



Microscopies en champ proche pour l'étude des nanomatériaux

Eric Lesniewska

Institut Carnot Bourgogne UMR CNRS 5209 – Département Nanoscience - Dijon



Motivations

- Avons-nous besoin de nouvelles méthodes d'investigations à l'échelle nanométrique ?
- Quelles méthodes existent ?
- Quelles sont leurs limitations ?
- Quelles informations peuvent être obtenues ?
- Quelles sont les évolutions ?



© Equipe OSNC - Département Nanosciences – ICB UMR CNRS 5209

Plasmo-nano-devices



NoE FP6 - coordination OSNC-ICB UMR CNRS 5209

<http://www.plasmonanodevices.org>



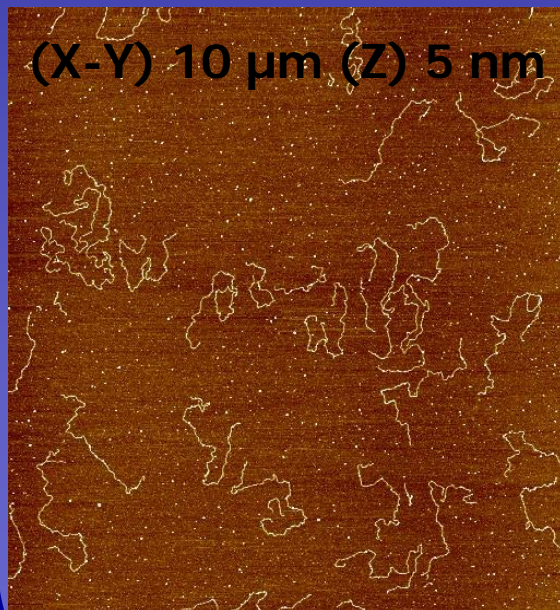
Motivations – Image 3D

Image 3D

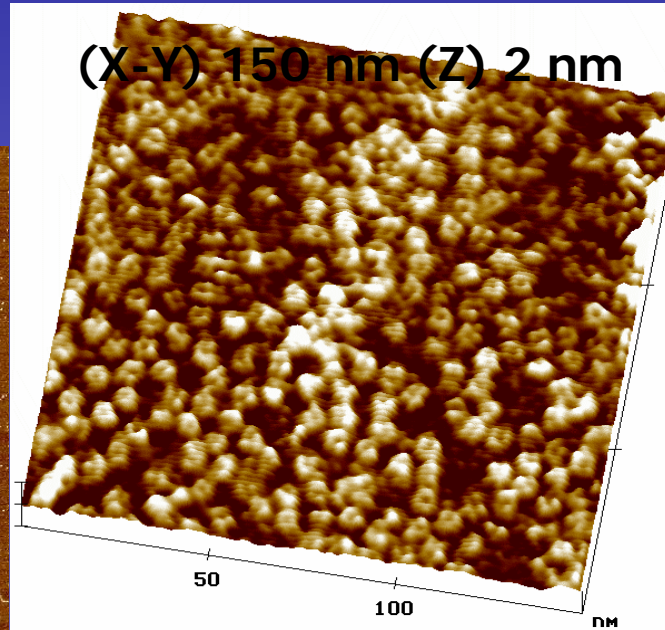
Résolution atomique

Préparation minimale des échantillons

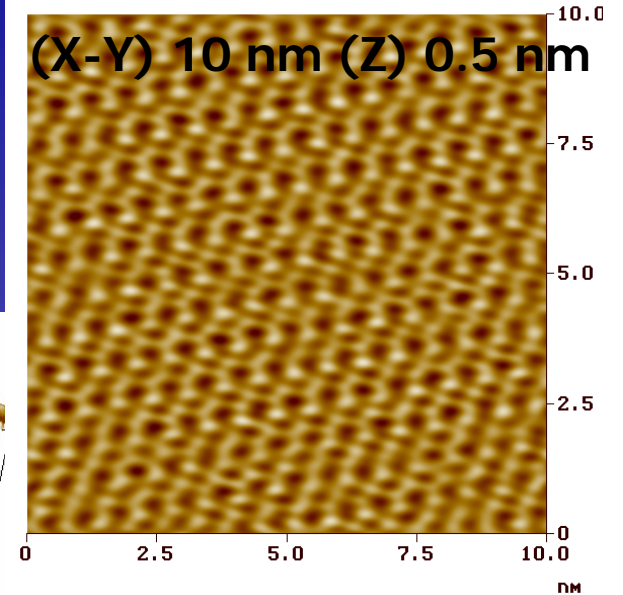
Observation en liquide, à l'air, sous vide



