous ont motivés à étudier les interactions électrostatiques sans illumination sur des échantillons de NPs. En effet, les mesures en fonction de la distance nous ont montré une évolution décroissante du signal PiFM, mais une persistance jusqu'à des valeurs de plusieurs dizaines de nm. Les interactions dipolaires envisagées jusque là avaient une évolution en  $\frac{1}{z^4}$  et devraient donc décroître assez rapidement avec la distance [25, 28, 115].

### 5.2 Forces électrostatiques

L'imagerie EFM [134] est une technique très puissante de microscopie qui utilise le mode oscillant sans contact. La pointe ressent des interactions électrostatiques avec la surface étudiée, induisant des modifications de la fréquence de résonance du levier. Étudier les interactions électrostatiques d'une surface à l'échelle nanométrique est un enjeu important pour de nombreux domaines, que ce soit simplement pour la cartographie des forces électrostatiques [135, 136], l'écriture et la lecture des

charges de surface [137, 138], l'étude des forces électrostatiques induites par la lumière [139] [140], des études dans le domaine du vivant [141] [142] ou même la possibilité de pouvoir observer les liaisons électroniques d'une molécule [143].

Il existe plusieurs façons de mesurer des forces électrostatiques, certaines utilisent par exemple durant la mesure une tension électrique extérieure appliquée entre la pointe et la surface. Les mesures électrostatiques peuvent se faire directement durant la topographie ou en deux temps via une mesure topographique suivie d'une mesure en mode "lift", où les interactions électrostatiques sont mesurées. Il est aussi possible de détecter des variations d'amplitude ou de phase [144] du levier. Plusieurs techniques dérivant de l'EFM existent comme le KPFM que nous aborderons plus tard [145].

Dans notre cas, les forces électrostatiques ont été évaluées soit en en mode imagerie EFM (Electrostatic Force Microscopy), soit en mode stationnaire (pointe fixe) en appliquant un potentiel électrique sur la pointe. Il est à noter que pour l'imagerie EFM, la résolution spatiale va être limitée par la taille de la pointe et par la faible dispersion des forces électrostatiques (longue portée) qui agissent au-delà de l'apex de la pointe, c'est-à-dire sur le reste de la pointe et le levier [146] [147]. Pour contourner ces contraintes, de nombreuses techniques de détection ont été développées [148] se basant sur la sensibilité du gradient de la force électrostatique avec la distance. Détecter le gradient de la force permet comme discuté avec la Fig. 2.2 d'obtenir des résolutions spatiales plus importantes grâce à sa variation plus rapide avec la distance pointe-surface comparé à la force elle-même. Cette variation plus importante du gradient de la force va aussi garantir des contributions plus faibles du levier et de la partie haute de la pointe dans le signal mesuré. De plus, détecter le gradient de la force permet d'utiliser des leviers plus rigides, un avantage dans une mesure sous vide par exemple [149]. Le désavantage de cette méthode de détection basée sur le gradient de la force à une résolution énergétique (lors de l'application d'une tension) légèrement plus faible que celle généralement donnée par la force elle-même. L'interprétation des résultats est aussi un peu plus difficile. Ce point est lié à des effets induits par la proximité de l'apex de la pointe avec la surface. En effet, des matériaux semiconducteurs ou des isolants peuvent présenter des modifications de structure électronique induites par la pointe, empêchant une évaluation très précise du potentiel de surface.

D'autres méthodes sont basées sur une détection directe de la force. Ceci empêche en principe d'avoir une résolution spatiale fine, mais permet de mesurer le signal plus rapidement avec une

meilleure résolution énergétique, tout en ayant des distances pointe-surface plus importantes ce qui permet aussi d'avoir des amplitudes d'oscillations plus grandes et rester dans un régime d'interaction linéaire, un avantage pour conduire des mesures dans des conditions ambiantes. Il est aussi important de noter qu'à des distances moyennes pointe-surfaces très petites (1 à 2 nm, qui ne nous concernent pas directement ici), la détection de la force ou de son gradient donnent des résultats similaires.

La force électrostatique ressentie par une pointe AFM peut s'écrire dans une approche de type condensateur de la manière suivante :

$$F_E = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V_{tot}^2 \quad (5.1)$$

Avec une tension extérieure  $V_{DC}$  appliquée, le terme  $V_{tot}$  change et la force va avoir donc la forme d'une parabole inversée. Le terme  $\frac{dC}{dz}$  étant positif, la force électrostatique est attractive quel que soit le signe de la tension  $V_{tot}$ . En conséquent, la phase du levier va aussi prendre la forme d'une parabole à condition de rester dans un régime linéaire, c'est-à-dire une interaction limitée. Le terme contenant la capacité va traduire la courbure de la parabole. Ce terme est relié aux propriétés diélectriques de l'espace en-dessous de la pointe.

Dans le  $V_{tot}$ , il y a aussi toutes les différences de potentiel entre l'ensemble pointe-levier et la surface, y compris le potentiel de surface qui se trouve dans le potentiel de contact. Quand la pointe et la surface ne sont pas de même nature (ou que leur géométrie est particulière et différente), leurs potentiels de surface respectifs se retrouvent à des valeurs différentes. Lors de l'approche pointe-surface une différence de potentiel de contact, appelée CPD (Contact Potential Difference) va se mettre en place. Ceci peut se détecter via les paraboles qui auront leurs centres décalés suivant la valeur du potentiel de contact  $V_{CPD}$ .

### 5.2.1 EFM sur réseaux de nanoparticules d'or

Nous nous sommes intéressés à appliquer ces techniques d'évaluation de force électrostatique sur des réseaux de NPs d'or. Ces réseaux ont été déposés par la méthode Langmuir-Blgett sur des substrats de mica. Le substrat de mica a été choisi pour permettre une illumination laser par transmission. Bien que les NPs soient métalliques, elles ne sont donc pas reliées électriquement au circuit car

fonctionnalisées par des molécules isolantes et déposées sur mica, un diélectrique.

Dans la littérature, il existe quelques études EFM sur des NPs isolées [150, 151, 152, 153], et aussi quelques unes sur des réseaux de NPs [154] [155, 156, 157]. Il y a aussi des études qui portent sur les interactions électrostatiques pointe-substrat ou sur des couches diélectriques [158, 159, 160]. Cependant, des réseaux de NPs plasmoniques auto-organisées sur des zones larges en couches minces sur des diélectriques n'ont pas fait l'objet de beaucoup d'études électrostatiques en champ proche.

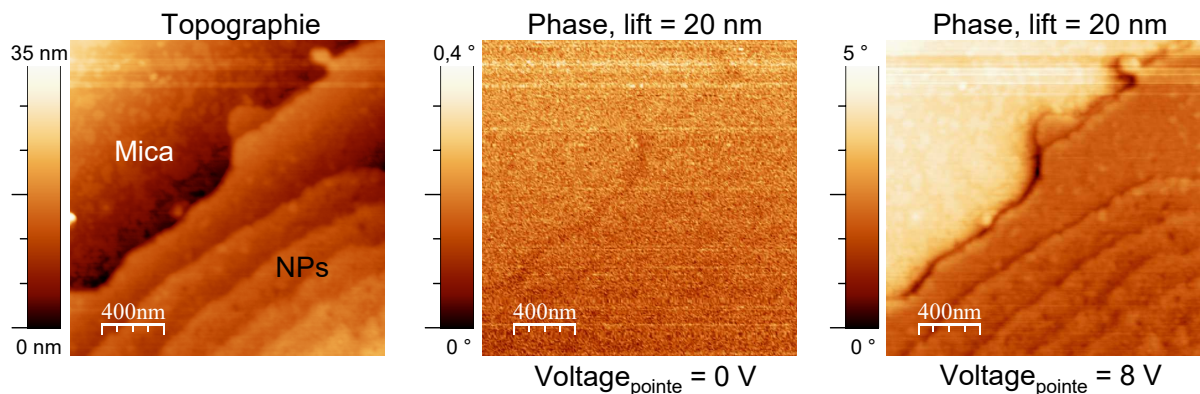


FIGURE 5.1 – Imagerie AFM topographique et imagerie électrostatique (EFM) obtenue à l'aide de la phase pour deux potentiels électriques appliqués sur la pointe, sur des empilements de NPs déposés sur mica. Pointe recouverte d'or sur les deux faces.

La Fig. 5.1 montre des mesures en contraste de phase pour deux tensions appliquées sur la pointe. Un lift suffisamment élevé a été choisi afin d'éviter que la pointe n'entre en contact avec la surface lors des mesures à des tensions élevées. A  $V = 0V$ , nous pouvons difficilement différencier les différents éléments de l'échantillon. A  $V = 8V$  l'image permet de révéler plus aisément les différentes couches de NPs, mais cette mesure ne nous permet pas de distinguer individuellement les NPs dans les couches même lors des balayages sur des zones plus restreintes. Pour essayer d'améliorer la résolution, nous nous sommes tournés vers des mesures du potentiel de contact avec le mode KPFM.

## 5.3 Mesure du potentiel de contact

### 5.3.1 Principe du Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

Le KPFM pour Kelvin Probe Force Microscopy [145] est une technique dérivant de l'EFM dans laquelle il est possible d'évaluer la valeur du potentiel de contact  $V_{CPD}$  entre la pointe et l'échantillon. Le KPFM a été principalement développé pour résoudre spatialement le potentiel électrique de surface quand il s'agit de surfaces métalliques [145, 161, 162]. La théorie du signal KPFM a été donc tout d'abord établie pour ces surfaces métalliques [145, 59]. Dans ce cas, les adsorbats ont joué un rôle crucial [163, 146]. Le KPFM permet aussi des études de charges localisées et de distributions de dipôles permanents sur des surfaces [162], la cartographie de champs de potentiels de semiconducteurs [164, 165], et d'isolants [166, 167, 168], tout comme la distribution de  $V_{CPD}$  sur des films moléculaires organiques [169, 170]. Il y a néanmoins peu d'informations sur les systèmes hybrides composites comme des NPs métalliques enterrées dans une matrice de ligand organique, où les problèmes de subsurface et de distribution latérale du champ électrique local sont critiques.

Le KPFM utilise une tension alternative d'une amplitude  $V_{AC}$ , modulée à une des fréquences de résonance du levier.

Le potentiel total  $V_{tot}$  ressenti par la pointe est de la forme :

$$V_{tot} = V_{DC} + V_{CPD} + V_{AC} \cos(\omega t) \quad (5.2)$$

La force résultante est de la forme suivante :

$$\begin{aligned} F &\approx (V_{tot})^2 = (V_{AC} \cos(\omega t) + (V_{CPD} + V_{DC}))^2 & (5.3) \\ &= (V_{AC} \cos(\omega t))^2 + (V_{CPD} + V_{DC})^2 + 2(V_{CPD} + V_{DC})V_{AC} \cos \omega t \\ &= V_{AC}^2 \cos(2\omega t) + (V_{CPD} + V_{DC})^2 + 2(V_{CPD} + V_{DC})V_{AC} \cos \omega t \end{aligned}$$

Le levier est alors excité par la force électrostatique modulée résultante. Une détection à l'aide d'un amplificateur synchrone donne accès à l'amplitude et la phase du levier en démodulant le signal à la fréquence d'excitation.

Le premier terme a une fréquence de  $2\omega_m$ , il ne sera pas pris en compte par la détection. Le terme  $V_{CPD} + V_{DC}$  est le terme qui va être compensé par le microscope afin de minimiser l'amplitude de l'oscillation. Ce terme est le signal KPFM mesuré.

La procédure de détection est de chercher à minimiser l'amplitude d'oscillation induite par la tension alternative  $V_{AC}$  appliquée. Pour ce faire, un potentiel  $V_{DC}$  est appliqué (tension continue). Cette tension  $V_{DC}$  pour laquelle le terme de force modulé à  $\omega$  s'annule (indiquée dans les équations 5.2 et 5.3) correspondra alors à la valeur du CPD entre la pointe et la surface.

Une boucle de rétroaction PID supplémentaire est nécessaire pour effectuer ces mesures et contrôler l'application de  $V_{DC}$  pour chaque point de la surface. Les mesures KPFM peuvent se faire à plusieurs distances de la surface. Il est donc possible d'effectuer aussi des images du potentiel de contact à plusieurs distances entre la pointe et l'échantillon. La détection de  $V_{CPD}$  peut aussi se réaliser via un décalage de fréquence (FM-KPFM) [171] ou bien en détection hétérodyne [172]. Nous nous limitons ici à des mesures réalisées en mode modulation d'amplitude (AM-KPFM). Cette méthode, malgré sa plus faible résolution spatiale, a l'avantage d'être bien adaptée à des conditions ambiantes de pression et de température, et à des surfaces composites présentant une certaine rugosité et force d'adhésion.

### 5.3.2 KPFM sur réseaux de nanoparticules d'or

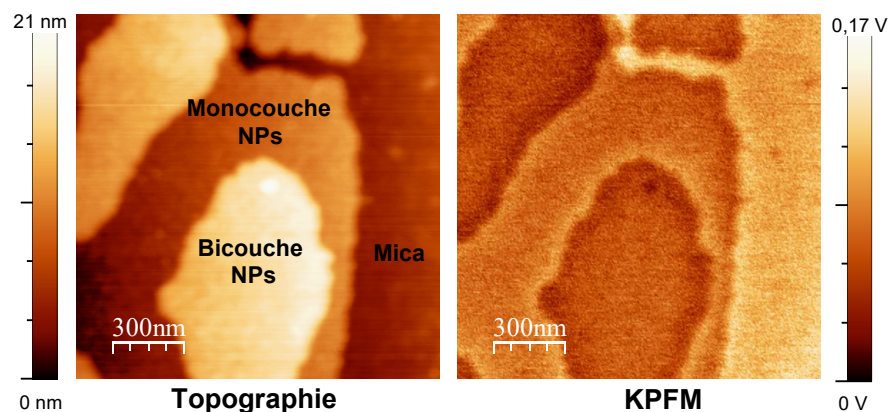


FIGURE 5.2 – Topographie à gauche et image AM-KPFM à droite d'une même zone de réseaux de NPs d'or déposées sur mica. Pointe AFM recouverte de Pt/Ir sur les deux faces, lift pour le KPFM = 1 nm.

Comme pour les mesures EFM, nous avons cherché à mesurer la distribution spatiale dans les



différents réseaux de NPs. Les Fig. 5.2 et Fig. 5.3 montrent deux exemples où on peut observer qu'il est possible de distinguer les différentes couches de NPs sur les images KPFM et différencier aisément le substrat de mica (à droite sur les images). Néanmoins, comme pour les mesures EFM, il ne nous est pas possible de distinguer individuellement les NPs. Cette conclusion est valable pour tous les distances pointe-échantillon entre 10 nm et 1  $\mu\text{m}$  et toutes les dimensions latérales de balayage.

Dans la Fig. 5.3, la mesure a été effectuée avec une interaction pointe-surface importante lors du balayage topographique. L'image du centre montre la phase lors de ce passage topographique. Ceci permet d'augmenter la résolution du contraste de phase lors du balayage topographique. Cette image ne reflète donc pas les interactions électrostatiques, mais permet une résolution spatiale plus grande au niveau des NPs. La résolution latérale dans cette image de phase est suffisante pour révéler les NPs. Ce type d'images en phase sont donc utiles pour identifier la position des NPs.

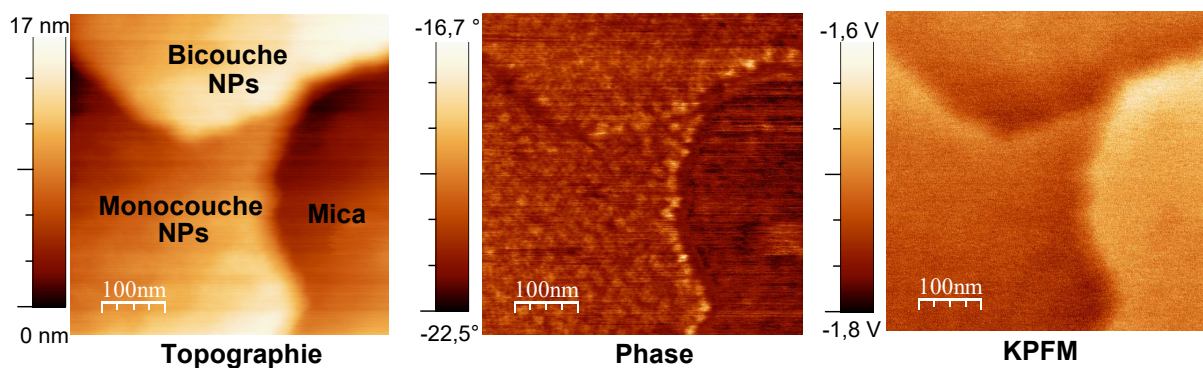


FIGURE 5.3 – Topographie à gauche, image en phase au milieu et image KPFM à droite d'une même zone avec des couches de NPs d'or déposées sur mica. Les NPs sont visibles uniquement sur l'image en phase (milieu). Pointe recouverte de Pt/Ir sur les deux faces, lift pour le KPFM = 1 nm.

## 5.4 Mesures en fonction de la tension

Nous avons pu remarquer une dépendance des paraboles électrostatiques en fonction du nombre de couches de NPs. La Fig. 5.4 montre des paraboles sur différentes zones de l'échantillon, c'est-à-dire sur le mica, sur une monocouche et sur une bicouche de NPs. Ces courbes ont été normalisées afin de pouvoir les comparer plus aisément. Une différence de potentiel mesuré entre les couches de NPs et

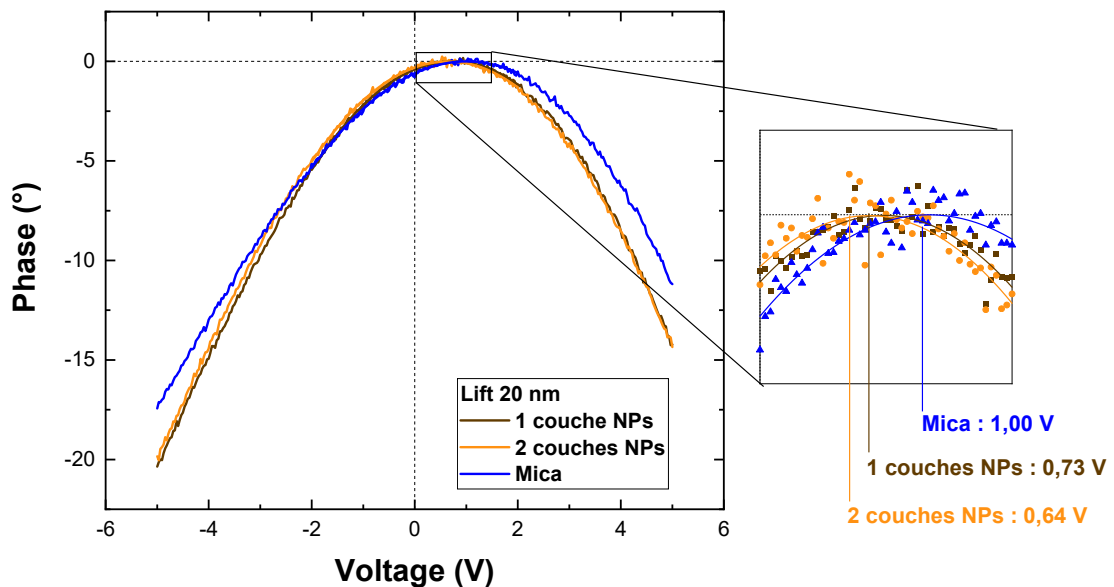


FIGURE 5.4 – Paraboles phase-tension sur différents endroits de l'échantillon. La tension est appliquée sur la pointe par rapport au support de l'échantillon. Les fits paraboliques à droite indiquent le potentiel de contact correspondant. Pointe recouverte d'or sur les deux faces.

le mica, mais aussi une différence suivant le nombre de couches de NPs empilées peuvent s'observer. Ceci peut se voir aussi via le décalage qu'il y a sur les centres de paraboles, comme montré à droite dans la Fig. 5.4. L'ouverture des paraboles, c'est-à-dire la différence entre les courbes pour des valeurs de voltage élevés, montre un gradient de capacitance différent, dû à un changement de la constante diélectrique de la zone sondée par la pointe.

Ces mesures de phase en fonction de la tension appliquée sur la pointe sont donc en accord avec l'imagerie KPFM. Les courbes de la Fig. 5.4 expliquerait le signal plus important observé dans la Fig. 5.1(c) lorsqu'une tension est appliquée pendant l'imagerie basée sur les forces électrostatiques.

## 5.5 Paraboles électrostatiques avec des leviers souples

Pour essayer de comprendre l'absence de résolution à l'échelle des NPs individuelles, nous avons cherché à explorer l'interaction électrostatique plus en détail. Pour ce faire, nous avons effectué des

mesures avec des leviers souples (de l'ordre de 0,08 N/m) afin d'évaluer la dispersion de la force et du gradient en même temps. Ces mesures peuvent se faire dans des zones bien précises de l'échantillon. La conclusion que nous pouvons tirer de cette partie est que la force et son gradient restent très délocalisés sur ce type d'échantillons. L'interaction n'est pas limitée à l'apex de la pointe, ce qui expliquerait en partie la faible résolution qui ne nous permet pas de visualiser "électrostatiquement" les NPs dans les couches, et accéder à leur potentiel électrostatique.

L'avantage d'avoir un levier souple est qu'il va permettre une plus grande sensibilité de la mesure de la force. Il est à noter que pour les mesures KPFM c'est la force qui est directement à l'origine du signal, tandis que pour les mesures EFM c'est le gradient de la force qui va intervenir. La force donnée par la déflexion  $\Delta z$  est plus facilement mesurable avec un levier souple selon la relation  $F = \frac{k}{\Delta z}$ . L'inconvénient d'un levier souple est que les forces d'attraction ne permettent pas d'effectuer des mesures à des distances trop faibles car la pointe va sauter au contact à cause des forces attractives d'adhésion. Les pointes utilisées pour ces mesures sont recouvertes d'or des deux côtés.