ss-DNA



Sub-units of cholera toxin B

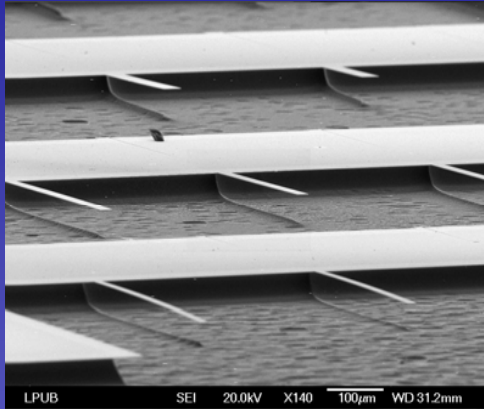


Atomic resolution on
Gypsum {010} face
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

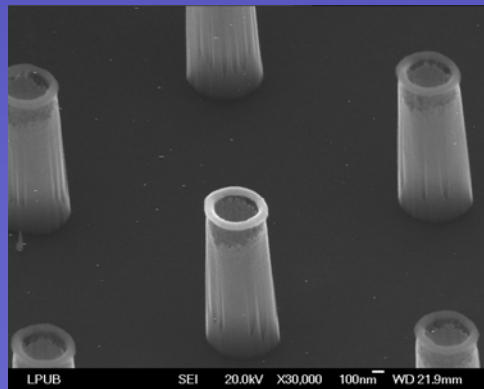


Motivation – Nanotechnologies

- ➔ Bio-capteurs
- ➔ Nano-composants



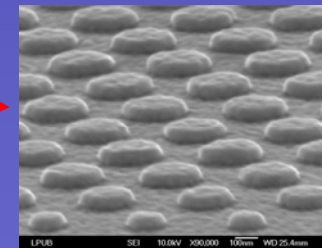
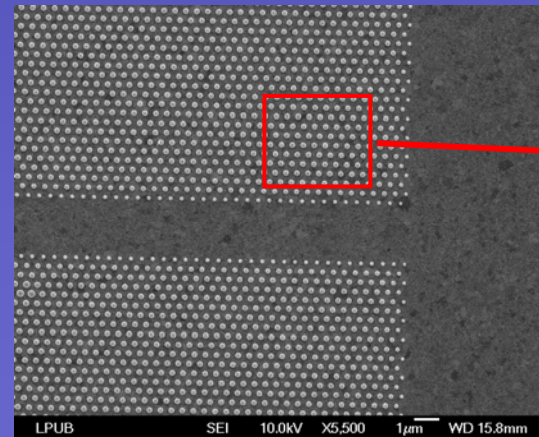
Si₃N₄ cantilever



Silicon pipe

E-beam lithography by Scanning Electron Microscopy

- ➔ e⁻-beam used to write the pattern on a polymer resin (PMMA...) deposited on various substrate
- Different evaporation and ion etching processes
- ➔ Development of the pattern (SiO₂, Au, Ag...) on different substrates such as Si, SiO₂, ITO....



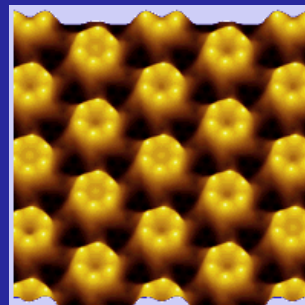


Physico-chimie

Atome



Molécule



Cristal

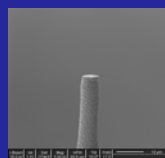
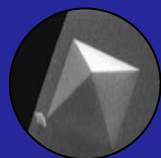
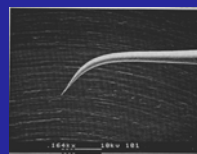


Méthodes

- Microcopies de champ proche



- Nanosondes



Applications

- ◆ Résolution atomique
- ◆ Manipulation atomes/molécules
- ◆ Nanostructuration de substrat pour optique submicronique intégrée
- ◆ Etude des forces à l'origine de la prise des liants hydrauliques
- ◆ Autres nano-objets...