Ces mesures ont été réalisées à différentes distances pointe-échantillon en utilisant une excitation mécanique du levier. La pointe a donc une certaine amplitude d'oscillation de l'ordre de quelques dizaines de nm (typiquement 15 à 20 nm). Elle se trouve alors à une certaine distance moyenne de la surface. L'interaction peut cependant être considérée linéaire.

### 5.5.1 Paraboles électrostatiques sur des réseaux de NPs sur mica

La Fig. 5.5 montre des paraboles électrostatiques obtenues avec la pointe à différentes hauteurs sur les couches de NPs déposées sur mica. Les substrats de mica font 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces paraboles montrent un potentiel de contact de 0,3 V et une asymétrie des paraboles avec des centres décalés. On peut noter qu'il y a peu de différences de CPD avec la distance. Les courbes des forces et celles de phase montrent la même valeur. Par contre le déphasage qui traduit le gradient de la force nous indique qu'il varie bien plus rapidement avec la distance, comme attendu. Cependant, le fait d'observer la même valeur de  $V_{CPD}$  à toutes les distances jusqu'à 500 nm indique une interaction qui semble très délocalisée, c'est-à-dire au delà de l'apex de la pointe. Ceci est en accord avec la faible résolution latérale observée en imagerie EFM et KPFM sur ces échantillons de NPs déposés sur mica.

### Nanoparticules d'or sur mica

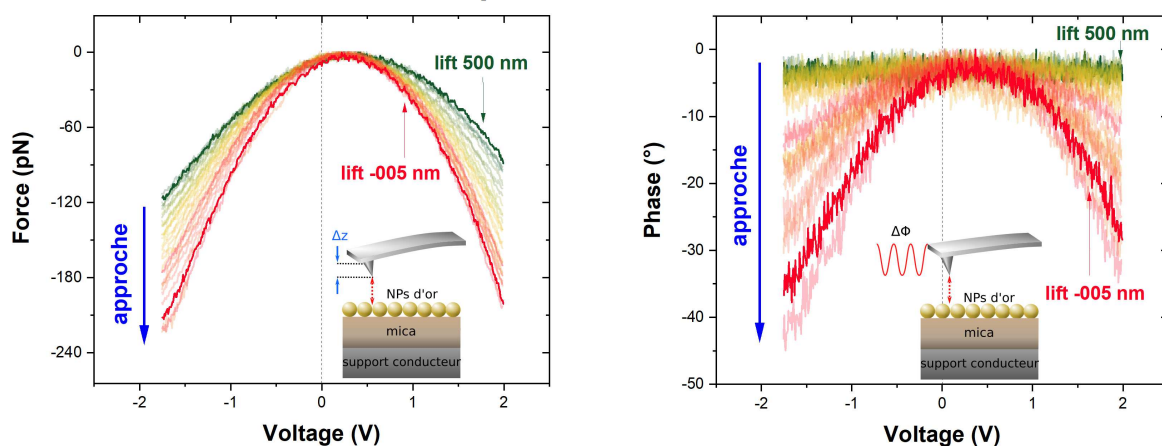


FIGURE 5.5 – Paraboles électrostatiques acquises sur des NPs déposées sur mica en mesurant directement la force moyenne (à gauche) et la phase (à droite) en fonction du potentiel appliqué à la pointe. Les courbes sont normalisées selon leurs maxima. Pointe souple recouverte d'or.

### Mica

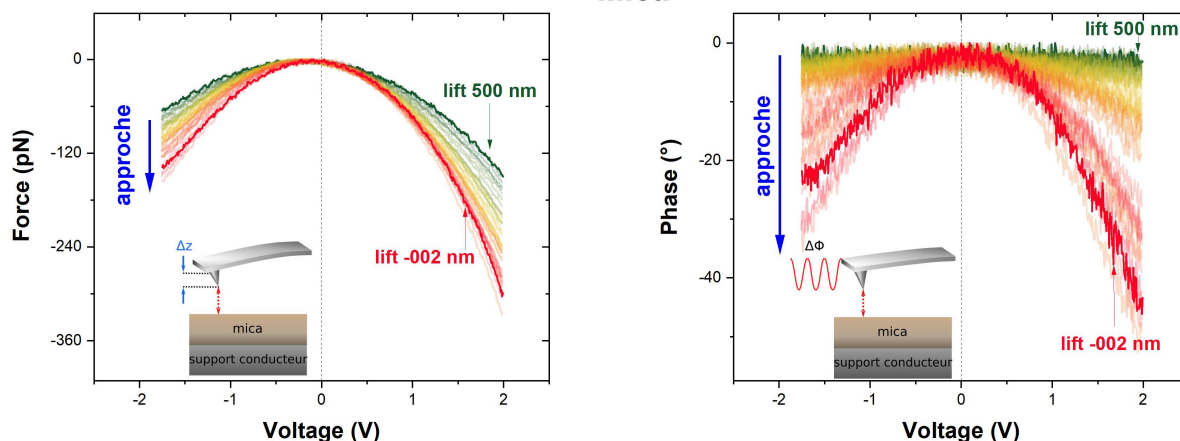


FIGURE 5.6 – Paraboles électrostatiques acquises sur un substrat de mica en mesurant directement la force moyenne (à gauche) et la phase (à droite) en fonction du potentiel appliqué à la pointe. Les courbes sont normalisées selon leurs maxima. Pointe souple recouverte d'or.

La Fig. 5.6 montre le même type de mesures que celles présentées dans la Fig. 5.5 mais cette fois-ci sur le mica. Le comportement est différent. Ces paraboles montrent un gradient de force (révélé par la phase) plus important proche de la surface que mesuré sur les NPs. Le potentiel de contact a une valeur d'environ -0,2 V. On observe donc des valeurs différentes par rapport à la Fig. 5.5, malgré le

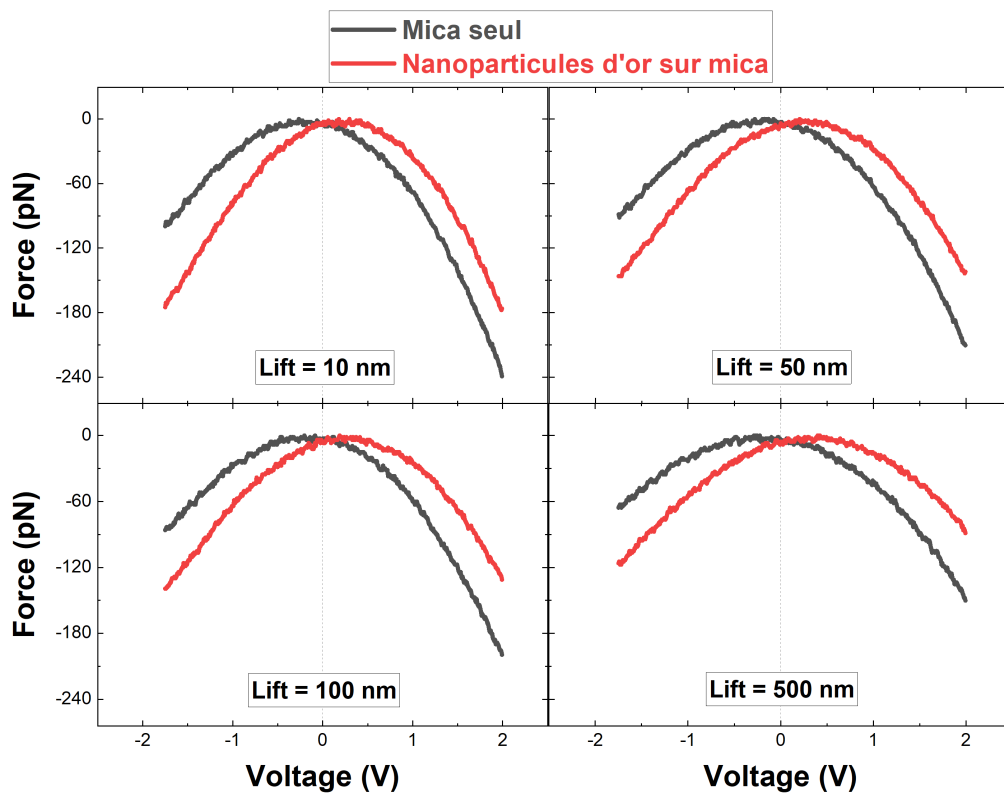


FIGURE 5.7 – Comparaison de paraboles électrostatiques de force extraites de deux figures précédentes, c'est-à-dire sur le réseau de NPs et le mica. Les courbes sont normalisées selon leurs maxima. Pointe souple recouverte d'or.

fait que ce soit deux points recouverts d'or. Ceci indiquerait aussi que des interactions de plus longue portée délocalisées par rapport au bout de la pointe existent.

Afin de pouvoir comparer plus clairement ces mesures, la Fig. 5.7 regroupe des paraboles mesurées sur mica et sur des NPs déposées sur mica pour quatre distances pointe-surface différentes. La différence de  $V_{CPD}$  entre les deux zones peut s'observer aisément et ce même à de grandes distances pointe-échantillon. Plus important encore, on peut observer qu'il y a peu de variation de ces paraboles en fonction de la distance, jusqu'à 500 nm, ce qui indique à nouveau une faible localisation de la force.

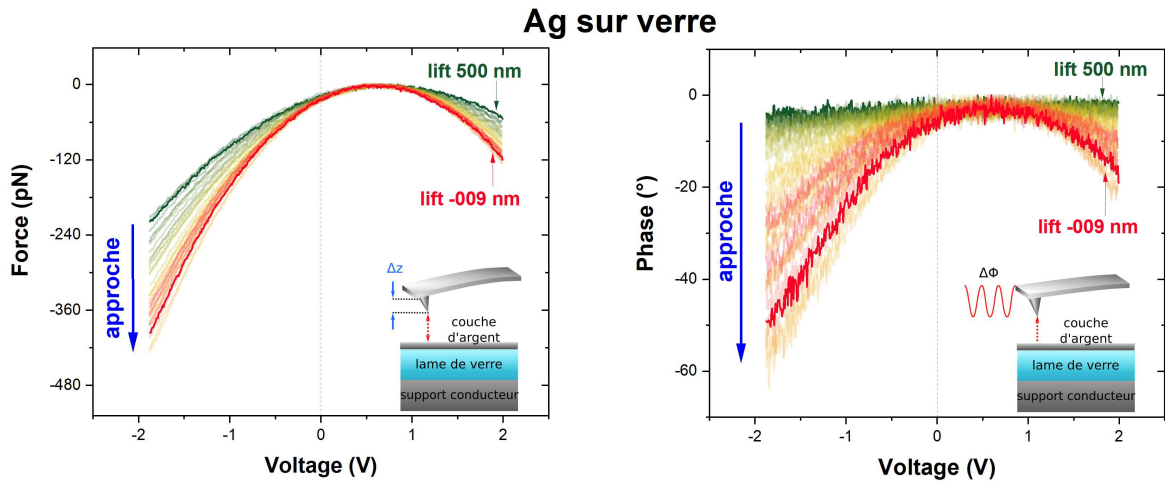


FIGURE 5.8 – Paraboles électrostatiques acquises sur une couche d’argent déposée sur verre en mesurant directement la force (à gauche) et la phase (à droite) en fonction du voltage appliqué sur la pointe. Les courbes sont normalisées selon leurs maxima. Pointe souple recouverte d’or.

### 5.5.2 Paraboles électrostatiques sur une couche métallique continue

Pour mieux comprendre la délocalisation des interactions électrostatiques indiquées par les paraboles de force et phase, nous avons effectué des mesures sur un échantillon composé d’une couche métallique (Ag) déposée sur du verre. Comme les NPs, la couche métallique n’est volontairement pas contactée électriquement. Cette couche métallique est déposée sur une lame de verre de 500  $\mu\text{m}$ .

Les Fig. 5.8 et 5.9 montrent les paraboles électrostatiques en fonction de la tension appliquée sur la pointe par rapport au support de l’échantillon. Sur la couche métallique (5.8) on observe des paraboles qui ressemblent à celles observées avec les NPs, malgré une plus forte courbure et une valeur de  $V_{CPD}$  différente. Sur le verre (Fig. 5.9) on observe une bien plus faible intensité comme le dénote surtout le signal de la phase qui même aux faibles distances reste faible. Le ”potentiel de contact” mesuré sur le verre est assez important de l’ordre de 1,2 V, valeur un peu plus petite que sur la couche métallique (0,8 V).

Une comparaison entre le signal de force sur la couche métallique et le verre est montrée sur la Fig. 5.10. Nous pouvons voir que les valeurs de  $V_{CPD}$  entre la pointe (recouverte d’or) et l’argent de la surface sont effectivement plus petites que celles observées sur verre. La Fig. 5.10 nous permet de voir

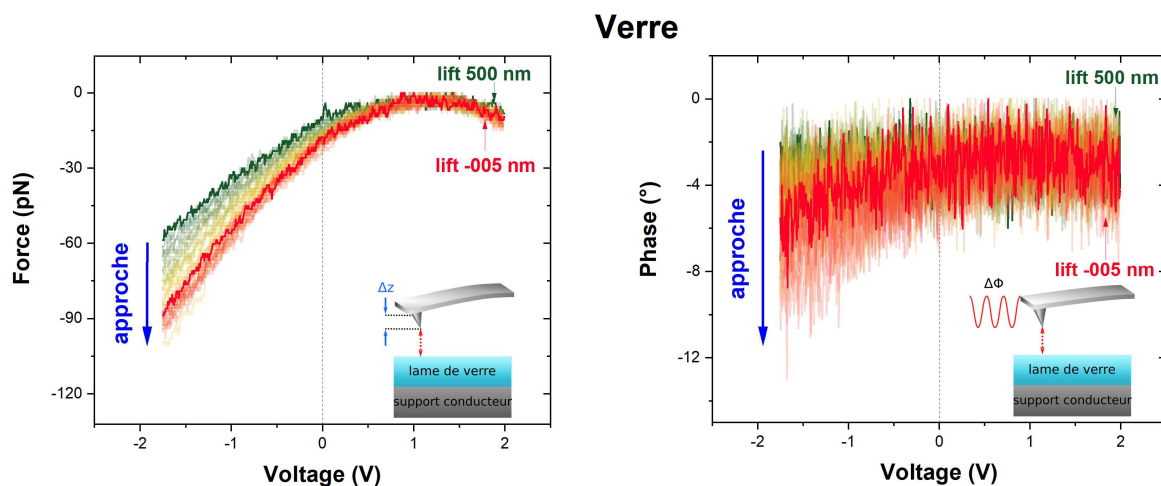


FIGURE 5.9 – Paraboles électrostatiques acquises sur verre en mesurant directement la force moyenne (à gauche) et la phase (à droite) en fonction du potentiel appliqué sur la pointe. Les courbes sont normalisées selon leurs maxima. Pointe souple recouverte d’or.

que l’ajout de la couche métallique amplifie l’interaction électrostatique. Cependant, comme pour les NPs sur mica, les courbes de force et de phase semblent dépendre très peu de la distance. Ceci parle à nouveau en faveur d’une forte délocalisation des interactions électrostatiques. Le rôle de l’apex de la pointe ne semble pas jouer un rôle dominant, d’où très probablement l’impossibilité d’observer les NPs individuellement dans les réseaux.

### 5.5.3 Rôle des substrats diélectriques

En dernier lieu, nous avons réalisé des mesures comme précédemment mais en enlevant l’échantillon de verre et gardant la pointe à la même position. La distance pointe-support est donc comparable à l’épaisseur de la lame de verre, c’est-à-dire 500  $\mu\text{m}$ . Le support portant les échantillons étant métallique il fait office de contre-électrode. Nous comparons donc ici des mesures réalisées sur la lame de verre et sans la lame de verre. Par ces mesures nous avons cherché à comprendre si les substrats diélectriques jouent un rôle dans la formation des paraboles. Les mêmes types de paraboles que celles réalisées précédemment sur le verre ont été effectuées avec la même pointe, et juste après avoir réalisé les mesures sur le verre. Le rôle du substrat diélectrique peut s’observer dans la Fig. 5.11 qui regroupe les courbes mesurées.

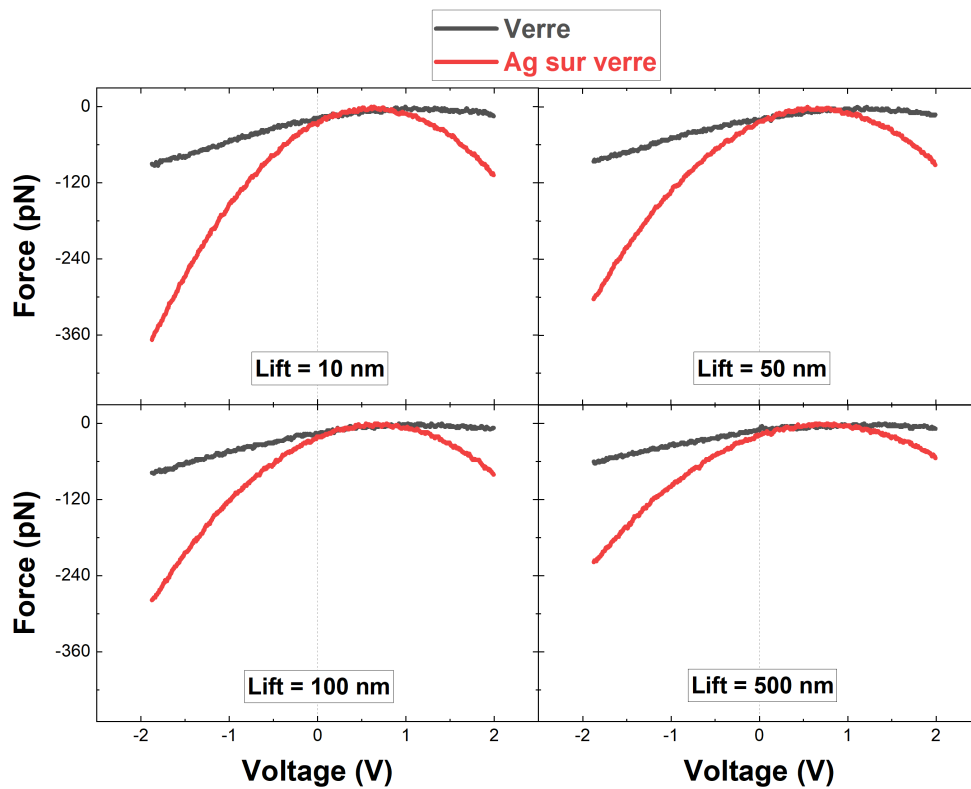


FIGURE 5.10 – Paraboles acquises sur le verre et sur la couche métallique déposée sur verre à plusieurs distances. Les courbes sont normalisées selon leurs maxima. Pointe souple recouverte d’or.

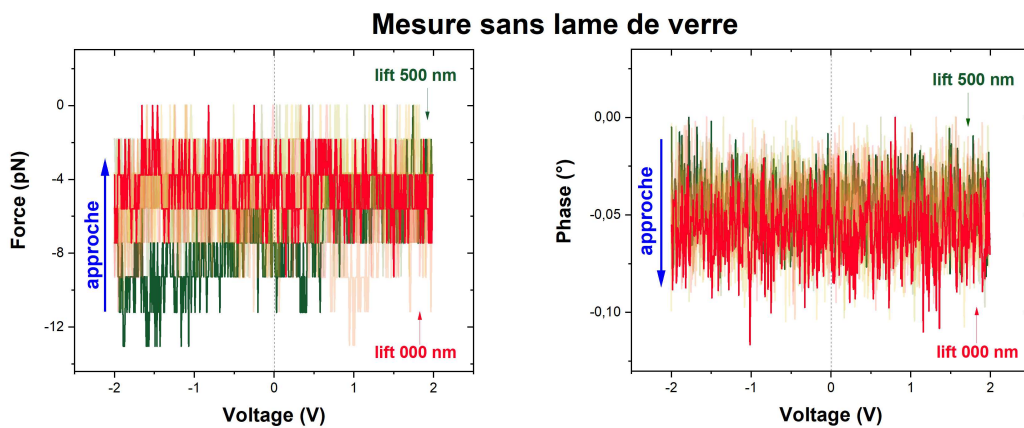


FIGURE 5.11 – ”Paraboles” électrostatiques réalisées sans les substrats de verre avec la pointe à la même distance que celles faites sur verre. Les courbes sont normalisées selon leurs maxima. Pointe souple recouverte d’or.



Dans la Fig. 5.11, on peut observer l'absence d'interaction électrostatique à la fois en mesurant la force et la phase. Les substrats diélectriques jouent donc un rôle déterminant dans la forme et la position des paraboles. La présence d'un diélectrique permet aux lignes de champs de passer plus aisément entre la pointe et le support de l'échantillon, ce qui est attendu en vue de leur constante diélectrique plus importante que celle de l'air. La délocalisation de la force électrostatique observée dans toutes nos mesures électrostatiques peut alors dépendre de la présence de ces substrats diélectriques.