Méthodes d'investigations à l'échelle nanométrique

Etudes morphologiques :

Microscopies optiques

→ Résolution $< \lambda/2 \sim 300 \text{ nm}$

Microscopies électroniques

- Scanning Electron Microscopy (SEM, ESEM)
- Transmission Electron Microscopy (STEM)

} Observation sous vide

Microscopies de champ proche

- Scanning Tunneling Microscopy (STM)
- Near-field Scanning Optical Microscopy (NSOM)
- Scanning Probe Microscopy (SPM)



Microscopie à effet tunnel

- Application d'une tension de quelques volts entre la pointe et la surface.
- Courant électrique établi dès lors que la pointe est à quelques nm de la surface !

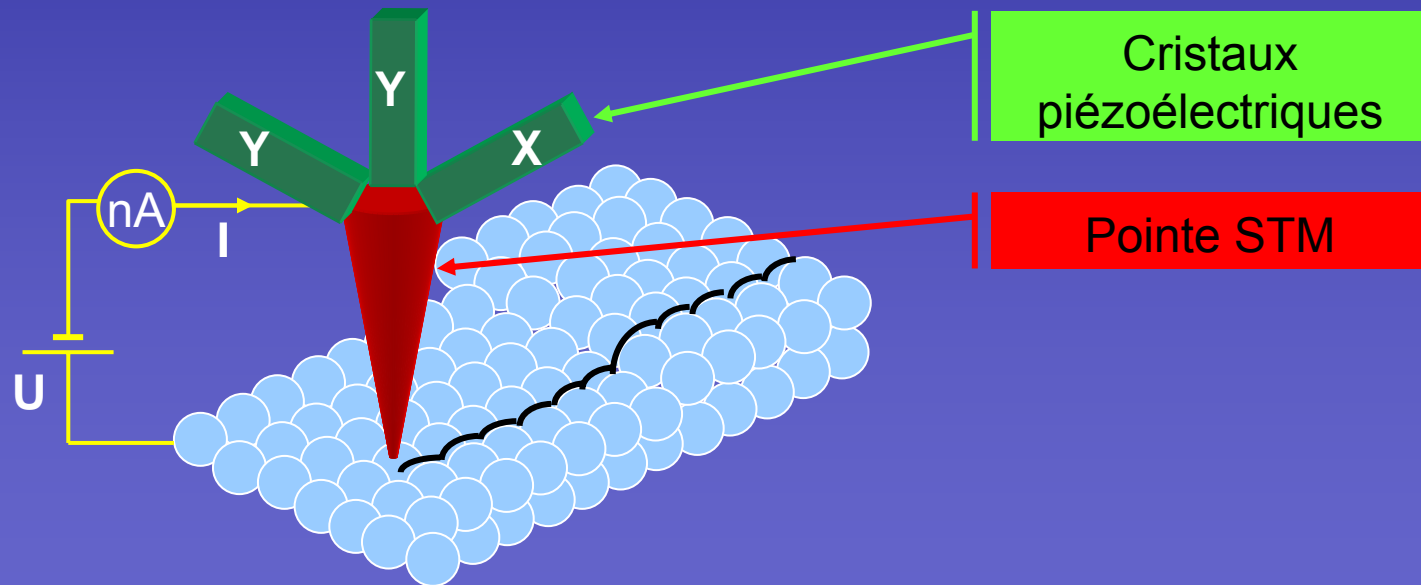
Effet tunnel quantique.

Dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe/surface

Clef de la haute résolution :

Rugosité de 0.1 nm → augmentation du courant tunnel d'un facteur 10.

- Distance pointe/surface ajustée avec une grande précision.