## 5.6 Simulations

### 5.6.1 Résolution spatiale et KPFM

Ces observations expérimentales décrites plus haut, et en particulier celles obtenues via les mesures KPFM, ont été trouvées en accord avec des calculs de forces que nous avons réalisé en prenant en compte des interactions électrostatiques entre l'échantillon et l'apex de la pointe, mais aussi la partie pyramidale de la pointe, et le levier. Pour ces calculs nous avons considéré tout d'abord une expression lorentzienne pour l'amplitude d'oscillation  $A(\omega)$  comme une fonction de la force  $F_\omega$  de l'excitation électrostatiques, où  $m$  est la masse effective de la sonde,  $\omega_0$  est la fréquence de résonance et  $Q$  est le facteur de qualité, telle que :

$$A(\omega) = \frac{F_\omega}{m} [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega\omega_0}{Q})^2]^{1/2} \quad (5.4)$$

Dans l'équation 5.4, le comportement de  $F_\omega$  donne des informations sur la variation de l'amplitude d'oscillation  $A(\omega)$ , la quantité qui est utilisée dans le KPFM pour compenser les interactions électrostatiques. La dépendance directe de  $A(\omega)$  avec  $F_\omega$  est strictement valide si le dénominateur est constant. Dans l'AM-KPFM ceci signifie que le gradient total de la force que subit la sonde ne varie pas, comme montré sur la Fig. 5.5.

Nous considérons maintenant les interactions électrostatiques agissant sur la sonde incluant des contributions de l'apex de la pointe, le corps de la pointe (pyramide) et le levier telles que :

$$F_z = \frac{1}{2} \frac{dC_a}{dz} V_t^2 + \frac{1}{2} \frac{dC_l}{dz} V_c^2 + \frac{1}{2} \frac{dC_p}{dz} V_p^2 \quad (5.5)$$

où  $\frac{dC_a}{dz}$ ,  $\frac{dC_l}{dz}$  et  $\frac{dC_p}{dz}$  sont des dérivées selon la direction  $z$  des capacitances reliées à l'apex, le levier et la pyramide (partie supérieure de la pointe). Pour généraliser, on suppose que le potentiel de contact de l'apex de la pointe est différent de celui de la sonde (levier et pyramide), donnant donc les relations suivantes :

$$V_a = (V_{DC} - V_{aCPD}) + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (5.6)$$

$$V_l = (V_{DC} - V_{lCPD}) + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (5.7)$$

$$V_p = (V_{DC} - V_{pCPD}) + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (5.8)$$

Nous introduisons ces équations dans l'équation 5.5, ce qui donne trois composantes de la force qui oscillent à  $\omega$  :

$$\begin{aligned} F_\omega = & \frac{dC_a}{dz} (V_{DC} - V_{aCPD}) V_{AC} \sin(\omega t) + \\ & \frac{dC_l}{dz} (V_{DC} - V_{lCPD}) V_{AC} \sin(\omega t) + \\ & \frac{dC_p}{dz} (V_{DC} - V_{pCPD}) V_{AC} \sin(\omega t). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Il est à noter que, indépendamment des gradients de capacitance, quand il n'y a pas de différences entre les potentiels de la pointe, levier et pyramide, i.e.  $V_{aCPD} = V_{lCPD} = V_{pCPD}$  les termes en parenthèses sont à zéro  $V_{DC} = V_{aCPD} = V_{lCPD} = V_{pCPD}$ . Dans ce cas, les différences entre  $\frac{dC_a}{dz}$ ,  $\frac{dC_l}{dz}$ , et  $\frac{dC_p}{dz}$  ne sont pas pertinentes pour la force électrostatique. Ce cas a été largement considéré dans les expériences de KPFM, ce qui conduit à la conclusion que le gradient de la capacitance n'impacte pas les valeurs de CPD. Avec cette hypothèse, la valeur du CPD est mesurée en enregistrant la valeur de  $V_{DC}$  quand les interactions électrostatiques sont annulées. S'il y a cependant une différence entre les potentiels de la pointe, pyramide ou levier, les gradients de capacitances deviennent importants. A

notre connaissance, l'interaction entre ces trois termes n'a jamais été décrite avec des valeurs de CPD différentes.

Nous avons comparé numériquement les trois composantes de la force de l'équation 5.9 avec  $V_{DC} = 0 V$  et pour différentes valeurs de  $V_{aCPD} \neq V_{pCPD} = V_{lCPD}$ . Pour simplifier, nous avons donc considéré que seul  $V_{aCPD}$  est différent, tandis que la pyramide et la surface du levier ont les mêmes potentiels. Dans une expérience, ceci signifie que la contribution des deux dernières composantes de la force dans l'équation 5.9 sont annulées simultanément quand  $V_{DC} = V_{lCPD} = V_{pCPD}$ .

Le gradient de la capacitance apex-échantillon peut être écrit comme [173] :

$$\left| \frac{dC_a}{dz} \right| \approx 2\pi\epsilon_0 \frac{R^2 (1 - \sin \theta_t)}{z(z + R(1 - \sin \theta_t))}, \quad (5.10)$$

et la capacitance levier-échantillon par :

$$\left| \frac{dC_l}{dz} \right| \approx \frac{\epsilon_0 LW}{(z + H)^2}, \quad (5.11)$$

où  $L$  et  $W$  sont la longueur et la largeur du levier,  $z$  est la distance pointe-surface,  $R$  est le rayon de l'apex de la pointe,  $\theta_t$  est l'angle d'ouverture, et  $H$  est la hauteur de la pointe.

Le gradient de la capacitance pyramide-échantillon est plus compliqué à cause de la forme de la pyramide. Une expression analytique est connue pour une forme conique tronquée qui se termine avec une pointe semi-sphérique de rayon  $R$ . Suivant [173, 174], cette expression s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dC_p}{dz} = & 2\pi\epsilon_0 \left[ \frac{1}{\ln(\tan \theta/2)^2} \left( \ln \left[ \frac{H}{z + R(1 - \cos \theta)} \right] - 1 \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{R \frac{\cos \theta^2}{\sin \theta}}{z + R(1 - \sin \theta)} \right) \right], \end{aligned} \quad (5.12)$$

où  $\theta$  est l'angle d'ouverture du cône tronqué.

La Fig. 5.12(a) montre la force calculée avec l'équation 5.9 en fonction de  $z$  pour trois valeurs de  $V_{lCPD} = V_{pCPD}$ . Le terme  $V_{aCPD}$  a été fixé à  $-0.4 V$  et  $V_{DC} = 0 V$ . On peut observer facilement

que les contributions de l'apex de la pointe sont importantes uniquement à de courtes distances. Les contributions du levier et de la pyramide dominent. La contribution de la pyramide commence à être plus importante que la contribution de l'apex de la pointe à une quelques dizaines de nanomètres, mais elle reste approximativement 5 fois plus petite que celle du levier.

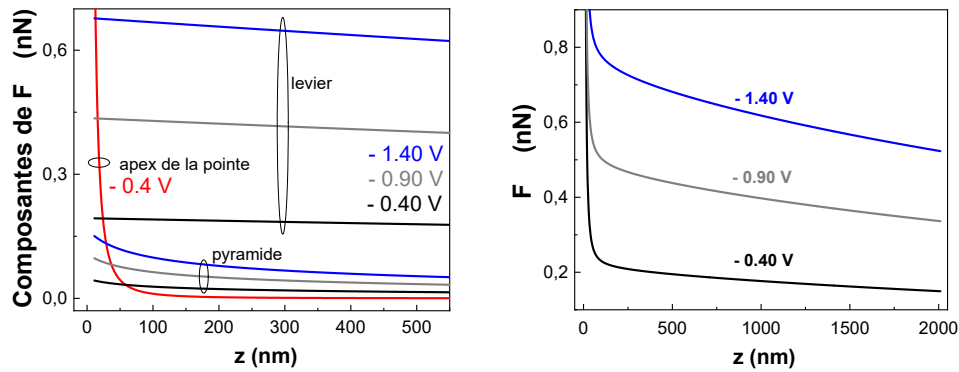


FIGURE 5.12 – (a) Composantes de la force  $\omega$  calculés avec l'équation 6 pour  $V_{DC} = 0$  V. La courbe rouge correspond à la force agissant sur l'apex de la pointe ( $R = 50$  nm,  $V_{aCPD} = -0.4 \approx V$ ). Les lignes presque horizontales sont les forces qui agissent sur le levier ( $L = 225$   $\mu m$ ,  $W = 38$   $\mu m$ ) pour trois valeurs de  $V_{ICPD} = V_{pCPD}$  comme indiqué. Les courbes en bas sont les forces agissant sur la partie pyramidale de la pointe. Sans impact sur l'interprétation, le terme modulé  $V_{AC}$  a été fixé à  $1 \approx V$ . (b) Force totale obtenue en sommant les trois composantes de la force de (a).

Nous pouvons aussi déduire de la Fig. 5.12 (a) qu'il est difficile d'annuler de manière concomitante les trois composantes de la force avec un unique  $V_{DC}$ . Ceci est en accord avec les études précédentes qui ont rapporté que les amplitudes passent par un minimum local avant de complètement disparaître [171]. Ces calculs montrent aussi que les interactions électrostatiques ne sont donc suffisamment localisées à l'apex de la pointe pour permettre une bonne résolution spatiale.

*Autres effets pour le KPFM* : la forte augmentation de  $F_{\omega}$  proche de la surface est due à la contribution de l'apex de la pointe. Ceci signifie que pour de petites distances :  $A(\omega) \rightarrow 0$  quand  $V_{DC} = V_{aCPD}$ . Le comportement à de grandes distances est plus complexe, vu que  $V_{DC}$  doit annuler progressivement  $V_{aCPD}$  et  $V_{ICPD}$ , transition qui doit se faire d'une certaine manière par  $V_{pCPD}$ . En conséquence, le signe de la composante de la force  $\omega$  dans l'équation 5.9 joue un rôle important. Pour des valeurs de  $V_{DC}$  plus grandes ou plus petites comparées aux valeurs de  $V_{CPD}$ , les signes des composantes de la force restent

les mêmes. Inversement, pour tout  $V_{DC}$  entre  $V_{aCPD}$  et  $V_{ICPD} = V_{cCPD}$ , des composantes de la force  $\omega$  peuvent être en décalage de phase. Pour  $V_{aCPD} \neq V_{ICPD} = V_{pCPD}$ , il est en effet attendu que la valeur de  $V_{DC}$  se trouve entre  $V_{aCPD}$  et  $V_{ICPD} = V_{pCPD}$ . Ceci peut expliquer des valeurs de potentiel de contact différentes même dans des mesures réalisées avec des pointes similaires.

### 5.6.2 Résolution spatiale et distance inter-particule

Avec la longue portée des forces électrostatiques, la pointe va être sensible à ce qui est autour de notre zone d'étude, dans notre cas la couche de NPs dans son ensemble entre la pointe et le substrat. Le signal sera une intégrale de l'interaction avec la NP au-dessus laquelle la pointe se trouve et des interactions électrostatiques qu'elle a avec toutes celles qui sont autour. On peut donc supposer que si cette interaction avec les NPs adjacentes est comparable à l'interaction pointe-NP unique placée au dessous de la pointe, une résolution spatiale suffisante pour résoudre les NPs d'une manière individuelle sera difficile à obtenir.

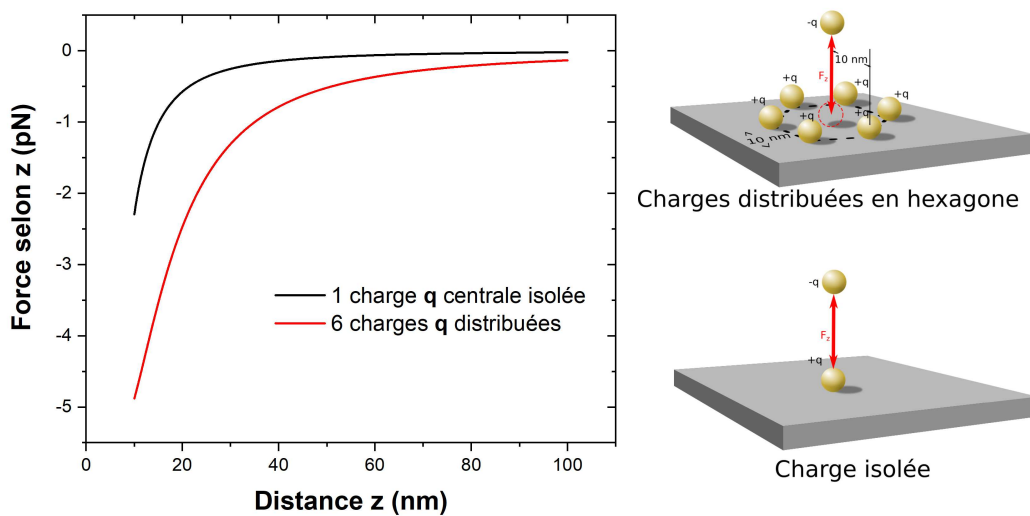


FIGURE 5.13 – Simulation de l'interaction électrostatique en fonction de la distance entre deux charges (ici des NPs) lorsqu'elle est isolée sur une surface, ou entourée de NPs en hexagonal. Schémas des deux cas de distributions des charges sur la droite.

Pour simuler cette situation, nous avons considéré deux cas d'interactions très simples schématisés

sur la Fig. 5.13. La pointe est modélisée comme une charge ponctuelle  $-q$  et chaque NP comme une charge  $+q$ . La valeur, qui n'a pas d'importance ici a été choisi de  $1e^-$ . Le premier cas correspond à l'interaction entre la pointe et 6 NPs distribuées sous forme d'un hexagone de 10 nm de coté (distance moyenne entre les NPs dans les réseaux). Ici dans ce cas il n'y a pas de NP centrale.

Le deuxième cas correspond a une interaction pointe-NP unique placée exactement sous la pointe. La projection selon l'axe z de la force résultante entre la pointe le NPs dans le 2 cas est montré sur le graphique de la Fig. 5.13. Cette force a été calculée via la loi de Coulomb entre deux charges ponctuelles :

$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times (q_1 \times q_2)/r^2, \quad (5.13)$$

où  $r$  c'est la distance entre chaque NP et la pointe, qui dans le premier cas étudié ne varie pas selon  $z$ .

Dans le cas de 6 NPs on observe que la force est plus importante dans tout l'intervalle de distance considéré dans le graphique, c'est-à-dire 10 à 100 nm. La situation pour les gradients de la force est similaire. Ces calculs simples nous montrent que même si l'interaction est localisée au niveau de l'apex de la pointe, seulement des forces électrostatiques sont détectées. Une résolution spatiale suffisamment grande pour visualiser les NPs au sein dans la maille sera difficile à obtenir.

## 5.7 Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit des mesures de forces électrostatiques réalisées en variant la distance pointe-échantillon. Deux types de mesures ont été réalisés et présentés. La première partie a concerné l'imagerie EFM sur des couches de NPs organisées par Langmuir-Blodgett sur des substrats de mica. Ces mesures basées sur des interactions électrostatiques se sont révélées utiles pour distinguer le nombre des couches empilées, mais elles ne nous ont pas permis d'avoir une résolution suffisamment fine pour distinguer les NPs à l'intérieur des couches. Nous avons étudié plusieurs effets qui peuvent être à l'origine de cette absence de résolution "électrostatique". Nous avons observé que même à grande distance (plusieurs centaines de nanomètres), une interaction pointe-surface caractéristique d'une interaction électrostatique est possible. Ceci indique que l'interaction pointe surface

est délocalisée, impliquant non seulement l'apex de la pointe, mais aussi sa partie pyramidale, ainsi que le levier. Cette interaction électrostatique qui s'étend au-delà de l'apex de la pointe suggère qu'effectuer des mesures de plus en plus proches de la surface est plus pertinent, là où le rôle de l'apex devient plus important. Cependant, ces mesures proches de la surface ne sont pas toujours possibles à cause des différentes contraintes expérimentales, intrinsèques aux échantillons (ligands, forces d'adhésion), ou bien reliées à la pointe (raideur, saut en contact, amplitude d'oscillation importante). L'imagerie de NPs individuelles assemblées en réseaux à l'aide de ligands organiques reste un défi lorsque des forces électrostatiques sont utilisées pour la détection.

Dans une deuxième partie, des mesures effectuées à l'aide de la variation de la phase en fonction de la tension appliquée sur la pointe ont démontré que le gradient de la force reste aussi suffisamment délocalisé pour inclure la pointe entière et le levier. Les paraboles de phase en fonction de la tension appliquée nous ont montré que les substrats diélectriques jouent un rôle important dans la délocalisation. Nos réseaux de NPs déposés sur des diélectriques représentent donc un système peu adapté pour une imagerie basée sur des interactions électrostatiques. Cependant, en ce qui concerne la suite de nos études, ces substrats présentent l'avantage d'être suffisamment transparents pour permettre une illumination en transmission, une caractéristique nécessaire pour les études optiques basées sur des forces photoinduites.





# Chapitre 6

## Effets photoinduits par la lumière

### 6.1 Introduction

Dans ce chapitre, plusieurs effets photoinduits engendrés par l'utilisation de la lumière dans le domaine du visible seront discutés, effets où l'échantillon peut être ou non impliqué. L'imagerie de forces photoinduites, comme d'autres techniques AFM utilisant la lumière implique d'éclairer la jonction pointe-échantillon [175, 176, 177, 178], dans la plupart des cas avec une source de lumière modulée en intensité [179, 180]. Dans toutes ces techniques la taille du faisceau incident, même après la focalisation, fait que non seulement l'échantillon est illuminé mais aussi l'apex de la pointe, sa partie pyramidale et le levier [181, 182]. Il est à noter que la pointe possède une certaine hauteur pour sa partie pyramidale (de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ ). Une configuration en transmission (à travers l'échantillon) engendre une forte divergence du faisceau après le plan focal. Plus le système optique a une distance focale courte, plus le faisceau incident arrive sur les parties supérieures de la pointe et sur le levier. Le faisceau lumineux, bien que focalisé dans le microscope, va donc éclairer une partie de l'échantillon de l'ordre de plusieurs  $\mu\text{m}^2$ , la pointe entière et une partie du levier. Les effets induits par une telle illumination de la pointe et du levier ont besoin d'être identifiés pour qu'une détection des forces photoinduites issues d'une interaction pointe-échantillon puisse se faire sans encombre. Concernant ces effets, nous avons identifié deux effets ayant une origine totalement indépendante : les effets photothermiques, connus comme moyen d'interaction avec des systèmes optomécaniques, et les effets dû

au photovoltage. En fait, il a été démontré qu'utiliser des microleviers et les effets photothermiques permet par exemple des expériences dans le domaine de l'IR [183, 184], la radiofréquence [185], ou pour des refroidissements optiques [186, 187, 188, 189]. Dans tous ces exemples les effets photothermiques dominent face à la pression de radiation [190, 188]. D'autres excitations photoélectriques sont connues pour altérer les charges de surface, via l'effet de photovoltage de surface [191, 61], un phénomène particulièrement important lorsque des semiconducteurs [192, 193, 194, 195, 196] sont éclairés. Une modification du potentiel de surface d'une pointe en silicium peut ainsi engendrer un couplage électrostatique photoinduit avec la surface d'un échantillon [140, 197, 198]. Les effets photothermiques et de photovoltages dans la pointe et le levier sont ainsi deux effets avec un impact attendu sur la dynamique d'un levier avec des conséquences sur la fréquence de résonance, la phase et l'amplitude d'oscillation du levier. Ces effets peuvent interférer avec la détection des forces photoinduites et doivent être considérés.

## 6.2 Effets photothermiques dans le levier

### 6.2.1 Effets photothermiques et changement de phase

Les mesures présentées sur la Fig. 6.1 ont été réalisées avec une illumination sans modulation d'intensité. Un premier effet observé est que le signal de phase montre un déplacement vers le bas en présence de la lumière. Dans un deuxième temps, on peut observer une très légère modification du potentiel de contact entre la pointe et la surface de l'échantillon. Le décalage vers le bas de paraboles peut donc se comprendre si on considère que l'énergie introduite par l'absorption augmente légèrement la température du levier, diminuant ainsi la raideur d'une certaine quantité  $\Delta k$  qui dépend de  $\Delta T$ . La baisse de la raideur  $k$  par un levier. Cette augmentation de température, même limitée, a pour conséquence une baisse de la constante  $\Delta k$  engendre donc une modification de la fréquence de résonance.

La nouvelle fréquence importante peut alors s'écrire :

$$f_0 = \sqrt{\frac{k - \Delta k}{m}} \quad (6.1)$$

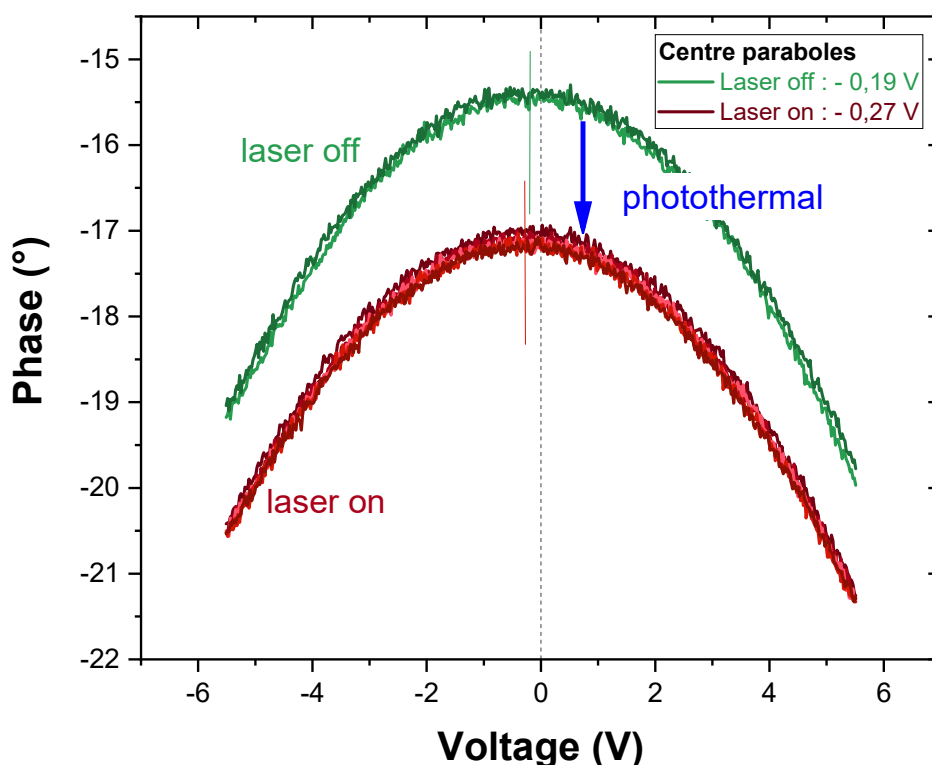


FIGURE 6.1 – Signal de phase du levier en fonction du potentiel appliqué sur la pointe avec illumination à l’aide d’un laser (530 nm,  $P_{laser} = 10$  mW), surface de NPs d’or déposées sur mica, pointe recouverte d’une couche d’or sur les deux faces.

La figure 6.2 montre l’influence du laser sur les paraboles électrostatiques lors d’une modulation de l’intensité du faisceau. L’application d’un potentiel électrique sur la pointe engendre un décalage de phase, qui dans le régime linéaire, donne des paraboles. Ces paraboles, comme vu aussi dans le chapitre précédent, dépendent de la distance pointe-surface. Le temps d’acquisition pour une parabole est de plusieurs secondes. La modulation de la puissance lumineuse engendre des effets liés à la rapidité à laquelle la chaleur peut se dissiper le long du levier, par rayonnement, ou bien via l’interaction avec les molécules de gaz environnant. Dans ce cas, le phénomène est réversible car lorsque le laser est éteint, le levier revient à sa dynamique initiale.

Sur la Fig. 6.2 l’effet de la lumière est visible via des changements périodiques de la phase. Ceci indique que la phase du levier se décale encore plus lorsque le laser éclaire le levier. Ce décalage périodique de phase est produit par une modification périodique de la distance pointe-surface. On peut

donc conclure qu'à une basse fréquence de modulation comme utilisée dans la Fig. 6.2, la période du cycle sans lumière est suffisamment longue pour permettre une relaxation thermique totale du levier.

Les paraboles montrées sur la Fig. 6.1 montrent donc que la lumière peut induire un déphasage dans la dynamique du levier. Dans la Fig. 6.2, en comparaison, ce déphasage est présent uniquement lorsque la surface est proche de la pointe. L'interaction localisée est donc révélée ici via l'interaction électrostatique. Ce décalage de la phase peut se mettre en relation avec l'équation 2.3 du chapitre 2.

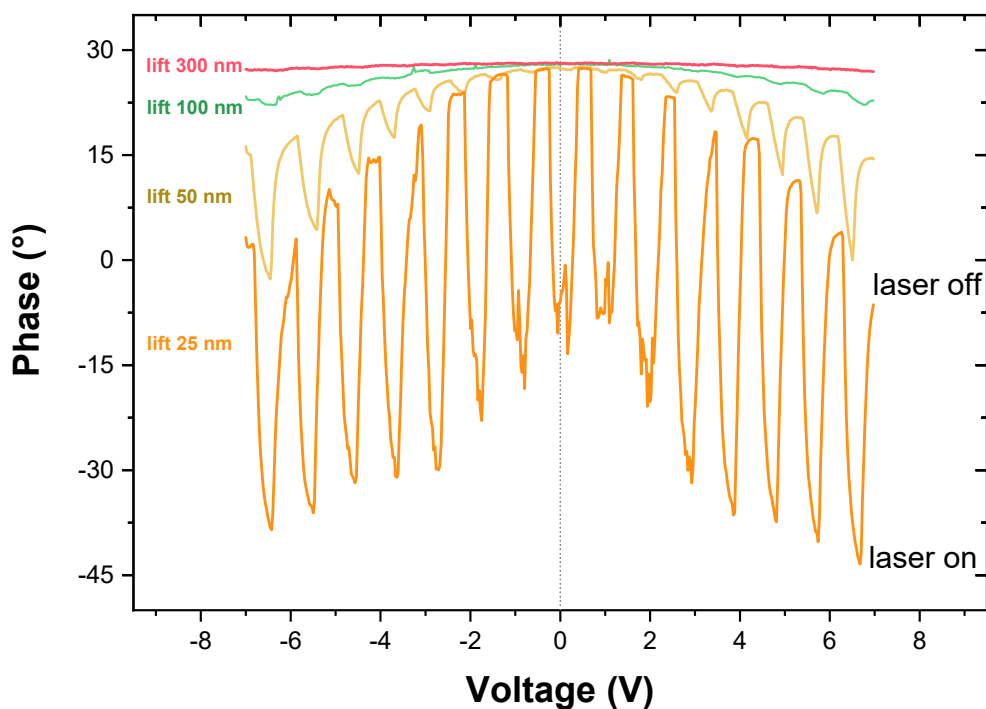


FIGURE 6.2 – La variation de phase lors d'un arrêt répétitif du faisceau laser, en fonction du potentiel appliqué, avec la pointe à différentes distances pointe-échantillon. Illumination laser :  $\lambda = 530$  nm. Echantillon : NPs d'or déposées sur mica. Pointe recouverte d'une couche d'or sur les deux faces.

L'effet photothermique à l'origine de ces effets a d'autres conséquences lors d'une modulation rapide de la puissance de la lumière incidente, comme cela est nécessaire dans une expérience PiFM par exemple. La suite de ce chapitre est dédiée à la description des ces effets.

## 6.2.2 Effets photothermiques et changements de position de la pointe

Généralement, les pointes utilisées dans les mesures électrostatiques sont des pointes (et leviers) recouvertes sur les deux faces d'une couche métallique. L'illumination engendre une absorption dans ces métaux. Le recouvrement identique sur les deux faces diminue considérablement l'effet "bimorphe" issu d'une dilatation différente. Cependant cet effet même limité est un phénomène supplémentaire qui agit en plus de l'augmentation de la température moyenne du levier (qui impacte la raideur du levier  $k$ , comme décrit dans le paragraphe précédent) [199]. La dilatation des matériaux composant le levier selon leurs coefficients de dilatation a comme conséquence une flexion du levier vers le bas ou vers le haut, en fonction de la face recouverte avec le métal. Ceci peut se révéler très important pour la distance pointe-échantillon lors de l'imagerie sous illumination, surtout avec un éclairage en mode intermittent ou pulsé. Pour des leviers recouverts des deux côtés, cette flexion est drastiquement diminuée mais encore présente à cause de la lumière qui réchauffe davantage une des deux faces.

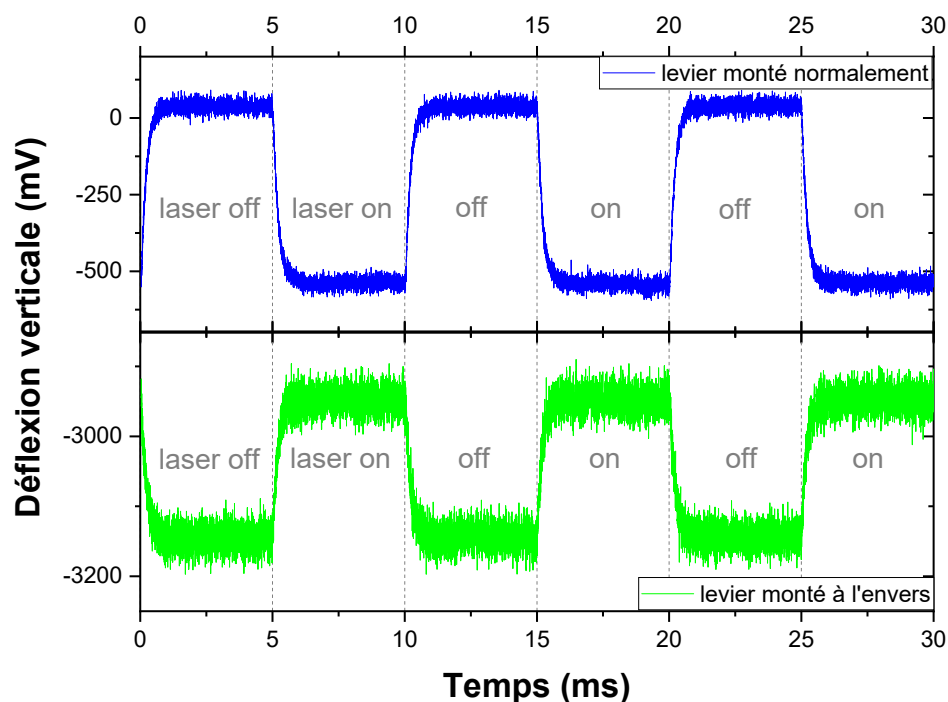


FIGURE 6.3 – Déflexion lors d'une illumination intermittente d'un levier triangulaire recouvert d'une couche d'or.  $\lambda = 530$  nm.

La Fig. 6.3 montre l'effet de la lumière sur une pointe placée loin de l'échantillon. Dans ce cas par-

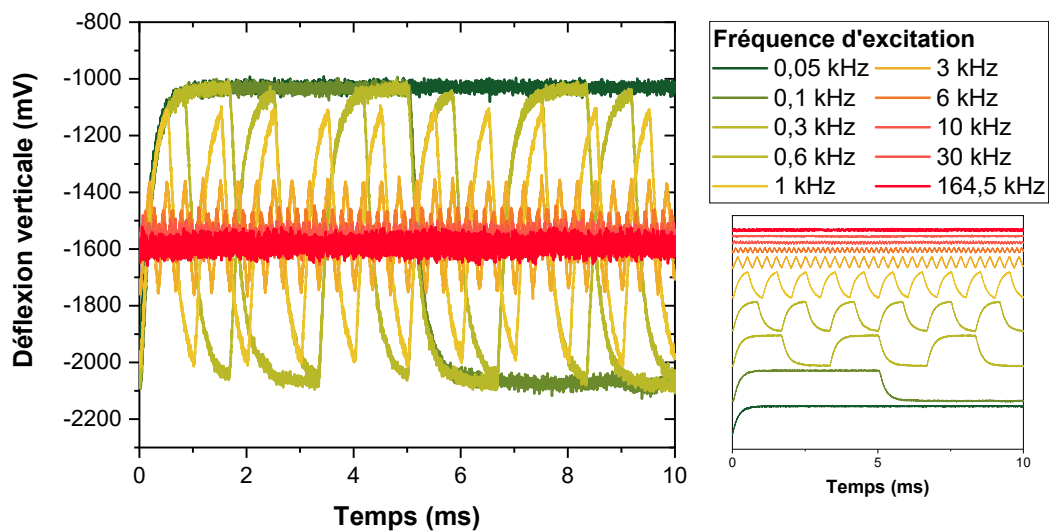


FIGURE 6.4 – Effet photothermique sur un levier AFM avec une illumination intermittente de forme carrée variée en fréquence. Excitation lumineuse :  $\lambda = 530$  nm, pointe triangulaire recouvert d’une couche d’or.

ticulier, le levier est recouvert d’une couche métallique, uniquement d’un côté. La dilatation différente induit une déflexion du levier dans un sens lors de l’éclairage (Fig. 6.3). L’effet dépend de l’orientation du levier, c’est-à-dire de l’orientation de la face recouverte avec le métal. En effet, lorsque nous retournons le levier, la déflexion s’inverse. Nous pouvons noter que la relaxation thermique à chaque cycle du laser est relativement rapide mais pas instantanée comme déjà observé sur la Fig. 6.3 et plus aisément sur la Fig. 6.4.

Dans les mesures présentées sur la Fig. 6.4 nous avons éclairé le levier AFM d’une manière intermittente. Ces mesures ont été aussi faites loin de l’échantillon. Nous pouvons observer que l’échauffement dû au laser fait que le levier est défléchi suivant l’excitation lumineuse. Cependant, on observe que lorsque le laser est modulé avec une fréquence élevée, les déflexions semblent progressivement estompées. Le levier a une position moyenne (déflexion moyenne) différente de celle sans illumination, mais une oscillation selon un cycle on/off n’est plus observée (courbes rouges). Ceci indiquerait que le levier n’a plus le temps de dissiper la chaleur transmise par la lumière. Ce phénomène est résumé sur les Fig. 6.5 et Fig. 6.6 qui montrent l’amplitude photoinduite du levier, et sa déflexion moyenne.

Il est à noter qu’à la fréquence de résonance du levier (ici autour de 160 kHz), le levier décroît sa déflexion encore plus. A cette fréquence le levier est à la fois défléchi vers le bas par une déflexion

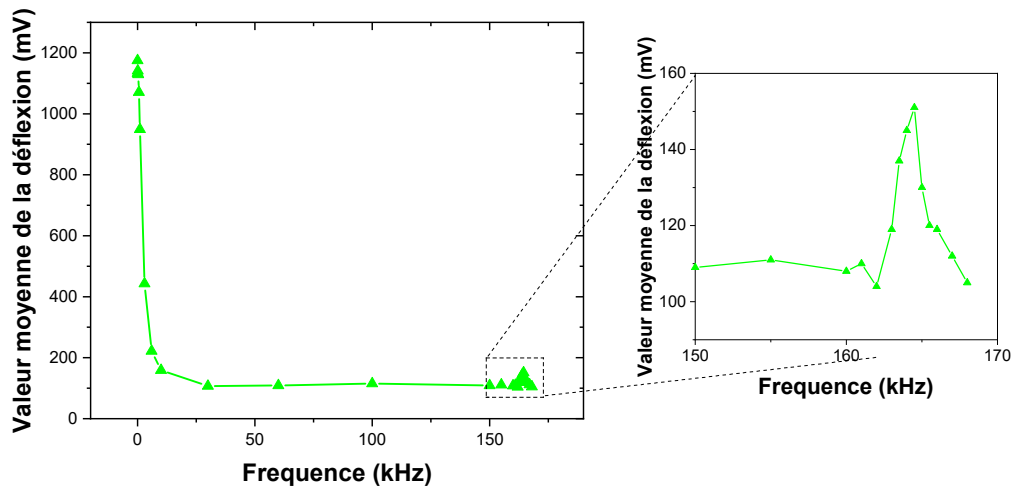


FIGURE 6.5 – Amplitude d’oscillation induite par l’effet photothermique. Éclairage intermittent de forme carrée variée en fréquence. Pointe triangulaire recouvert d’une couche d’or. Excitation lumineuse :  $\lambda = 530 \text{ nm}$ .

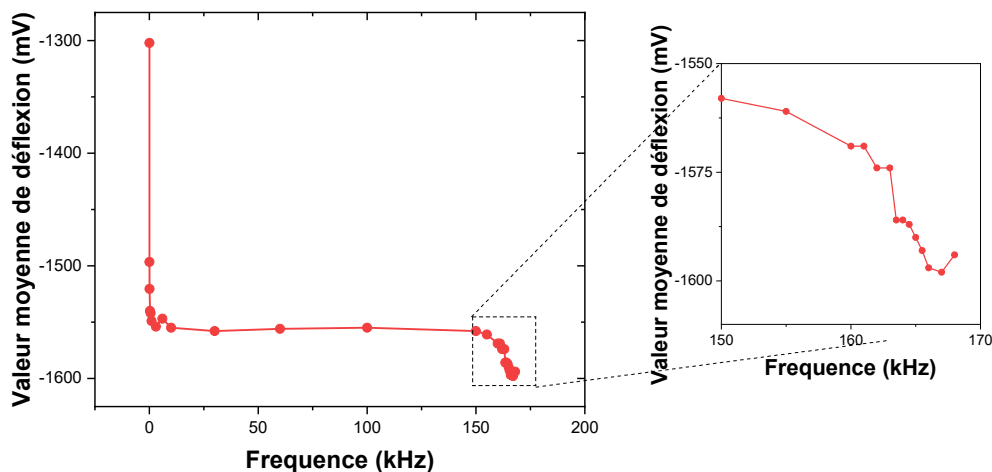


FIGURE 6.6 – Déviation moyenne du levier induite par l’effet photothermique. Éclairage intermittent de forme carrée variée en fréquence. Pointe triangulaire recouvert d’une couche d’or. Excitation lumineuse :  $\lambda = 530 \text{ nm}$  moyenne, et présente aussi une amplitude d’oscillation plus importante. Le résultat marquant est que la déflexion reste toutefois nettement plus faible comparée au mouvement induit par une excitation lumineuse intermittente à basse fréquence. Il est aussi intéressant de noter que dans un grand intervalle de fréquence entre environ 25 kHz et 140 kHz, la déflexion du levier ainsi que l’amplitude d’oscillation

restent fixes.

### 6.3 Effets de photovoltage sur la dynamique du levier

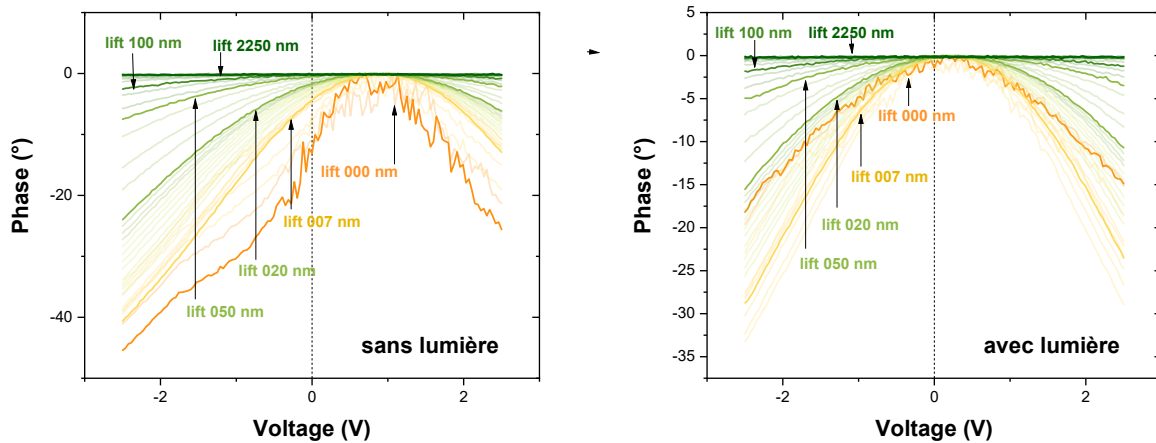


FIGURE 6.7 – Paraboles électrostatiques et un faisceau de lumière blanche sur une couche mince d’ITO. Des mesures à plusieurs distances pointe-surface ont été effectuées avec une pointe recouverte d’or sur les deux faces.

Un autre effet observé lors de l’illumination d’un levier est la génération d’un photovoltage de surface dans la pointe. Cet effet, amplifié lors de l’utilisation des pointes en silicium (sans recouvrement métallique sur la face avant) peut aussi impacter la dynamique du levier lors de la modulation d’intensité de la lumière, notamment via les interactions électrostatiques avec la surface d’un échantillon. Cependant, comme décrit dans la dernière partie de ce chapitre (section 6.4) ces effets de photovoltage généré au bout de la pointe ne sont pas faciles à révéler. Le moyen utilisé dans la section 6.4 est la différence de phase entre l’excitation photothermique et celle du photovoltage. Ici dans la section présente, l’effet du photovoltage est démontré pour une surface d’ITO en utilisant une pointe recouverte d’or. En effet, en fonction de la nature de l’échantillon des effets de photovoltages peuvent aussi s’établir dans l’échantillon. L’effet de photovoltage a donc lieu dans ce cas dans l’échantillon et non dans la pointe. Ces effets de photovoltages dans l’échantillon, lorsqu’elles sont présentes, peuvent représenter un moyen supplémentaire pour réaliser de l’imagerie et la spectroscopie à forces photoinduites en utilisant les interactions électrostatiques. Cependant, dans le cas de réseaux de NPs, ces types



interactions ont été trouvées trop faibles pour être détectées.

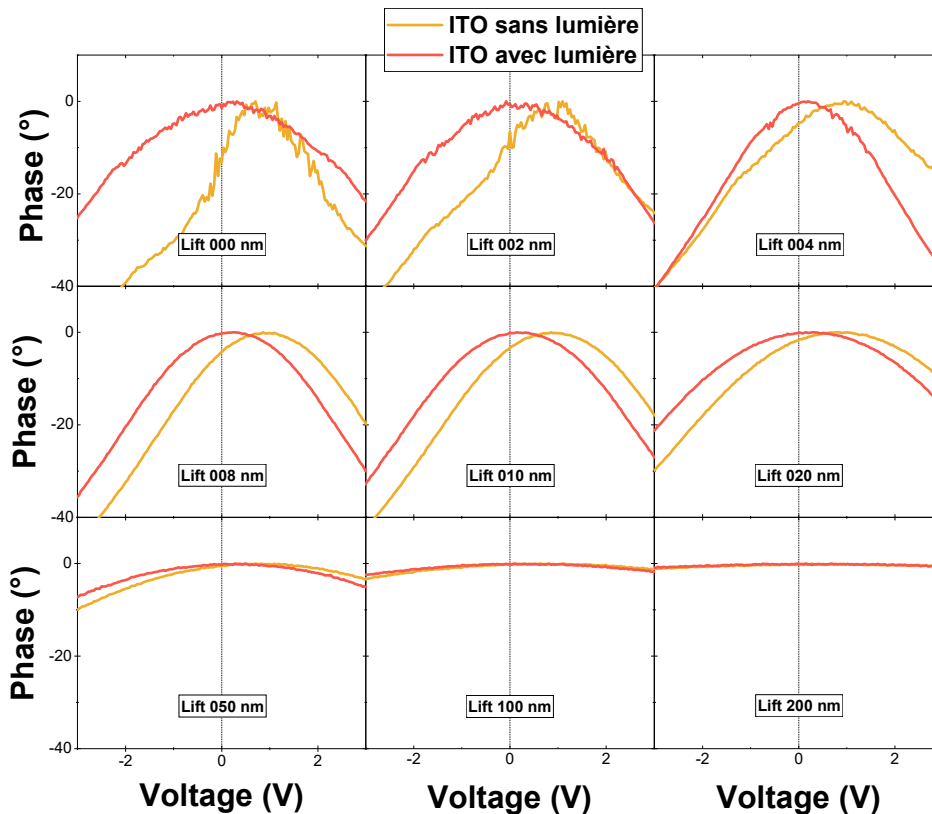


FIGURE 6.8 – Paraboles électrostatiques sur ITO avec et sans illumination extraites des mesures présentées sur la Fig. 6.7. Pointe recouverte d’une couche d’or sur les deux faces.