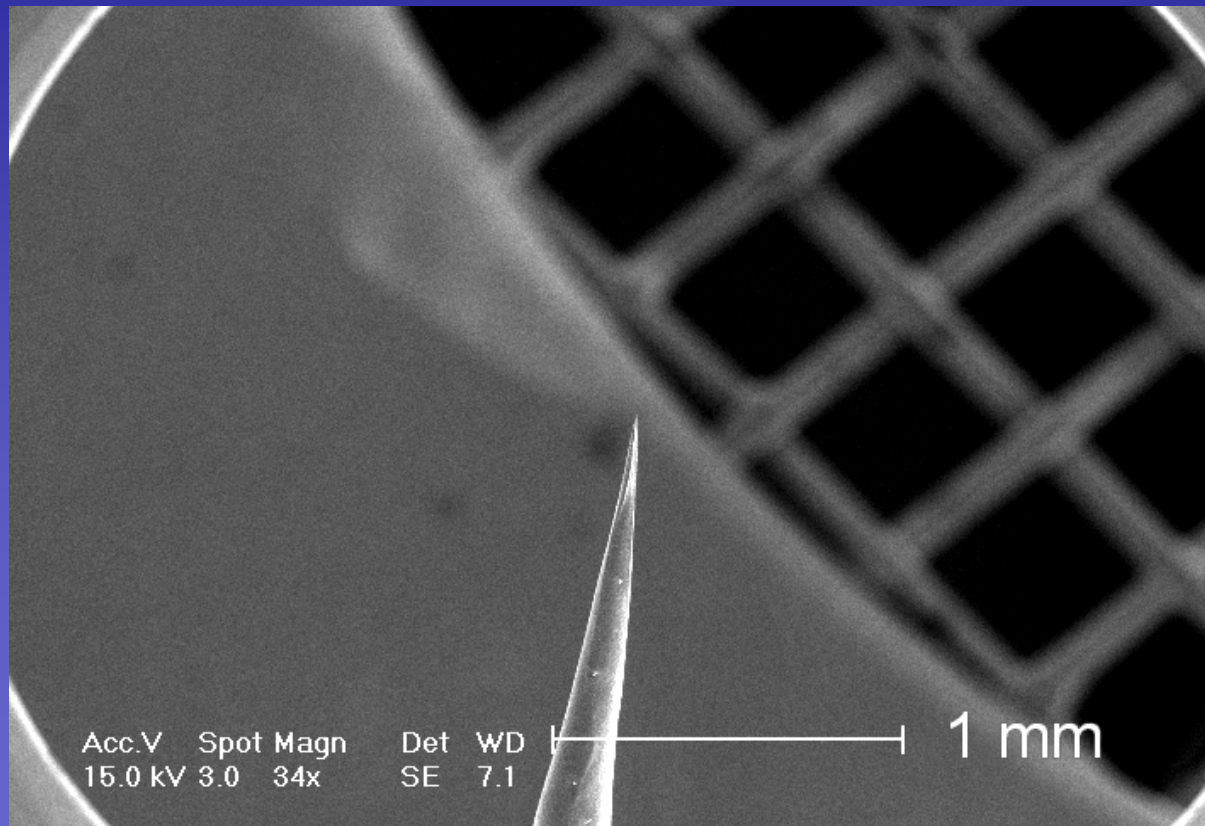


$$I \propto \rho(r, E_F) \cdot e^{-2 \cdot \kappa \cdot z}$$



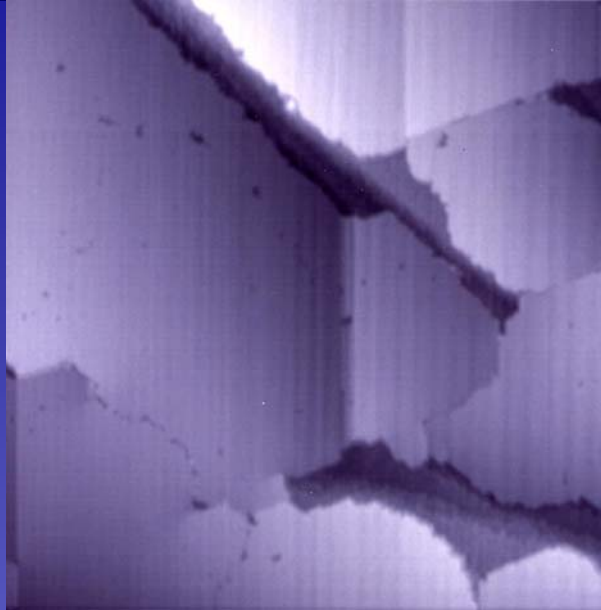
Pointe STM

Zoom par microscopie électronique

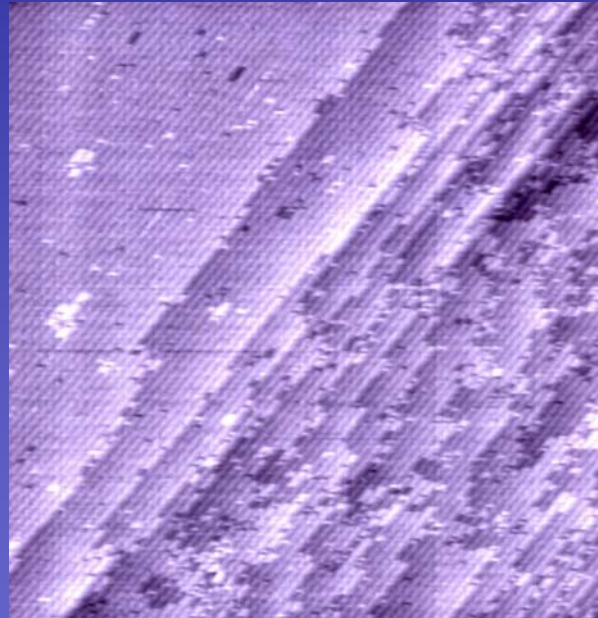