Pour mettre en évidence l’effet, nous avons mesuré des paraboles électrostatiques avec une tension appliquée entre la pointe et sur un échantillon d’ITO. Une lumière blanche a été utilisée dans ce cas, à cause de la grande bande interdite de l’ITO, et des états électroniques de surface (connus à l’air pour ce matériau) et qui peuvent largement modifier l’absorption de la lumière. Dans la Fig. 6.7, on peut observer que indépendamment de la distance pointe-échantillon, les paraboles sont décalées vers la gauche d’environ 0,5 V en présence de la lumière.

Sur la Fig. 6.8 on peut observer que la variation du CPD induite par la lumière est un effet qui semble diminuer lorsque la distance pointe-surface devient importante. Nous pouvons en déduire que la détection de la génération des charges induites dans l’échantillon par la lumière est facilitée en champ proche, (vu aussi sur la Fig. 6.2), l’effet étant négligeable au delà de plusieurs dizaines de nanomètres.

On peut en conclure que ces effets de photovoltages observés ici grâce à la surface de l'ITO peuvent avoir une signature similaire lorsqu'ils sont localisés dans la pointe, les pointes en silicium étant susceptibles à d'induire ce phénomène. Grâce à ces mesures, on peut aussi déduire qu'en présence d'un effet de photovoltage de surface dans l'échantillon, les forces électrostatiques peuvent être utilisées pour l'imagerie photoinduite ou d'autres détections.

## 6.4 Effets de photovoltages et effets photothermiques combinés

Les effets photothermiques et de photovoltages lorsqu'ils sont présents ensembles dans la pointe peuvent aussi agir d'une manière corrélée sur la dynamique d'un levier. Pour étudier leur impact combiné, nous avons réalisé des mesures de déflexion moyenne sans illumination et des spectres de densité de puissance (PSD) avec un laser modulé en puissance proche de la fréquence de résonance du levier. Les mesures ont été effectuées sous vide ( $10^{-5}$  mbar) afin d'augmenter la sensibilité. La surface utilisée ici est une couche métallique suffisamment fine pour permettre une certaine transmission lumineuse. La sonde AFM est ici entièrement en silicium et possède une constante de raideur de l'ordre de  $k = 0,01 \text{ N/m}$ .

Sur la Fig. 6.9 des déflexions statiques d'un levier en fonction de la tension appliquée sont montrées (partie gauche de la Fig. 6.9). Comme pour les autres paraboles électrostatiques du chapitre précédent, les interactions pointe-surface restent attractives [200]. Dans la partie de droite de la Fig. 6.9, on peut observer que la modulation en fréquence de l'intensité du laser induit une dynamique du levier qui a une forte dépendance suivant le signe de la tension appliquée. Cette asymétrie est due à la différence de phase induite par les effets photothermiques et de photovoltages. Les deux excitations s'additionnent ou se soustraient, suivant le signe de la tension continue appliquée. Cet effet peut être important pour toutes les techniques AFM qui utilisent une excitation optique, ou qui se base sur les forces photoinduites et l'absorption de lumière [201, 23, 25, 202, 203].

On peut observer aussi une différence de potentiel de contact (CPD) d'environ 0,4 V entre la surface et la pointe (zoom sur la figure de droite). Le CPD induit des déflexions différentes pour des tensions positives et négatives. Par exemple, la courbe acquise à 200 nm montre un maximum de différence de déflexion  $\delta z = 10 \text{ nm}$  pour -10 V. Cette asymétrie diminue avec l'augmentation de la

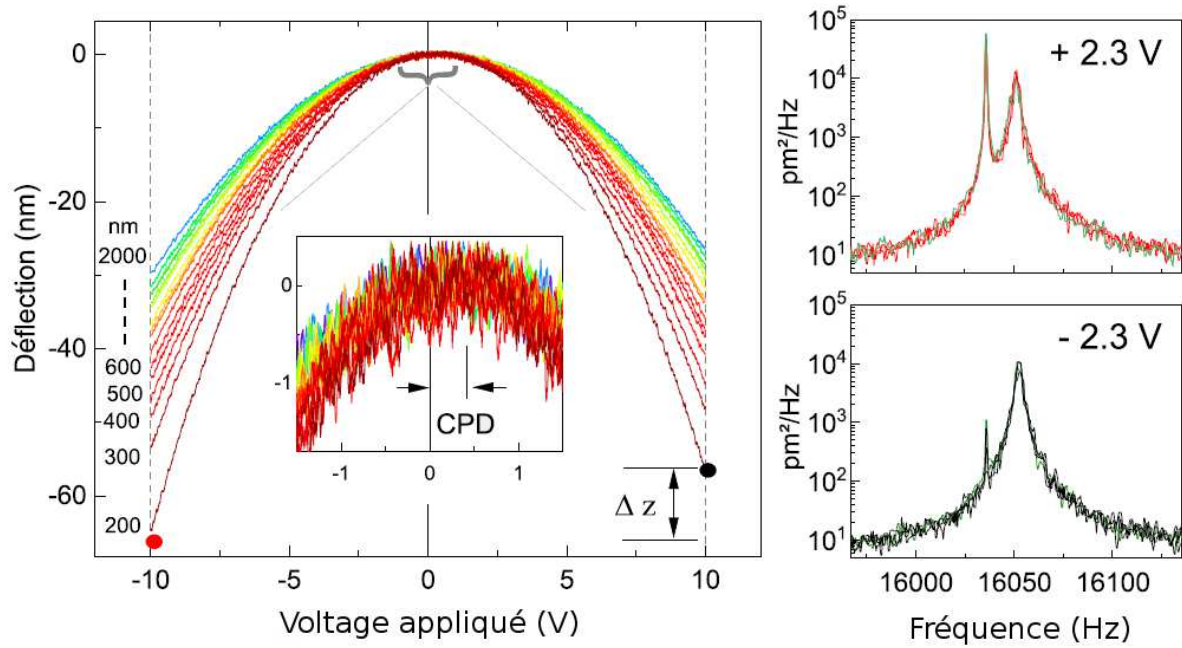


FIGURE 6.9 – Déflexion statique du levier (position moyenne) en fonction du potentiel du substrat pour des distances pointe-surface allant de 200 à 2000 nm, sans excitation laser. Le zoom montre l'intervalle indiqué par l'accolade, montrant plus en détail le CPD. L'asymétrie de la déflexion entre -10 V et +10 V est notée par  $\Delta z$  pour une courbe mesurée à  $z = 200$  nm. Les courbes sur la droite sont des spectres de densité spectrale (PSD) acquis pour une tension de +2.3 V à -2.3 V appliquée à la pointe, avec la même excitation optique ( $\lambda = 530$  nm). Le pic central correspond au bruit thermique (mode  $f_0$ ) et les pics adjacents correspondent à l'excitation optique réglée ici à  $\Delta f = -18$  Hz. Pointe entièrement en silicium.

distance, avec les forces électrostatiques pointe-surface qui diminuent elles aussi.

Les spectres présentés dans la partie droite de la Fig. 6.9 montrent la densité spectrale de puissance acquise durant 16 secondes à + 2,3 V et - 2,3 V. Elles révèlent que la résonance  $f_0$  n'est pas affectée significativement par le changement de signe du voltage appliqué (moins de 1 Hz à + 2,3 V). Bien que l'excitation lumineuse soit proche du mode de résonance  $f_0$ , ceci n'explique pas la grande différence dans le facteur d'amplification observé pour les deux pics d'excitation optique. La réponse à l'excitation optique est plus importante d'environ deux ordres de grandeur quand + 2,3 V sont appliqués comparé au cas à - 2,3 V.

Comme vu précédemment, les effets photothermiques peuvent être vus comme une force excitatrice, mais il n'est pas prévu qu'ils soient sensibles au changement de signe de la tension appliquée.

La pression de radiation peut aussi agir sur le levier (Fig. 6.3). Mais en l'absence d'une cavité optique, la faible puissance de l'excitation lumineuse, l'illumination axiale de la partie pyramidale de la pointe, tout comme la réflectance du silicium, indiquent de petits effets induits par la pression de radiation. Les forces photophoretiques ou radiométriques peuvent aussi être exclues car ici la mesure n'a pas été faite sous air. Une génération de photovoltage peut être par contre attendue d'un matériau semi-conducteur comme le silicium. Le changement de potentiel de surface de la pointe, dû à la différence de mobilité des électrons et trous, peut être ainsi prédit. Dans ce cas, le signe de la tension appliquée va jouer un rôle important car le photovoltage va toujours avoir le même signe. En conséquence, les charges photoinduites de surface peuvent s'ajouter (ou se soustraire) aux charges apportées par la tension appliquée, ce qui explique la forte différence d'amplitude entre les deux spectres PSD de la Fig. 6.9 [204].

Pour une pointe recouverte d'une couche de métal, ce phénomène de photovoltage est drastiquement diminué à cause du silicium qui se trouve sous la couche métallique. L'effet photothermique restera alors l'excitation dominante.

## 6.5 Conclusion

En conclusion, les matériaux dont les pointes et l'échantillon sont composés jouent un rôle important dans la dynamique du levier lors de l'éclairage de la jonction pointe-échantillon. Tous ces effets induits par la lumière sont autant de paramètres à prendre en compte pour une imagerie ou une spectroscopie nécessitant une excitation lumineuse de la jonction pointe-échantillon. L'intensité de la lumière et la structure de la sonde AFM sont donc importants lors d'une mesure de forces photoinduites et doivent être considérées avant de réaliser les expériences. Pour nos expériences sur les NPs, les mesures décrites dans ce chapitre nous ont servi à comprendre les effets reliées à la nature de la pointe et de l'échantillon, ainsi que des conditions d'imagerie qui facilitent la détection des forces photoinduites localisées au niveau de l'apex de la pointe.

# Chapitre 7

## Réseaux de nanoparticules, spectroscopie optique à l'échelle nanométrique par PiFM

### 7.1 Introduction

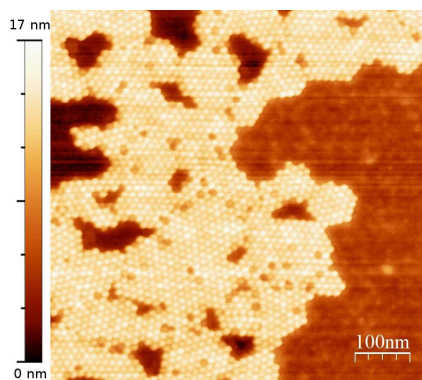


FIGURE 7.1 – Topographie d'un réseau de NPs d'or déposées sur mica. Pointe triangulaire avec couche d'Al.

Les réseaux de NPs d'Au, objets de l'étude électrostatique du chapitre 5, sont ici discutés par rapport à l'imagerie et la spectroscopie PiFM. Comme décrit dans le chapitre 1, ces réseaux présentent une organisation spatiale induite par des ligands organiques. L'organisation présente un avantage pour réaliser des études locales par PiFM. Les NPs dans les réseaux sont assemblées sous forme de couches avec une organisation généralement hexagonale comme le montre l'image AFM de la Fig. 7.1. Les couches sont formées de domaines de plusieurs centaines de nanomètres de côté. Les bords de domaines sont visibles dans les images topographiques comme des défauts d'organisation induits par une orientation différente des amas de NPs au sein de domaines. Sur les mêmes échantillons, en fonction de la zone étudiée on peut trouver des monocouches, bicouches, ou multicouches. Le substrat de mica a été choisi pour sa transparence dans le domaine du visible permettant

une excitation lumineuse en transmission. Ce substrat fait environ 20 à 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Dans ce chapitre, des résultats correspondant aux réseaux de NPs organisées à l'aide des ligands labellisés Au@L3 dans le chapitre 1 seront présentées, car ces réseaux ont été étudiés plus en détail avec l'imagerie de forces photoinduites (PiFM).

## 7.2 Spectre UV-Vis sur des nanoparticules d'or

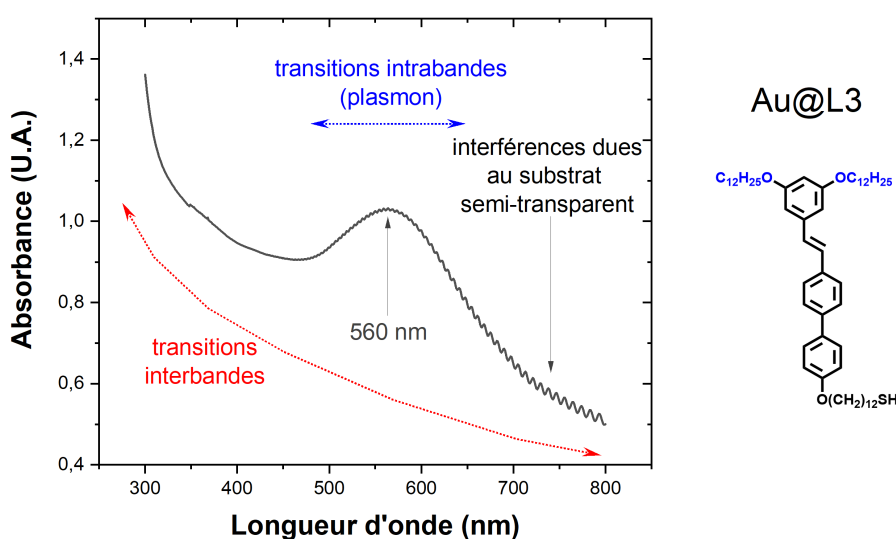


FIGURE 7.2 – Spectre d'absorption UV-vis sur l'échantillon Au@L3. Le signal inclut le substrat de mica et une zone de plusieurs millimètres carrés présentant des multiples couches de NPs.

Un spectre d'absorption UV-Vis réalisé en champ lointain est montré sur la Fig. 7.2. Ce spectre réalisé sur une très large zone de l'échantillon inclut donc le signal de plusieurs domaines d'organisations différentes, présentant des monocouches, bicouches, multicouches, défauts, etc et le signal du substrat de mica. Néanmoins des informations intéressantes peuvent être extraites. Le spectre UV-vis est cohérent avec des calculs (Fig. 1.6). Un pic d'absorption plasmonique légèrement décalé vers des grandes longueurs d'onde pour un réseau de NPs en interaction est cependant attendu.

Les modulations du signal visibles dans le spectre expérimental présenté dans la Fig. 7.5 (à partir d'environ  $\lambda = 500$  nm) sont dues à l'épaisseur de mica qui induit des interférences grâce à des multiples réflexions internes sur les deux faces. Elles sont inhérentes au fait que le substrat de mica est

fin et transparent. La lumière incidente étant normale à l'échantillon, les deux faces du substrat vont agir comme des miroirs semi-transparents et former des interférences et un filtrage comme dans un Fabry-Pérot. Ces modulations (artéfacts du spectromètre) n'impactent pas les informations spectrales et ne sont pas attendues dans les expériences de PiFM.

### 7.3 Imagerie PiFM sur réseaux de nanoparticules

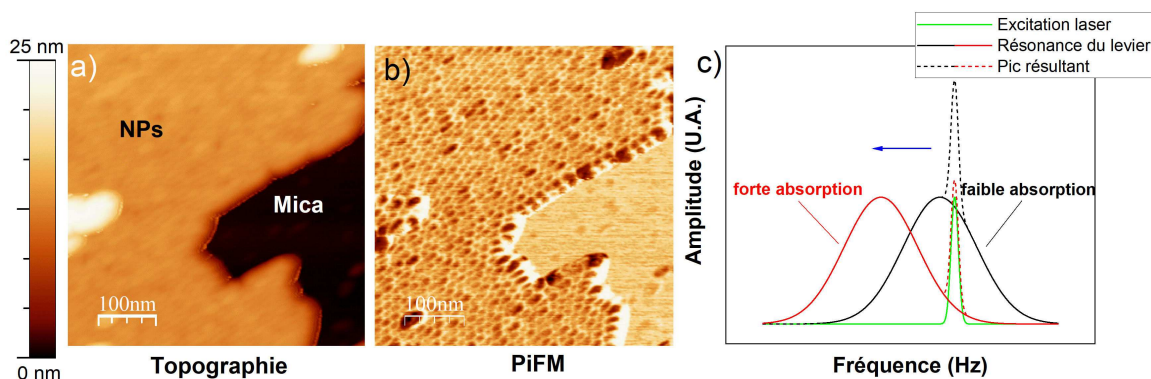


FIGURE 7.3 – (a) Topographie et (b) image PiFM (530 nm) d'une monocouche de NPs ( $f_m = 164$  kHz). (c) Schéma montrant la formation de l'image en amplitude. La courbe noire représente la situation quand la pointe est sur le mica, la courbe rouge représente la situation sur les NPs. Pointe triangulaire recouverte d'une couche d'or.

La Fig. 7.3 montre des images topographiques et PiFM d'une zone de monocouche de NPs. Cette zone en bordure d'une monocouche a été volontairement choisie pour avoir aussi accès au substrat de mica. Dans l'image topographique (mode  $f_1$ ) la monocouche et un début de croissance en bicouche sont visibles. Les NPs au sein des couches restent difficilement identifiables. En revanche, dans l'image PiFM acquise à  $\lambda = 530$  nm grâce à  $f_0$ , les NPs montrent un signal différents qui les rendent très visibles par rapport aux régions inter-particulaires et à la surface de mica. Le signe du signal PiFM dépend de la valeur choisie pour la modulation laser  $f_m$ . Dans le cas montré sur la Fig. 7.3 la modulation a été réglée plus haute que la fréquence de résonance ( $f_m > f_0$ ), les zones présentant une forte absorption sont attendues plus sombres que celles absorbant moins. Dans cette description, une modulation plus faible que la fréquence de résonance ( $f_m < f_0$ ) doit produire un contraste inversé. Dans la Fig. 7.4 on

peut observer en effet que ce sont les zones absorbant fortement qui présentent un contraste clair. La formation de ce signal est schématisée sur les schémas de droite relatifs aux deux configurations.

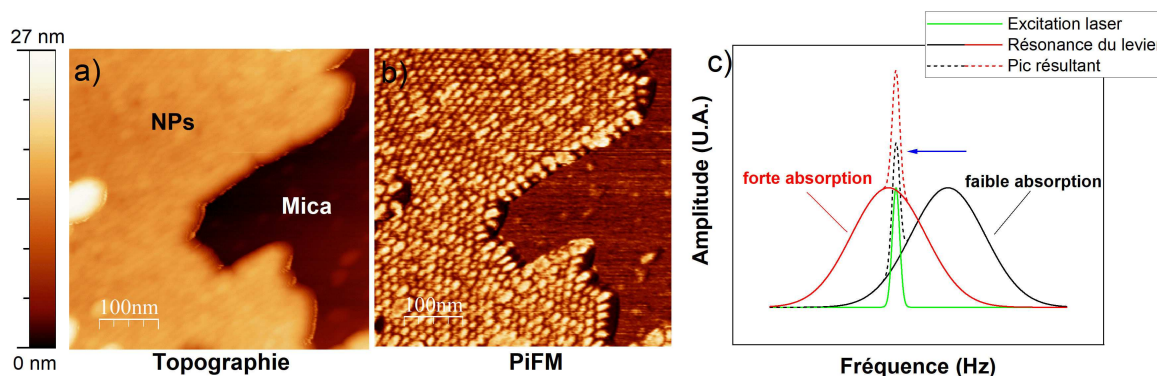


FIGURE 7.4 – (a) Topographie et (b) image PiFM (530 nm) d'une monocouche de NPs ( $f_m = 160,5$  kHz). (c) Schéma montrant la formation de l'image en amplitude. La courbe noire représente la situation quand la pointe est sur le mica, la courbe rouge représente la situation sur les NPs. Pointe triangulaire recouverte d'une couche d'or.

Les images PiFM ont une résolution latérale qui permet de distinguer individuellement les NPs. A l'instar de l'imagerie sur les feuillets bidimensionnels présentée dans le chapitre 4, la résolution de cette technique permet d'étudier des zones de quelques nanomètres de large. En comparaison avec les images de forces électrostatiques du chapitre 5, où il était difficile de différencier individuellement les NPs, ici les images PiFM nous permettent d'avoir une résolution nanométrique suffisante pour révéler l'organisation spatiale des NPs. Ceci peut se comprendre grâce à la plus forte variation spatiale des forces dipôle-dipôle ( $1/z^4$  l'Eq. 4.4), par rapport aux forces électrostatiques ( $1/z^2$ ).

## 7.4 Spectroscopie PiFM sur réseaux de nanoparticules

L'imagerie PiFM montrée en exemple sur les figures précédentes peut être réalisée, comme dans le cas de feuillets de TMD dans le chapitre 4, à d'autres longueurs d'onde. L'analyse des images résultantes peut se faire ensuite sur des zones bien spécifiques, jusqu'à des NPs individuelles. Ainsi l'analyse peut se faire en choisissant soit d'étudier le signal des NPs dans leur ensemble (courbe bleue sur la Fig. 7.5) soit particule par particule suivant la position des NPs dans la couche (bord de couche,



milieu, etc).

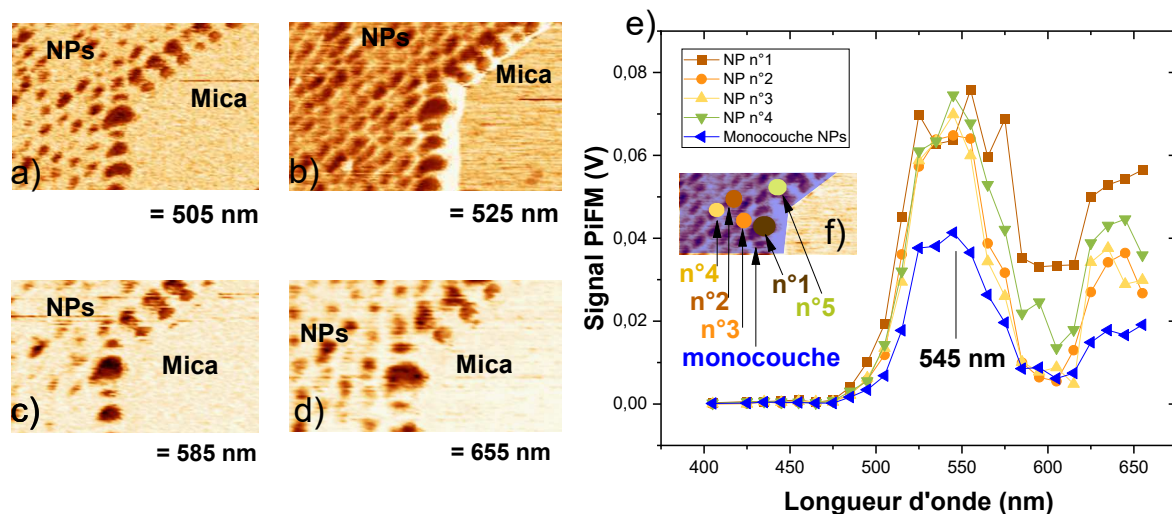


FIGURE 7.5 – (a)(b)(c)(d) Images des forces photoinduites réalisées à plusieurs longueurs d’ondes. (e) Spectre des forces photoinduites obtenues en analysant le signal sur des NPs individuelles. (f) Image zoomée : zones sur l’image correspondant aux différentes courbes. Pointe triangulaire recouverte d’une couche d’or. Réseau de NPs Au@L3.

La Fig. 7.5 montre un exemple de quatre images PiFM de la même zone obtenues à quatre longueurs d’onde différentes. Dans la première image correspondant à  $\lambda = 505$  nm, un signal assez uniforme sur toute l’image peut être observé avec des NPs qui commencent à être bien visibles d’une manière individuelle. Dans la deuxième image acquise à  $\lambda = 525$  nm de nombreux détails sont maintenant visibles. Les NPs sont définies avec précision, permettant d’observer une différence entre les NPs du milieu ou celles à la périphérie de la monocouche. L’image à  $\lambda = 585$  nm et  $\lambda = 655$  nm perdent en résolution au niveau des NPs.

L’analyse de plusieurs autres images similaires prises à d’autres longueurs d’onde comprises entre  $\lambda = 400$  nm et  $\lambda = 660$  nm permet d’extraire des spectres d’absorption correspondants aux zones analysées. La Fig. 7.5(d) montre des spectres PiFM d’une zone contenant plusieurs NPs et des NPs individuelles. Dans toutes les cas un pic d’absorption autour de  $\lambda = 545$  nm est observé. Cette longueur d’onde est aussi la longueur d’onde où il y a le plus de différenciation entre la monocouche et le substrat. Autour de  $\lambda = 600$  nm les NPs sont encore visibles mais leur signal se rapproche de celui du mica, suite à une baisse du signal. Il est important de noter que dans ces spectres, les absorp-

tions dues aux transitions interbandes ne sont pas visibles. Ceci indique que les forces photo-induites sont bien établies grâce aux dipôles photogénérés par les excitations collectives impliquées dans les résonances plasmoniques. Les transitions interbandes, étant des transitions électroniques individuelles, ne semblent pas générer suffisamment d'interactions pour être détectées dans ces conditions.

La distance pointe-échantillon, la forme et la nature de la pointe sont des paramètres importants pour la résolution des images de forces photoinduites. Pour les mesures présentées ci-dessus, la distance pointe-échantillon a été établie lors du balayage topographique, à environ 15 nm. Cette valeur correspond à l'amplitude d'oscillation lors du balayage topographique. Pour le deuxième passage effectué pour l'acquisition du signal PiFM à l'aide du mode  $f_0$ , le lift a été limité à moins de 5 nm. Une pointe en silicium a été choisie pour ces mesures à cause de son apex plus petit comparé à une pointe recouverte d'une couche métallique. En plus, nous avons constaté que les pointes en silicium sont moins sensibles aux interactions électrostatiques, ce qui peut présenter un avantage pour garder une résolution latérale fine, comme observé dans la partie 5.7.2.

## 7.5 Conclusion

Dans ce chapitre, des résultats d'imagerie et spectroscopie PiFM se basant sur la détection des forces photoinduites sur les réseaux de NPs dans le domaine du visible ont été présentés. La technique PiFM mise en œuvre en modifiant un microscope à force atomique est la même que celle décrite dans le chapitre 4. Le montage a permis d'imager des NPs réparties dans des réseaux bidimensionnels. Une résolution latérale suffisamment fine a permis d'identifier individuellement les NPs dans les images. Les spectres de forces photoinduites ont montré des pics d'absorption caractéristiques aux transitions intrabandes plasmoniques des NPs. Ces spectres ont pu être réalisés avec une bonne résolution spatiale, jusqu'à la NP individuelle. Néanmoins, imager des réseaux de NPs d'une telle manière nécessite de fixer plusieurs paramètres. Ces paramètres, trouvés parfois d'une manière empirique, se sont révélés souvent encore plus difficiles à identifier comparé aux mesures effectuées sur des feuillets bidimensionnels. Dans ce contexte, on peut noter que les pointes devraient être à la fois assez fines pour imager les NPs, et suffisamment sensibles aux dipôles photoinduits dans l'échantillon. Ces mesures réalisées en champ proche on pu être néanmoins comparées avec des spectres d'absorption en champ lointain

réalisés par la spectroscopie UV-Vis.

Il est possible de conclure que l'imagerie et spectroscopie PiFM dans le domaine du visible permet d'établir des liens entre la structure, l'organisation et les propriétés optiques locales dans les couches minces de NPs déposées sur des surfaces.. Il est attendu que la résolution spatiale et énergétique apportée par cette technique permettra d'autres études locales en fonction de la polarisation de la lumière par exemple. Ceci ouvrira la porte à des études au niveau de domaines uniques, en fonction de leur organisation interne et leur orientation. C'est une perspective intéressante en ce qui concerne ces réseaux des NPs.



# Conclusion

Cette thèse a été consacrée au développement d'une technique capable d'étudier localement des réseaux de NPs fonctionnalisées. Dans un premier temps nous avons décrit les réseaux de NPs déposés en couches minces, leur organisation interne via des ligands organiques et leur intérêt pour de nombreuses applications. Ces réseaux sont fabriqués grâce à la fonctionnalisation préalable par voie chimique de NPs d'or de moins de 10 nm de diamètre. Le choix des ligands a été adapté afin de pouvoir contrôler les distances entre les NPs. Un premier objectif de cette thèse était de pouvoir imager les NPs au sein des réseaux après la déposition sur des surfaces afin d'avoir accès aux propriétés structurales. L'autre but était d'obtenir des spectres d'absorption optique à une échelle nanométrique afin d'outrepasser la limite de résolution imposée par l'utilisation de la lumière dans le domaine spectral du visible. Pour ce faire la microscopie à force atomique (AFM) couplée avec un laser à longueur d'onde accordable a été choisie comme moyen de caractérisation. Cette technique de microscopie en champ proche a été trouvée adaptée pour l'étude des forces locales nanométriques qui s'exercent entre la pointe du microscope et l'échantillon. L'idée de base a été donc de modifier les forces locales avec l'absorption de la lumière dans l'échantillon afin de tirer avantage de la grande résolution spatiale du microscope et de la résolution énergétique du laser.

Après déposition, les NPs métalliques se retrouvent dans des couches souples de ligands organiques. Dans certains cas, cette configuration avec des NPs enterrées dans une matrice souple est difficile à imager en topographie classique avec un AFM car la résolution latérale se révèle insuffisante pour observer efficacement la position des NPs. Pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé une technique d'imagerie se basant sur un contraste de phase qui nous a permis de caractériser spatialement les NPs avec une résolution suffisante pour observer leur organisation même quand les ligands organiques étaient présents en excès lors de la déposition. En effet, une imagerie se basant sur le signal de

phase de la pointe l'AFM permet de différencier les zones de l'échantillon selon leur rigidité lorsqu'ils présentent une certaine hétérogénéité. Le paramètre ajustable le plus important a été l'interaction entre la pointe et la surface, qui dans un intervalle spécifique a été trouvée avec des signes opposés sur les NPs et sur la couche organique. Les interactions pointe-surface ont été ajustées grâce à l'amplitude d'oscillation du levier. Dans le but de pouvoir comprendre ces interactions quantitativement, des simulations prenant en compte les forces d'adhésion et de compression pour chaque oscillation de la pointe ont été réalisées. La rigidité au-dessus des NPs a été ainsi trouvée supérieure de plus de deux ordres de grandeurs par rapport à la rigidité du film de ligands se trouvant entre les NPs.

Par la suite, la technique PiFM d'imagerie et de spectroscopie basée sur des forces photoinduites locales a été mise en œuvre. L'AFM utilisé pour cette technique a été couplé à une source lumineuse extérieure : un laser accordable en longueur d'onde. Cette association a permis de faire de la spectroscopie optique dans le domaine du visible sur des zones nanométriques. La technique se base sur des interactions dipolaires entre la pointe et l'échantillon. Les dipôles à l'origine de cette interaction sont créés dans la surface par absorption de la lumière et ensuite générés dans la pointe par un effet image. L'interaction est ainsi attractive, ce qui se traduit par un décalage vers des fréquences plus basses de la résonance d'oscillation de la pointe. Afin de détecter ce décalage traduisant l'absorption dans l'échantillon, le faisceau laser est modulé en intensité à une fréquence proche du premier mode de résonance du levier. Un pic d'une certaine amplitude a été observé à la fréquence de modulation. Un moyen adéquat pour enregistrer le signal PiFM est de mesurer la hauteur de ce pic d'amplitude, ce qui peut se faire pour chaque pixel de l'image topographique.

La technique a permis d'effectuer aussi une imagerie spectroscopique à des longueurs d'onde choisies. Ceci a été utilisé à la fois pour révéler des hétérogénéités spatiales et spectrales à une échelle nanométrique et pour obtenir des spectres optiques dans le domaine du visible avec une résolution latérale suffisamment fine pour réaliser des spectres à l'échelle des NPs uniques. Le développement initial de la technique a été démontré sur des feuillets bidimensionnels de  $MoS_2$  et de  $WS_2$ . Ces échantillons ont l'avantage d'être facilement identifiables sur une surface et de présenter une forte absorption dans le domaine du visible.

L'imagerie PiFM se fait par un balayage ligne par ligne en deux temps, avec un premier passage pour l'image topographique et un deuxième à une certaine distance pointe-échantillon pour le signal

PiFM. Nous avons aussi cherché à explorer l'impact des différents paramètres sur le signal PiFM. Il a été démontré que des distances assez faibles, inférieures à 20-30 nm semblent plus adaptées pour la détection d'un signal avec une amplitude suffisante. Un signal PiFM à des distances plus grandes a été observé sur des feuillets de dichalcogénides de métaux de transition (TMDs). Ces signaux à grande distance se sont révélés difficilement mesurables dans le cas des réseaux de NPs. Une interprétation possible de cette différence est que dans le cas des feuillets de TMDs, des forces électrostatiques sont modulées par la lumière plus que sur les réseaux de NPs. Le caractère semiconducteur des TMDs pourrait en être la cause. Cette question reste ouverte et constitue une perspective intéressante pour des futures études spectroscopiques.

Dans ce contexte, plusieurs séries de mesures électrostatiques ont cependant été effectuées à l'aide de la microscopie à force électrostatiques (EFM). Ces mesures électrostatiques ont été réalisées pour la plupart en variant la distance entre la pointe et l'échantillon afin d'évaluer la dépendance spatiale. Le signal enregistré était la différence de phase du levier, avec ou sans interaction. Ces mesures ont été faites avec une tension appliquée entre la pointe et l'échantillon. Elles ont permis de distinguer les couches de NPs, mais la résolution n'était pas suffisante pour observer les NPs individuellement ou leur organisation spatiale. Les interactions électrostatiques étant fortement délocalisées et à longue portée, l'interaction pointe-surface a été observée au delà de l'apex de la pointe, sur le levier et la partie pyramidale de la pointe. Ce phénomène, conjointement avec les substrats diélectriques, ainsi que le caractère très dispersif des interactions électrostatiques s'est révélé être un facteur important empêchant l'observation des NPs au sein des couches avec la microscopie à force électrostatique.

En revanche, l'imagerie PiFM a été trouvée posséder une résolution suffisante pour permettre une localisation précise des NPs au sein de couches. Elle a permis de faire des spectres dans le domaine du visible à l'échelle de la NP unique. La comparaison avec des spectres UV-Vis en champ lointain a montré que la spectroscopie PiFM permet surtout de détecter les transitions intrabandes se produisant dans ces échantillons à base de NPs d'or, ce qui était attendu vu le caractère dipolaire des oscillations plasmoniques.

La résolution nanométrique obtenue avec la spectroscopie PiFM laisse prévoir des perspectives intéressantes pour la technique. Des spectres d'absorption à cette échelle devraient permettre l'identification individuelles de NPs suivant les matériaux qui les composent, comme par exemple des réseaux

binaires de NPs d'Au et d'Ag ou bien l'étude d'autres paramètres comme l'impact de l'orientation de la polarisation de la lumière sur la forme des spectres d'absorption. Etant donné que les domaines monocristallins au sein des réseaux de NPs dépassent difficilement quelques centaines de nanomètres, ce type d'études locales peut jouer un rôle important dans la compréhension de la relation entre l'organisation structurelle et les propriétés optiques. Dans ce contexte, le choix des ligands organiques agissant sur l'organisation à l'échelle nanométrique reste une approche très intéressante. D'une manière générale on peut conclure que l'AFM reste un outil performant et unique pour des caractérisations locales reliées aux propriétés structurales et optiques.







# Publications

Tumkur, T. U., **Hurier, M. A.**, Pichois, M. D., Vomir, M., Donnio, B., Gallani, J. L., and Rastei, M. V. (2019). *Photoinduced Atomic Force Spectroscopy and Imaging of Two-Dimensional Materials*. *Physical Review Applied*, 11(4), 044066. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.044066>

**Hurier, M. A.**, Wierez-Kien, M., Mzayek, C., Donnio, B., Gallani, J. L., and Rastei, M. V. (2019). *Nonlinear Phase Imaging of Gold Nanoparticles Embedded in Organic Thin Films*. *Langmuir*, 35(52), 16970-16977. <https://doi-org/10.1021/acs.langmuir.9b02369>

A. Barsella, **M.A. Hurier**, M.D. Pichois, M. Vomir, H. Hasan, L. Mager, B. Donnio, J. L. Gallani, and M. V. Rastei, (2020), *Photonic Excitation of a Micromechanical Cantilever in Electrostatic Fields*. *Physical Review Letters*, 125(25), 254301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.254301>

Pichois, M. D., **Hurier, M. A.**, Vomir, M., Barsella, A., Donnio, B., Gallani, J. L., and Rastei, M. V. (2021). *Photothermal Plasmonic Actuation of Micromechanical Cantilever Beams*. *Physical Review Applied*, 15(3), 034020. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.15.034020>

# Participation en conférences

## Poster

Congrès Général de la Société Française de Physique, Juillet 2017, Saclay, France *Imagerie AFM non-linéaire en détection de phase : application à des nanoparticules inorganiques enterrées dans des ligands organiques*. **M. Hurier**, B. Donnio, J. L. Gallani, M. V. Rastei

SPMonSPM, Août 2018, Leuven, Belgique *Non-linear AFM imagery with phase contrast : application at inorganic nanoparticles buried in organic ligand*. **M. Hurier**, M. V. Rastei, B. Donnio & J. L. Gallani

## Présentation orale

Matériaux 2018, Novembre 2018, Strasbourg, France *Non-linear AFM phase imaging of inorganic nanoparticles buried in organic thin films*. **M. A. Hurier**, B. Donnio, J. L. Gallani, M. V. Rastei

# Bibliographie

- [1] Andrew A. Houck, Jeffrey B. Brock, and Isaac L. Chuang. Experimental Observations of a Left-Handed Material That Obeys Snell's Law. *Physical Review Letters*, 90(13) :137401, April 2003.
- [2] Wenshan Cai and Vladimir Shalaev. *Optical Metamaterials*. Springer New York, New York, NY, 2010.
- [3] Xingchen Ye, Chenhui Zhu, Peter Ercius, Shilpa N. Raja, Bo He, Matthew R. Jones, Matthew R. Hauwiller, Yi Liu, Ting Xu, and A. Paul Alivisatos. Structural diversity in binary superlattices self-assembled from polymer-grafted nanocrystals. *Nature Communications*, 6(1) :10052, December 2015.
- [4] Michael B. Ross, Chad A. Mirkin, and George C. Schatz. Optical Properties of One-, Two-, and Three-Dimensional Arrays of Plasmonic Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(2) :816–830, January 2016.
- [5] B. Donnio, J. L. Gallani, and M. V. Rastei. Characterization of Magnetism in Gold Nanoparticles. In Challa S.S.R. Kumar, editor, *Magnetic Characterization Techniques for Nanomaterials*, pages 191–207. Springer, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [6] Alexis T. Bell. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. *Science*, 299(5613) :1688–1691, March 2003. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Special Viewpoints.
- [7] Michael A. Boles and Dmitri V. Talapin. Many-Body Effects in Nanocrystal Superlattices : Departure from Sphere Packing Explains Stability of Binary Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 137(13) :4494–4502, April 2015.

- [8] Ludivine Malassis, Davit Jishkariani, Christopher B. Murray, and Bertrand Donnio. Dendronization-induced phase-transfer, stabilization and self-assembly of large colloidal Au nanoparticles. *Nanoscale*, 8(27) :13192–13198, 2016.
- [9] Benjamin T. Diroll, Davit Jishkariani, Matteo Cargnello, Christopher B. Murray, and Bertrand Donnio. Polycatenar Ligand Control of the Synthesis and Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 138(33) :10508–10515, August 2016.
- [10] TamilSelvi Selvam, Anatolie Gavriluta, Benjamin T. Diroll, Emilie Voirin, Corinne Bouillet, Mircea V. Rastei, Jean-Louis Gallani, and Bertrand Donnio. Structural diversity and allotropy in self-assembled binary superlattices of sub-10 nm au and ag nanoparticles coated by polycatenar molecules.
- [11] Zhangting Wu and Zhenhua Ni. Spectroscopic investigation of defects in two-dimensional materials. *Nanophotonics*, 6(6) :1219–1237, March 2017. Publisher : De Gruyter Section : Nanophotonics.
- [12] Wei Bao, Nicholas J. Borys, Changhyun Ko, Joonki Suh, Wen Fan, Andrew Thron, Yingjie Zhang, Alexander Buyanin, Jie Zhang, Stefano Cabrini, Paul D. Ashby, Alexander Weber-Bargioni, Sefaattin Tongay, Shaul Aloni, D. Frank Ogletree, Junqiao Wu, Miquel B. Salmeron, and P. James Schuck. Visualizing nanoscale excitonic relaxation properties of disordered edges and grain boundaries in monolayer molybdenum disulfide. *Nature Communications*, 6(1) :7993, November 2015.
- [13] Yongjun Lee, Seki Park, Hyun Kim, Gang Hee Han, Young Hee Lee, and Jeongyong Kim. Characterization of the structural defects in CVD-grown monolayered MoS<sub>2</sub> using near-field photoluminescence imaging. *Nanoscale*, 7(28) :11909–11914, 2015.
- [14] Kyoung-Duck Park, Omar Khatib, Vasily Kravtsov, Genevieve Clark, Xiaodong Xu, and Markus B. Raschke. Hybrid Tip-Enhanced Nanospectroscopy and Nanoimaging of Monolayer WSe<sub>2</sub> with Local Strain Control. *Nano Letters*, 16(4) :2621–2627, April 2016.
- [15] Junji Nozaki, Shohei Mori, Yasumitsu Miyata, Yutaka Maniwa, and Kazuhiro Yanagi. Local optical absorption spectra of MoS<sub>2</sub> monolayers obtained using scanning near-field optical microscopy measurements. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(3) :038003, February 2016. Publisher : IOP Publishing.