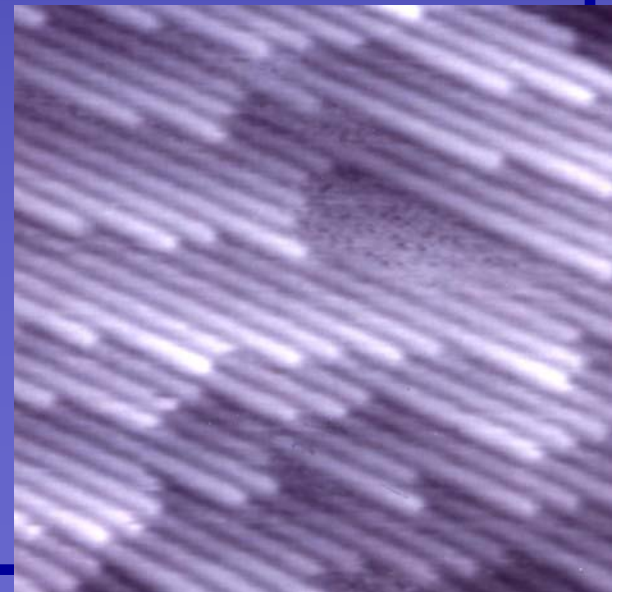
Application - Résolution atomique



Terrasses Ag



Terrasses Au



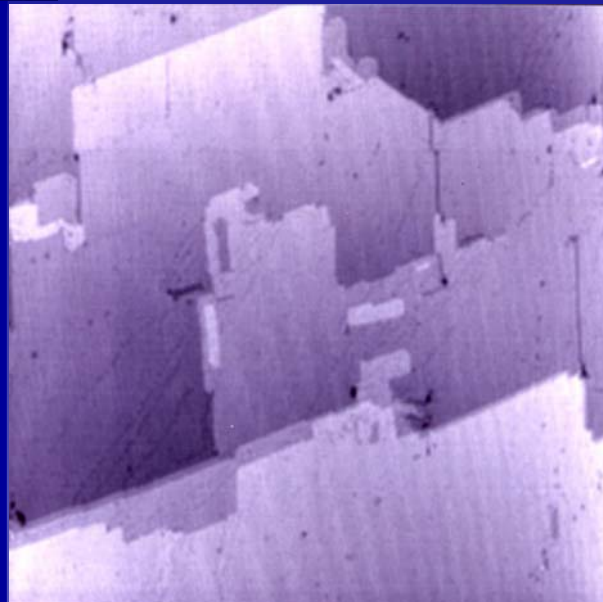
UHV STM



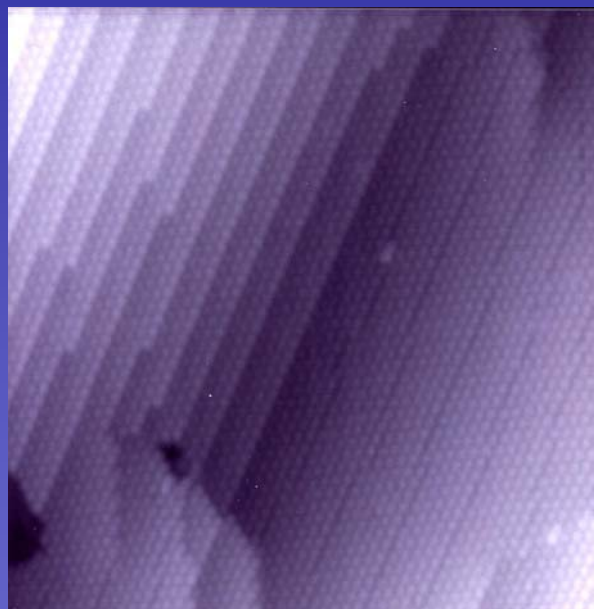
Fullerènes C60 sur substrat Ag

Molécules de carbone :