- [16] Andres Castellanos-Gomez, Jorge Quereda, Herko P van der Meulen, Nicolas Agraït, and Gabino Rubio-Bollinger. Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single- and few-layer MoS<sub>2</sub> by hyperspectral imaging. *Nanotechnology*, 27(11) :115705, March 2016.
- [17] Krishna P. Dhakal, Dinh Loc Duong, Jubok Lee, Honggi Nam, Minsu Kim, Min Kan, Young Hee Lee, and Jeongyong Kim. Confocal absorption spectral imaging of MoS<sub>2</sub> : optical transitions depending on the atomic thickness of intrinsic and chemically doped MoS<sub>2</sub>. *Nanoscale*, 6(21) :13028–13035, 2014.
- [18] Patricia A Maurice. Applications of atomic-force microscopy in environmental colloid and surface chemistry. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 107 :57–75, February 1996.
- [19] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 72(20) :2613, May 1998. Publisher : American Institute of Physics AIP.
- [20] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, March 1986.
- [21] U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers : Theory and experiment. *Review of Scientific Instruments*, 67(9) :3281–3293, September 1996. Publisher : American Institute of Physics.
- [22] Ph. Leclère, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, J. M. Yu, Ph. Dubois, and R. Jérôme. Microdomain Morphology Analysis of Block Copolymers by Atomic Force Microscopy with Phase Detection Imaging. *Langmuir*, 12(18) :4317–4320, January 1996.
- [23] Junghoon Jahng, Jordan Brocious, Dmitry A. Fishman, Fei Huang, Xiaowei Li, Venkata Ananth Tamma, H. Kumar Wickramasinghe, and Eric Olaf Potma. Gradient and scattering forces in photoinduced force microscopy. *Physical Review B*, 90(15) :155417, October 2014.
- [24] Fei Huang, Venkata Ananth Tamma, Zahra Mardy, Jonathan Burdett, and H. Kumar Wickramasinghe. Imaging Nanoscale Electromagnetic Near-Field Distributions Using Optical Forces. *Scientific Reports*, 5(1) :10610, September 2015.
- [25] Derek Nowak, William Morrison, H. Kumar Wickramasinghe, Junghoon Jahng, Eric Potma, Lei Wan, Ricardo Ruiz, Thomas R. Albrecht, Kristin Schmidt, Jane Frommer, Daniel P. Sanders, and

- Sung Park. Nanoscale chemical imaging by photoinduced force microscopy. *Science Advances*, 2(3) :e1501571, March 2016.
- [26] Yi Huang, David Legrand, Rémi Vincent, Ekoué Athos Dogbe Foli, Derek Nowak, Gilles Lerondel, Renaud Bachelot, Thierry Taliercio, Franziska Barho, Laurent Cerutti, Fernando Gonzalez-Posada, Beng Kang Tay, and Aurelien Bruyant. Spectroscopic Nanoimaging of All-Semiconductor Plasmonic Gratings Using Photoinduced Force and Scattering Type Nanoscopy. *ACS Photonics*, 5(11) :4352–4359, November 2018.
- [27] Thejaswi U. Tumkur, Xiao Yang, Benjamin Cerjan, Naomi J. Halas, Peter Nordlander, and Isabell Thomann. Photoinduced Force Mapping of Plasmonic Nanostructures. *Nano Letters*, 16(12) :7942–7949, December 2016.
- [28] Thejaswi Tumkur, Xiao Yang, Chao Zhang, Jian Yang, Yue Zhang, Gururaj V. Naik, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Wavelength-Dependent Optical Force Imaging of Bimetallic Al–Au Heterodimers. *Nano Letters*, 18(3) :2040–2046, March 2018.
- [29] Junghoon Jahng, Dmitry A. Fishman, Sung Park, Derek B. Nowak, Will A. Morrison, H. Kumar Wickramasinghe, and Eric O. Potma. Linear and Nonlinear Optical Spectroscopy at the Nanoscale with Photoinduced Force Microscopy. *Accounts of Chemical Research*, 48(10) :2671–2679, October 2015.
- [30] R L Jacobs. The electronic structure of the noble metals I. The energy bands. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 1(5) :1296–1306, October 1968.
- [31] H Eckardt, L Fritsche, and J Noffke. Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 14(1) :97–112, January 1984.
- [32] V. P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E. V. Chulkov, I. G. de Gurtubay, and P. M. Echenique. Corrected local-density approximation band structures, linear-response dielectric functions, and quasiparticle lifetimes in noble metals. *Physical Review B*, 64(19) :195122, October 2001.
- [33] Audrey Moores and Frédéric Goettmann. The plasmon band in noble metal nanoparticles : an introduction to theory and applications. *New Journal of Chemistry*, 30(8) :1121, 2006.
- [34] M. Guerrisi, R. Rosei, and P. Winsemius. Splitting of the interband absorption edge in Au. *Physical Review B*, 12(2) :557–563, July 1975.



- [35] P. Winsemius, M. Guerrisi, and R. Rosei. Splitting of the interband absorption edge in Au : Temperature dependence. *Physical Review B*, 12(10) :4570–4572, November 1975.
- [36] N. Egede Christensen and B. O. Seraphin. Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold. *Physical Review B*, 4(10) :3321–3344, November 1971.
- [37] T. Rangel, D. Kecik, P. E. Trevisanutto, G.-M. Rignanese, H. Van Swygenhoven, and V. Olevano. Band structure of gold from many-body perturbation theory. *Physical Review B*, 86(12) :125125, September 2012.
- [38] Audrius Alkauskas, Simon D. Schneider, Cécile Hébert, Stephan Sagmeister, and Claudia Draxl. Dynamic structure factors of Cu, Ag, and Au : Comparative study from first principles. *Physical Review B*, 88(19) :195124, November 2013.
- [39] L. Uba, S. Uba, and V. N. Antonov. Magneto-optical Kerr spectroscopy of noble metals. *Physical Review B*, 96(23) :235132, December 2017.
- [40] Cristian Cretu and Elma van der Lingen. Coloured gold alloys. *Gold Bulletin*, 32(4) :115–126, December 1999.
- [41] R. E. Camley and D. L. Mills. Collective excitations of semi-infinite superlattice structures : Surface plasmons, bulk plasmons, and the electron-energy-loss spectrum. *Physical Review B*, 29(4) :1695–1706, February 1984.
- [42] S. Grésillon, L. Aigouy, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev. Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films. *Physical Review Letters*, 82(22) :4520–4523, May 1999.
- [43] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3) :668–677, January 2003.
- [44] Michael R. Beversluis, Alexandre Bouhelier, and Lukas Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B*, 68(11) :115433, September 2003.

- [45] O. Kovalenko, M. Vomir, B. Donnio, J. L. Gallani, and M. V. Rastei. Chiro-magneto-optics of Au and Ag Nanoparticulate Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(39) :21722–21729, October 2020. Publisher : American Chemical Society.
- [46] Olivier Pluchery, Hynd Remita, and Delphine Schaming. Demonstrative experiments about gold nanoparticles and nanofilms : an introduction to nanoscience. *Gold Bulletin*, 46(4) :319–327, December 2013.
- [47] M. O. Stetsenko, S. P. Rudenko, L. S. Maksimenko, B. K. Serdega, O. Pluchery, and S. V. Snegir. Optical Properties of Gold Nanoparticle Assemblies on a Glass Surface. *Nanoscale Research Letters*, 12(1) :348, December 2017.
- [48] C. Humbert, O. Pluchery, E. Lacaze, A. Tadjeddine, and B. Busson. A multiscale description of molecular adsorption on gold nanoparticles by nonlinear optical spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(1) :280–289, 2012.
- [49] Yu Liu, Sylvie Begin-Colin, Benoît P. Pichon, Cedric Leuvrey, Dris Ihiawakrim, Mircea Rastei, Guy Schmerber, Mircea Vomir, and Jean Yves Bigot. Two dimensional dipolar coupling in monolayers of silver and gold nanoparticles on a dielectric substrate. *Nanoscale*, 6(20) :12080–12088, 2014.
- [50] B. Cappella and G. Dietler. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, 34(1-3) :1–104, January 1999.
- [51] A Engel. Atomic force microscopy : a powerful tool to observe biomolecules at work. *Trends in Cell Biology*, 9(2) :77–80, February 1999.
- [52] R. Brandsch, G. Bar, and M.-H. Whangbo. On the Factors Affecting the Contrast of Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, 13(24) :6349–6353, November 1997.
- [53] J. Mertz, O. Marti, and J. Mlynek. Regulation of a microcantilever response by force feedback. *Applied Physics Letters*, 62(19) :2344, June 1998. Publisher : American Institute of Physics AIP.
- [54] Franz J Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75(3) :35, 2003.
- [55] A. V. Pinon, M. Wiercz-Kien, A. D. Craciun, N. Beyer, J. L. Gallani, and M. V. Rastei. Thermal effects on van der Waals adhesive forces. *Physical Review B*, 93(3) :035424, January 2016.

- [56] M Wiercz-Kien, A D Craciun, A V Pinon, S Le Roux, J L Gallani, and M V Rastei. Interface bonding in silicon oxide nanocontacts : interaction potentials and force measurements. *Nanotechnology*, 29(15) :155704, April 2018.
- [57] R. Giles, J. P. Cleveland, S. Manne, P. K. Hansma, B. Drake, P. Maivald, C. Boles, J. Gurley, and V. Elings. Noncontact force microscopy in liquids. *Applied Physics Letters*, 63(5) :617, June 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [58] Constant A. J. Putman, Kees O. Van der Werf, Bart G. De Grooth, Niek F. Van Hulst, and Jan Greve. Tapping mode atomic force microscopy in liquid. *Applied Physics Letters*, 64(18) :2454, June 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [59] S. Belaidi, P. Girard, and G. Leveque. Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy : Modelization and comparison with analytic expressions. *Journal of Applied Physics*, 81(3) :1023–1030, February 1997.
- [60] M. V. Rastei, R. Meckenstock, and J. P. Bucher. Nanoscale hysteresis loop of individual Co dots by field-dependent magnetic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 87(22) :222505, November 2005.
- [61] L Kronik. Surface photovoltage phenomena : theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports*, 37(1-5) :1–206, December 1999.
- [62] D. Ramos, J. Tamayo, J. Mertens, and M. Calleja. Photothermal excitation of microcantilevers in liquids. *Journal of Applied Physics*, 99(12) :124904, June 2006.
- [63] Alexandre Dazzi and Craig B. Prater. AFM-IR : Technology and Applications in Nanoscale Infrared Spectroscopy and Chemical Imaging. *Chemical Reviews*, 117(7) :5146–5173, April 2017.
- [64] Alexandre Dazzi, Craig B. Prater, Qichi Hu, D. Bruce Chase, John F. Rabolt, and Curtis Marcott. AFM-IR : Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization. *Applied Spectroscopy*, 66(12) :1365–1384, December 2012.
- [65] Duncan M Price, Michael Reading, Azzedine Hammiche, and Hubert M Pollock. Micro-thermal analysis : scanning thermal microscopy and localised thermal analysis. *International Journal of Pharmaceutics*, 192(1) :85–96, December 1999.

- [66] Michael Reading, Duncan M. Price, David B. Grandy, Roger M. Smith, Laurent Bozec, Michael Conroy, Azzedine Hammiche, and Hubert M. Pollock. Micro-thermal analysis of polymers : current capabilities and future prospects. *Macromolecular Symposia*, 167(1) :45–62, 2001. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1521-3900%28200103%29167%3A1%3C45%3A%3AAID-MASY45%3E3.0.CO%3B2-N>.
- [67] Dmitry Kurouski, Alexandre Dazzi, Renato Zenobi, and Andrea Centrone. Infrared and Raman chemical imaging and spectroscopy at the nanoscale. *Chemical Society Reviews*, 49(11) :3315–3347, 2020.
- [68] Batirtze Prats-Mateu and Notburga Gierlinger. Tip in–light on : Advantages, challenges, and applications of combining AFM and Raman microscopy on biological samples. *Microscopy Research and Technique*, 80(1) :30–40, 2017. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jemt.22744>.
- [69] Mohsen Rajaei, Mohammad Ali Almajhadi, Jinwei Zeng, and H. Kumar Wickramasinghe. Near-field nanoprobng using Si tip–Au nanoparticle photoinduced force microscopy with 120 :1 signal-to-noise ratio, sub-6-nm resolution. *Optics Express*, 26(20) :26365, October 2018.
- [70] Junghoon Jahng, Faezeh Tork Ladani, Ryan Muhammad Khan, and Eric Olaf Potma. Photo-induced force for spectroscopic imaging at the nanoscale. 9764 :97641J, March 2016.
- [71] Xiaoze Liu, Tal Galfsky, Zheng Sun, Fengnian Xia, Erh-chen Lin, Yi-Hsien Lee, Stéphane Kéna-Cohen, and Vinod M. Menon. Strong light–matter coupling in two-dimensional atomic crystals. *Nature Photonics*, 9(1) :30–34, January 2015. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [72] Yu Ye, Zi Jing Wong, Xingjie Ni, Hanyu Zhu, Xianhui Chen, Yuan Wang, and Xiang Zhang. Monolayer excitonic laser. *Nature Photonics*, 9(11) :733–737, November 2015. Number : 11 Publisher : Nature Publishing Group.
- [73] R Garcia. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47(6-8) :197–301, September 2002.
- [74] H J Butt and M Jaschke. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 6(1) :1–7, January 1995.

- [75] Justin Legleiter. The effect of drive frequency and set point amplitude on tapping forces in atomic force microscopy : simulation and experiment. *Nanotechnology*, 20(24) :245703, June 2009.
- [76] Marion A. Hurier, Maxime Wieriez-Kien, Cecilia Mzayek, Bertrand Donnio, Jean-Louis Gallani, and Mircea V. Rastei. Nonlinear Phase Imaging of Gold Nanoparticles Embedded in Organic Thin Films. *Langmuir*, 35(52) :16970–16977, December 2019.
- [77] Michael Krieg, Gotthold Fläschner, David Alsteens, Benjamin M. Gaub, Wouter H. Roos, Gijs J. L. Wuite, Hermann E. Gaub, Christoph Gerber, Yves F. Dufrêne, and Daniel J. Müller. Atomic force microscopy-based mechanobiology. *Nature Reviews Physics*, 1(1) :41–57, January 2019. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [78] Shahed Behzadi, Vahid Serpooshan, Wei Tao, Majd A. Hamaly, Mahmoud Y. Alkawareek, Erik C. Dreaden, Dennis Brown, Alaaldin M. Alkilany, Omid C. Farokhzad, and Morteza Mahmoudi. Cellular uptake of nanoparticles : journey inside the cell. *Chemical Society Reviews*, 46(14) :4218–4244, 2017.
- [79] Hairen Tan, Rudi Santbergen, Arno H. M. Smets, and Miro Zeman. Plasmonic Light Trapping in Thin-film Silicon Solar Cells with Improved Self-Assembled Silver Nanoparticles. *Nano Letters*, 12(8) :4070–4076, August 2012.
- [80] Muriel K. Corbierre, Neil S. Cameron, Mark Sutton, Khalid Laaziri, and R. Bruce Lennox. Gold Nanoparticle/Polymer Nanocomposites : Dispersion of Nanoparticles as a Function of Capping Agent Molecular Weight and Grafting Density. *Langmuir*, 21(13) :6063–6072, June 2005.
- [81] Oleg Kolosov and Kazushi Yamanaka. Nonlinear Detection of Ultrasonic Vibrations in an Atomic Force Microscope. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(Part 2, No. 8A) :L1095–L1098, August 1993.
- [82] Livia Angeloni, Melania Reggente, Daniele Passeri, Marco Natali, and Marco Rossi. Identification of nanoparticles and nanosystems in biological matrices with scanning probe microscopy. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 10(6) :e1521, 2018. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wnan.1521>.

- [83] Maarten H. van Es, Abbas Mohtashami, Rutger M.T. Thijssen, Daniele Piras, Paul L.M.J. van Neer, and Hamed Sadeghian. Mapping buried nanostructures using subsurface ultrasonic resonance force microscopy. *Ultramicroscopy*, 184 :209–216, January 2018.
- [84] M T Cuberes, H E Assender, G A D Briggs, and O V Kolosov. Heterodyne force microscopy of PMMA/rubber nanocomposites : nanomapping of viscoelastic response at ultrasonic frequencies. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33(19) :2347–2355, October 2000.
- [85] G. J. Verbiest, D. J. van der Zalm, T. H. Oosterkamp, and M. J. Rost. A subsurface add-on for standard atomic force microscopes. *Review of Scientific Instruments*, 86(3) :033704, March 2015.
- [86] G.J. Verbiest and M.J. Rost. Beating beats mixing in heterodyne detection schemes. *Nature Communications*, 6(1) :6444, May 2015.
- [87] G.J. Verbiest, T.H. Oosterkamp, and M.J. Rost. Cantilever dynamics in heterodyne force microscopy. *Ultramicroscopy*, 135 :113–120, December 2013.
- [88] G J Verbiest, T H Oosterkamp, and M J Rost. Subsurface contrast due to friction in heterodyne force microscopy. *Nanotechnology*, 28(8) :085704, February 2017.
- [89] Ricardo Garcia and Elena T. Herruzo. The emergence of multifrequency force microscopy. *Nature Nanotechnology*, 7(4) :217–226, April 2012.
- [90] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2) :668, June 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [91] Javier Tamayo and Ricardo Garcia. Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy. *Applied Physics Letters*, 71(16) :2394, August 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [92] Nicolas F Martinez and Ricardo Garcia. Measuring phase shifts and energy dissipation with amplitude modulation atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 17(7) :S167–S172, April 2006.
- [93] Per M. Claesson, Illia Dobryden, Gen Li, Yunjuan He, Hui Huang, Per-Anders Thorén, and David B. Haviland. From force curves to surface nanomechanical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(35) :23642–23657, 2017.

- [94] H. Huang, I. Dobryden, P.-A. Thorén, L. Ejenstam, J. Pan, M.L. Fielden, D.B. Haviland, and P.M. Claesson. Local surface mechanical properties of PDMS-silica nanocomposite probed with Intermodulation AFM. *Composites Science and Technology*, 150 :111–119, September 2017.
- [95] Daniel Platz, Daniel Forchheimer, Erik A. Tholén, and David B. Haviland. Interaction imaging with amplitude-dependence force spectroscopy. *Nature Communications*, 4(1) :1360, June 2013.
- [96] Alan A. Farrell, Takeshi Fukuma, Takayuki Uchihashi, Euan R. Kay, Giovanni Bottari, David A. Leigh, Hirofumi Yamada, and Suzanne P. Jarvis. Conservative and dissipative force imaging of switchable rotaxanes with frequency-modulation atomic force microscopy. *Physical Review B*, 72(12) :125430, September 2005.
- [97] R. Garcia, C. J. Gomez, N. F. Martinez, S. Patil, C. Dietz, and R. Magerle. Identification of Nanoscale Dissipation Processes by Dynamic Atomic Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 97(1) :016103, July 2006.
- [98] Yasuhiro Sugawara, Naritaka Kobayashi, Masayo Kawakami, Yan Jun Li, Yoshitaka Naitoh, and Masami Kageshima. Elimination of instabilities in phase shift curves in phase-modulation atomic force microscopy in constant-amplitude mode. *Applied Physics Letters*, 90(19) :194104, May 2007.
- [99] Alvaro San Paulo and Ricardo Garcia. Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy. *Physical Review B*, 64(19) :193411, October 2001.
- [100] Andre Schirmeisen, Boris Anczykowski, and Harald Fuchs. Dynamic Modes of Atomic Force Microscopy. In Bharat Bhushan, editor, *Nanotribology and Nanomechanics : An Introduction*, pages 235–277. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [101] Ricardo Garcia and Alvaro San Paulo. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. page 7, 1999.
- [102] L. Nony, R. Boisgard, and J. P. Aimé. Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip–cantilever system in the tapping mode. *The Journal of Chemical Physics*, 111(4) :1615–1627, July 1999.

- [103] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10) :4723, June 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [104] P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. A. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, C. B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley, and V. Elings. Tapping mode atomic force microscopy in liquids. *Applied Physics Letters*, 64(13) :1738, June 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [105] Dalia G. Yablon, Anil Gannepalli, Roger Proksch, Jason Killgore, Donna C. Hurley, Jean Grabowski, and Andy H. Tsou. Quantitative Viscoelastic Mapping of Polyolefin Blends with Contact Resonance Atomic Force Microscopy. *Macromolecules*, 45(10) :4363–4370, May 2012.
- [106] Per-Anders Thorén, Riccardo Borgani, Daniel Forchheimer, Illia Dobryden, Per M. Claesson, Hailu G. Kassa, Philippe Leclère, Yifan Wang, Heinrich M. Jaeger, and David B. Haviland. Modeling and Measuring Viscoelasticity with Dynamic Atomic Force Microscopy. *Physical Review Applied*, 10(2) :024017, August 2018.
- [107] J. P. Killgore, D. G. Yablon, A. H. Tsou, A. Gannepalli, P. A. Yuya, J. A. Turner, R. Proksch, and D. C. Hurley. Viscoelastic Property Mapping with Contact Resonance Force Microscopy. *Langmuir*, 27(23) :13983–13987, December 2011.
- [108] David B. Haviland, Cornelius Anthony van Eysden, Daniel Forchheimer, Daniel Platz, Hailu G. Kassa, and Philippe Leclère. Probing viscoelastic response of soft material surfaces at the nanoscale. *Soft Matter*, 12(2) :619–624, 2016.
- [109] Sheng Peng, Youngmin Lee, Chao Wang, Hongfeng Yin, Sheng Dai, and Shouheng Sun. A facile synthesis of monodisperse Au nanoparticles and their catalysis of CO oxidation. *Nano Research*, 1(3) :229–234, September 2008.
- [110] Robert W. Style, Callen Hyland, Rostislav Boltyanskiy, John S. Wettlaufer, and Eric R. Dufresne. Surface tension and contact with soft elastic solids. *Nature Communications*, 4(1) :2728, December 2013.
- [111] Hans-Jürgen Butt, Jonathan T. Pham, and Michael Kappl. Forces between a stiff and a soft surface. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 27 :82–90, February 2017.



- [112] Atsushi Yao, Kei Kobayashi, Shunta Nosaka, Kuniko Kimura, and Hirofumi Yamada. Visualization of Au Nanoparticles Buried in a Polymer Matrix by Scanning Thermal Noise Microscopy. *Scientific Reports*, 7(1) :42718, May 2017.
- [113] Scanned-Probe Microscopes. *Scientific American*.
- [114] Dakang Ma, Joseph L. Garrett, and Jeremy N. Munday. Quantitative measurement of radiation pressure on a microcantilever in ambient environment. *Applied Physics Letters*, 106(9) :091107, March 2015.
- [115] Brian T O’Callahan, Jun Yan, Fabian Menges, Eric A Muller, and Markus B Raschke. Photoinduced Tip–Sample Forces for Chemical Nanoimaging and Spectroscopy. *Nano Lett.*, page 7, 2018.
- [116] Bernhard Knoll and Fritz Keilmann. Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy. *Optics Communications*, 182(4-6) :321–328, August 2000.
- [117] Joanna M. Atkin, Paul M. Sass, Paul E. Teichen, Joel D. Eaves, and Markus B. Raschke. Nanoscale Probing of Dynamics in Local Molecular Environments. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(22) :4616–4621, November 2015.
- [118] K S Novoselov, D Jiang, F Schedin, T J Booth, V V Khotkevich, S V Morozov, and A K Geim. Two-dimensional atomic crystals. page 3.
- [119] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, and Michael S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11) :699–712, November 2012.
- [120] Kin Fai Mak and Jie Shan. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, 10(4) :216–226, April 2016.
- [121] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically Thin MoS<sub>2</sub> : A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13) :136805, September 2010.
- [122] Yilei Li, Alexey Chernikov, Xian Zhang, Albert Rigosi, Heather M. Hill, Arend M. van der Zande, Daniel A. Chenet, En-Min Shih, James Hone, and Tony F. Heinz. Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides : MoS<sub>2</sub> , MoS<sub>2</sub> , WS<sub>2</sub> , and WS<sub>2</sub> . *Physical Review B*, 90(20) :205422, November 2014.

- [123] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters*, 10(4) :1271–1275, April 2010.
- [124] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler, and C. Schüller. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 99(10) :102109, September 2011.
- [125] Maurizia Palummo, Marco Bernardi, and Jeffrey C. Grossman. Exciton Radiative Lifetimes in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nano Letters*, 15(5) :2794–2800, May 2015.
- [126] Tawinan Cheiwchanchamnangij and Walter R. L. Lambrecht. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 85(20) :205302, May 2012.
- [127] Shaojun Wang, Songlin Li, Thibault Chervy, Atef Shalabney, Stefano Azzini, Emanuele Orgiu, James A. Hutchison, Cyriaque Genet, Paolo Samorì, and Thomas W. Ebbesen. Coherent Coupling of WS<sub>2</sub> Monolayers with Metallic Photonic Nanostructures at Room Temperature. *Nano Letters*, 16(7) :4368–4374, July 2016.
- [128] Alexey Chernikov, Timothy C. Berkelbach, Heather M. Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Ozgur Burak Aslan, David R. Reichman, Mark S. Hybertsen, and Tony F. Heinz. Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 113(7) :076802, August 2014.
- [129] A T Hanbicki. Measurement of high exciton binding energy in the monolayer transition-metal dichalcogenides WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, page 5, 2015.
- [130] Qipeng Lu, Yifu Yu, Qinglang Ma, Bo Chen, and Hua Zhang. 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. *Advanced Materials*, 28(10) :1917–1933, 2016. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201503270>.
- [131] Wenchao Peng, Yang Li, Fengbao Zhang, Guoliang Zhang, and Xiaobin Fan. Roles of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides as Cocatalysts in Photocatalytic Hydrogen Evolution and Environmental Remediation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(16) :4611–4626, April 2017.

- [132] Hongjun Liu, Hao Zheng, Fang Yang, Lu Jiao, Jinglei Chen, Wingkin Ho, Chunlei Gao, Jinfeng Jia, and Maohai Xie. Line and Point Defects in MoSe<sub>2</sub> Bilayer Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. *ACS Nano*, 9(6) :6619–6625, June 2015.
- [133] Péter Vancso, Gabor Zsolt Magda, Janos Peto, Ji-Young Noh, Yong-Sung Kim, Chanyong Hwang, Laszlo P. Biro, and Levente Tapaszto. The intrinsic defect structure of exfoliated MoS<sub>2</sub> single layers revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *Scientific Reports*, 6(1) :29726, September 2016.
- [134] Huang Wen Hao, A. M. Baro, and J. J. Saenz. Electrostatic and contact forces in force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 9(2) :1323–1328, March 1991. Publisher : American Institute of Physics.
- [135] O. Auciello, A. Gruverman, H. Tokumoto, S.A. Prakash, S. Aggarwal, and R. Ramesh. Nanoscale Scanning Force Imaging of Polarization Phenomena in Ferroelectric Thin Films. *MRS Bulletin*, 23(1) :33–42, January 1998.
- [136] G Gramse, I Casuso, J Toset, L Fumagalli, and G Gomila. Quantitative dielectric constant measurement of thin films by DC electrostatic force microscopy. *Nanotechnology*, 20(39) :395702, September 2009.
- [137] F. Saurenbach and B.D. Terris. Electrostatic writing and imaging using a force microscope. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 28(1) :256–260, January 1992. Conference Name : IEEE Transactions on Industry Applications.
- [138] S.-D. Tzeng, K.-J. Lin, J.-C. Hu, L.-J. Chen, and S. Gwo. Templated Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles Controlled by Electrostatic Nanopatterning on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Electret. *Advanced Materials*, 18(9) :1147–1151, 2006. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200501542>.
- [139] Masayuki Abe, Yasuhiro Sugawara, Kazuyoshi Sawada, Yoshitake Andoh, and Seizo Morita. Optical Near-Field Imaging Using the Kelvin Probe Technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(Part 2, No. 9A/B) :L1074–L1077, September 1998.
- [140] S. Saraf, R. Shikler, J. Yang, and Y. Rosenwaks. Microscopic surface photovoltage spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 80(14) :2586–2588, April 2002.

- [141] Marco Salerno and Silvia Dante. Scanning Kelvin Probe Microscopy : Challenges and Perspectives towards Increased Application on Biomaterials and Biological Samples. *Materials*, 11(6) :951, June 2018. Number : 6 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- [142] Eriko Mikamo-Satoh, Fumihiko Yamada, Akihiko Takagi, Takuya Matsumoto, and Tomoji Kawai. Electrostatic force microscopy : imaging DNA and protein polarizations one by one. *Nanotechnology*, 20(14) :145102, April 2009.
- [143] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer. The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science*, 325(5944) :1110–1114, August 2009.
- [144] C H Lei, A Das, M Elliott, and J E Macdonald. Quantitative electrostatic force microscopy-phase measurements. *Nanotechnology*, 15(5) :627–634, May 2004.
- [145] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25) :2921, June 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [146] Ulrich Zerweck, Christian Loppacher, Tobias Otto, Stefan Grafström, and Lukas M. Eng. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 71(12) :125424, March 2005.
- [147] H. O. Jacobs, P. Leuchtmann, O. J. Homan, and A. Stemmer. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 84(3) :1168, July 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [148] Th Glatzel, S Sadewasser, and M.Ch Lux-Steiner. Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy. *Applied Surface Science*, 210(1-2) :84–89, March 2003.
- [149] S Sadewasser, Th Glatzel, R Shikler, Y Rosenwaks, and M Ch Lux-Steiner. Resolution of Kelvin probe force microscopy in ultrahigh vacuum : comparison of experiment and simulation. *Applied Surface Science*, page 5, 2003.
- [150] Marc Fuhrmann, Alexander Krivcov, Anna Musyanovych, Ronald Thoelen, and Hildegard Möbius. The Role of Nanoparticles on Topographic Cross-Talk in Electric Force Microscopy and Magnetic Force Microscopy. *physica status solidi (a)*, 217(13) :1900828, 2020. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.201900828>.

- [151] Simin Peng, Qibin Zeng, Xiao Yang, Jun Hu, Xiaohui Qiu, and Jinliang He. Local Dielectric Property Detection of the Interface between Nanoparticle and Polymer in Nanocomposite Dielectrics. *Scientific Reports*, 6(1) :38978, December 2016.
- [152] G Gomila, D Esteban-Ferrer, and L Fumagalli. Quantification of the dielectric constant of single non-spherical nanoparticles from polarization forces : eccentricity effects. *Nanotechnology*, 24(50) :505713, December 2013.
- [153] Akihiko Takagi, Fumihiko Yamada, Takuya Matsumoto, and Tomoji Kawai. Electrostatic force spectroscopy on insulating surfaces : the effect of capacitive interaction. *Nanotechnology*, 20(36) :365501, September 2009.
- [154] Won-Hwa Park, Sung-Gyu Park, Mijeong Kang, Moon Seop Hyun, Namhyun Choi, Dong-Ho Kim, and Jaebum Choo. Direct visualization of a surface-enhanced Raman spectroscopy nano-gap via electrostatic force microscopy : Dependence on charge transfer from the underlying surface nano-gap distance. *Applied Surface Science*, 479 :874–878, June 2019.
- [155] Yu Chai, Jaffar Hasnain, Kushaan Bahl, Matthew Wong, Dong Li, Phillip Geissler, Paul Y. Kim, Yufeng Jiang, Peiyang Gu, Siqi Li, Dangyuan Lei, Brett A. Helms, Thomas P. Russell, and Paul D. Ashby. Direct observation of nanoparticle-surfactant assembly and jamming at the water-oil interface. *Science Advances*, 6(48) :eabb8675, November 2020.
- [156] Laida Cano, Angela Evelyn Di Mauro, Marinella Striccoli, M. Lucia Curri, and Agnieszka Tercjak. Optical and Conductive Properties of As-Synthesized Organic-Capped TiO<sub>2</sub> Nanorods Highly Dispersible in Polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate) Diblock Copolymer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(14) :11805–11814, July 2014.
- [157] JungYup Yang, JooHyung Kim, JunSeok Lee, SeungKi Min, HyunJung Kim, Kang L. Wang, and JinPyo Hong. Electrostatic force microscopy measurements of charge trapping behavior of Au nanoparticles embedded in metal–insulator–semiconductor structure. *Ultramicroscopy*, 108(10) :1215–1219, September 2008.
- [158] L. Fumagalli, G. Gramse, D. Esteban-Ferrer, M. A. Edwards, and G. Gomila. Quantifying the dielectric constant of thick insulators using electrostatic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 96(18) :183107, May 2010.

- [159] C. Riedel, R. Arinero, Ph. Tordjeman, M. Ramonda, G. Lévêque, G. A. Schwartz, D. G. de Oteyza, A. Alegría, and J. Colmenero. Dielectric properties of thin insulating layers measured by Electrostatic Force Microscopy. *The European Physical Journal Applied Physics*, 50(1) :10501, April 2010.
- [160] Laura Fumagalli, Giorgio Ferrari, Marco Sampietro, and Gabriel Gomila. Dielectric-constant measurement of thin insulating films at low frequency by nanoscale capacitance microscopy. *Applied Physics Letters*, 91(24) :243110, December 2007.
- [161] J. M. R. Weaver and David W. Abraham. High resolution atomic force microscopy potentiometry. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 9(3) :1559, June 1998. Publisher : American Vacuum SocietyAVS.
- [162] Wilhelm Melitz, Jian Shen, Andrew C. Kummel, and Sangyeob Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 66(1) :1–27, January 2011.
- [163] J. Lü, E. Delamarche, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Kelvin Probe Force Microscopy on Surfaces : Investigation of the Surface Potential of Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir*, 15(23) :8184–8188, November 1999.
- [164] Albert K. Henning, Todd Hochwitz, James Slinkman, James Never, Steven Hoffmann, Phil Kaszuba, and Charles Daghlian. Two-dimensional surface dopant profiling in silicon using scanning Kelvin probe microscopy. *Journal of Applied Physics*, 77(5) :1888, June 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [165] Todd Hochwitz, Albert K. Henning, Chris Levey, Charles Daghlian, and James Slinkman. Capacitive effects on quantitative dopant profiling with scanned electrostatic force microscopes. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(1) :457, June 1998. Publisher : American Vacuum SocietyAVS.
- [166] Laurent Nony, Adam S. Foster, Franck Bocquet, and Christian Loppacher. Understanding the Atomic-Scale Contrast in Kelvin Probe Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 103(3) :036802, July 2009.

- [167] Julia L. Neff and Philipp Rahe. Insights into Kelvin probe force microscopy data of insulator-supported molecules. *Physical Review B*, 91(8) :085424, February 2015.
- [168] Daichi Takane, Seigo Souma, Takafumi Sato, Takashi Takahashi, Kouji Segawa, and Yoichi Ando. Work function of bulk-insulating topological insulator  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ . *Applied Physics Letters*, 109(9) :091601, August 2016. Publisher : AIP Publishing LLCAIP Publishing.
- [169] Masamichi Fujihira. KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY OF MOLECULAR SURFACES. *Annual Review of Materials Science*, 29(1) :353–380, August 1999.
- [170] V. Palermo, M. Palma, and P. Samorì. Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy. *Advanced Materials*, 18(2) :145–164, 2006. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200501394>.
- [171] Dominik Ziegler and Andreas Stemmer. Force gradient sensitive detection in lift-mode Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology*, 22(7) :075501, February 2011.
- [172] Zong-Min Ma, Ji Mu, Jun Tang, Hui Xue, Huan Zhang, Chen Xue, Jun Liu, and Yan Li. Artifacts in KPFM in FM, AM and heterodyne AM modes. *Key Engineering Materials*, 609-610 :1362–1368, April 2014.
- [173] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, and J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *The European Physical Journal B*, 2(1) :5–10, April 1998.
- [174] G Gramse, G Gomila, and L Fumagalli. Quantifying the dielectric constant of thick insulators by electrostatic force microscopy : effects of the microscopic parts of the probe. *Nanotechnology*, 23(20) :205703, May 2012.
- [175] N. Umeda, S. Ishizaki, and H. Uwai. Scanning attractive force microscope using photothermal vibration. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 9(2) :1318, June 1998. Publisher : American Vacuum SocietyAVS.
- [176] Glenn C. Ratcliff, Dorothy A. Erie, and Richard Superfine. Photothermal modulation for oscillating mode atomic force microscopy in solution. *Applied Physics Letters*, 72(15) :1911, June 1998. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.

- [177] Hayato Yamashita, Noriyuki Kodera, Atsushi Miyagi, Takayuki Uchihashi, Daisuke Yamamoto, and Toshio Ando. Tip-sample distance control using photothermal actuation of a small cantilever for high-speed atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 78(8) :083702, August 2007. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [178] Qian Li, Stephen Jesse, Alexander Tselev, Liam Collins, Pu Yu, Ivan Kravchenko, Sergei V. Kalinin, and Nina Balke. Probing Local Bias-Induced Transitions Using Photothermal Excitation Contact Resonance Atomic Force Microscopy and Voltage Spectroscopy, January 2015. Archive Location : world Publisher : American Chemical Society.
- [179] Wolfram H. P. Pernice, Mo Li, and Hong X. Tang. Photothermal actuation in nanomechanical waveguide devices. *Journal of Applied Physics*, 105(1) :014508, January 2009. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [180] Stefan W. Stahl, Elias M. Puchner, and Hermann E. Gaub. Photothermal cantilever actuation for fast single-molecule force spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 80(7) :073702, July 2009. Publisher : American Institute of PhysicsAIP.
- [181] R. M. White. Generation of Elastic Waves by Transient Surface Heating. *Journal of Applied Physics*, 34(12) :3559–3567, December 1963. Publisher : American Institute of Physics.
- [182] Andrew C. Tam. Applications of photoacoustic sensing techniques. *Reviews of Modern Physics*, 58(2) :381–431, April 1986. Publisher : American Physical Society.
- [183] E. A. Wachter and T. Thundat. Micromechanical sensors for chemical and physical measurements. *Review of Scientific Instruments*, 66(6) :3662–3667, June 1995. Publisher : American Institute of Physics.
- [184] Seonghwan Kim, Dongkyu Lee, and Thomas Thundat. Photothermal cantilever deflection spectroscopy. page 12, 2014.
- [185] N. Ares, T. Pei, A. Mavalankar, M. Mergenthaler, J. H. Warner, G. A. D. Briggs, and E. A. Laird. Resonant Optomechanics with a Vibrating Carbon Nanotube and a Radio-Frequency Cavity. *Physical Review Letters*, 117(17) :170801, October 2016. Publisher : American Physical Society.



- [186] Constanze Metzger, Ivan Favero, Alexander Ortlieb, and Khaled Karrai. Optical self cooling of a deformable Fabry-Perot cavity in the classical limit. *Physical Review B*, 78(3) :035309, July 2008. Publisher : American Physical Society.
- [187] Constanze Metzger, Max Ludwig, Clemens Neuenhahn, Alexander Ortlieb, Ivan Favero, Khaled Karrai, and Florian Marquardt. Self-Induced Oscillations in an Optomechanical System Driven by Bolometric Backaction. *Physical Review Letters*, 101(13) :133903, September 2008. Publisher : American Physical Society.
- [188] Juan Restrepo, Julien Gabelli, Cristiano Ciutia, and Ivan Favero. Classical and quantum theory of photothermal cavity cooling of a mechanical oscillator | Elsevier Enhanced Reader. *Elsevier*, 12(9–10) :860–870, December 2011.
- [189] Robert A. Barton, Isaac R. Storch, Vivekananda P. Adiga, Reyu Sakakibara, Benjamin R. Cipriany, B. Ilic, Si Ping Wang, Peijie Ong, Paul L. McEuen, Jeevak M. Parpia, and Harold G. Craighead. Photothermal Self-Oscillation and Laser Cooling of Graphene Optomechanical Systems, August 2012. Archive Location : world Publisher : American Chemical Society.
- [190] M Pinard and A Dantan. Quantum limits of photothermal and radiation pressure cooling of a movable mirror. *New Journal of Physics*, 10(9) :095012, September 2008.
- [191] Walter H. Brattain and John Bardeen. Surface properties of germanium. *The Bell System Technical Journal*, 32(1) :1–41, January 1953. Conference Name : The Bell System Technical Journal.
- [192] T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, and C. F. Quate. Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8(4) :3386–3396, July 1990. Publisher : American Vacuum Society.
- [193] H. G. Craighead. Nanoelectromechanical Systems. *Science*, 290(5496) :1532–1535, November 2000. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Review.
- [194] J. T. Lin, P. D. Shuvra, S. McNamara, H. Gong, W. Liao, J. L. Davidson, K. M. Walsh, M. L. Alles, and B. W. Alphenaar. Near-Surface Electronic Contribution to Semiconductor Elasticity. *Physical Review Applied*, 8(3) :034013, September 2017. Publisher : American Physical Society.
- [195] D. Andrew Golter, Thein Oo, Mayra Amezcua, Kevin A. Stewart, and Hailin Wang. Optomechanical Quantum Control of a Nitrogen-Vacancy Center in Diamond. *Physical Review Letters*, 116(14) :143602, April 2016. Publisher : American Physical Society.

- [196] K. Usami, A. Naesby, T. Bagci, B. Melholt Nielsen, J. Liu, S. Stobbe, P. Lodahl, and E. S. Polzik. Optical cavity cooling of mechanical modes of a semiconductor nanomembrane. *Nature Physics*, 8(2) :168–172, February 2012. Bandiera\_abtest : a Cg\_type : Nature Research Journals Number : 2 Primary\_atype : Research Publisher : Nature Publishing Group Subject\_term : Electronics, photonics and device physics ;Nanocavities ;NEMS Subject\_term\_id : electronics-photonics-and-device-physics ;nanocavities ;nems.
- [197] G. M. Sacha and J. J. Saenz. Cantilever effects on electrostatic force gradient microscopy. *Applied Physics Letters*, 85(13) :2610–2612, September 2004.
- [198] Christian Loppacher, Ulrich Zerweck, Sebastian Teich, Elke Beyreuther, Tobias Otto, Stefan Grafström, and Lukas M. Eng. FM demodulated Kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking. *Nanotechnology*, 16(3) :S1–S6, January 2005. Publisher : IOP Publishing.
- [199] M.D. Pichois, M.A. Hurier, M. Vomir, A. Barsella, B. Donnio, J.L. Gallani, and M.V. Rastei. Photothermal Plasmonic Actuation of Micromechanical Cantilever Beams. *Physical Review Applied*, 15(3) :034020, March 2021.
- [200] Sascha Sadewasser and Thilo Glatzel, editors. *Kelvin Probe Force Microscopy : From Single Charge Detection to Device Characterization*. Springer Series in Surface Sciences. Springer International Publishing, 2018.
- [201] Zeno Schumacher, Yoichi Miyahara, Andreas Spielhofer, and Peter Grutter. Measurement of Surface Photovoltage by Atomic Force Microscopy under Pulsed Illumination. *Physical Review Applied*, 5(4) :044018, April 2016.
- [202] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara. Heterodyne technique in photoinduced force microscopy with photothermal effect. *Applied Physics Letters*, 110(12) :123102, March 2017.
- [203] T.U. Tumkur, M.A. Hurier, M.D. Pichois, M. Vomir, B. Donnio, J.L. Gallani, and M.V. Rastei. Photoinduced Atomic Force Spectroscopy and Imaging of Two-Dimensional Materials. *Physical Review Applied*, 11(4) :044066, April 2019.
- [204] A. Barsella, M. A. Hurier, M. D. Pichois, M. Vomir, H. Hasan, L. Mager, B. Donnio, J. L. Gallani, and M. V. Rastei. Photonic Excitation of a Micromechanical Cantilever in Electrosta-

tic Fields. *Physical Review Letters*, 125(25) :254301, December 2020. Publisher : American Physical Society.