Fullerènes (C60)

Fullerènes sur terrasses atomiques Ag



UHV STM



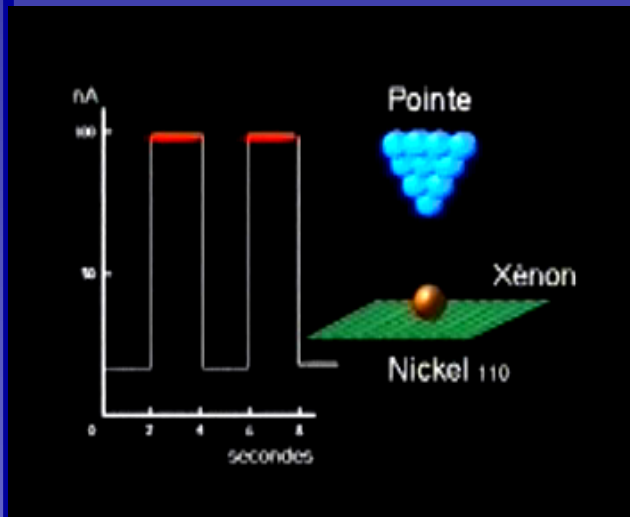


Application - Manipulation d'atomes par STM

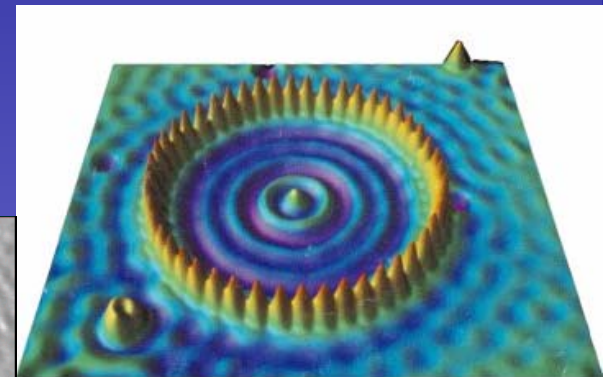
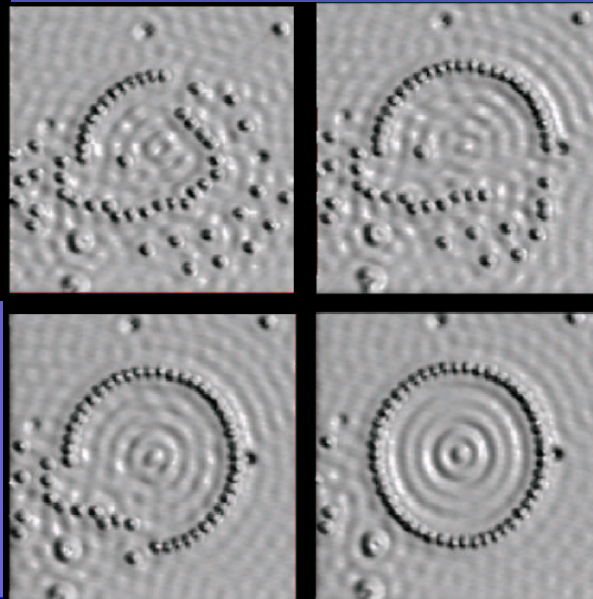
Principe

Modélisation du déplacement d'une molécule par la pointe STM

Corail quantique : constitué de 48 atomes de Fer, reposant sur une surface de cuivre. Structure de **143 nm de diamètre**, servant à confiner des ondes électroniques ($\Theta=5K$).

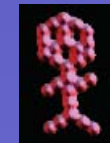


D. Eigler, Nature 344, 524 (1990)
IBM Almaden, USA



Co/Pt(111)

Fe/Cu(111)



5 nm

W. Ho, Science 286, 1719 (1999)



Manipulation d'atomes - Motivation

Manipulation de nano-objets individuels

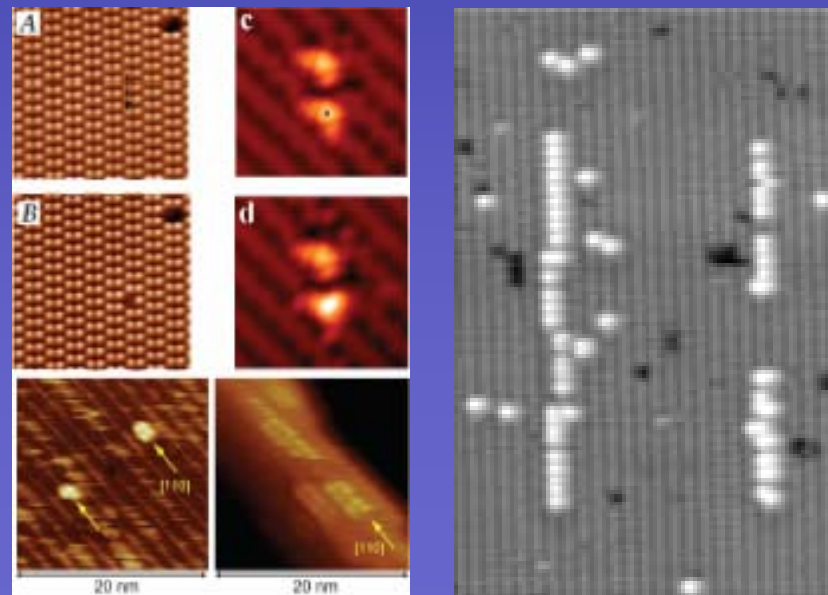
- Atomes
- Molécules organiques
- Nano-objets

Nanomachines moléculaires

- Contrôle de fonctions
 - Mouvement
 - Luminescence
- Excitations électroniques

Méthodes de manipulation :

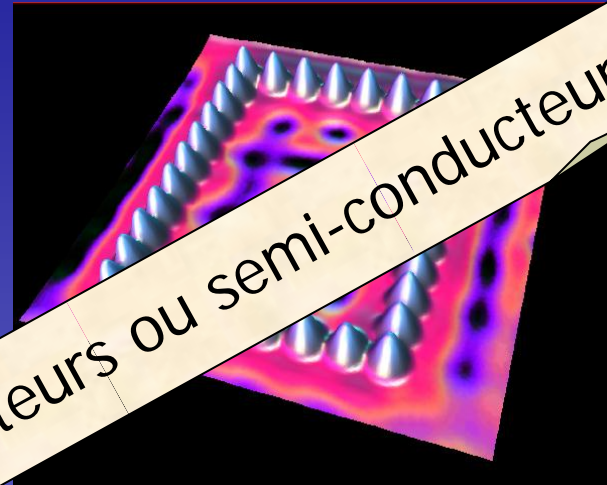
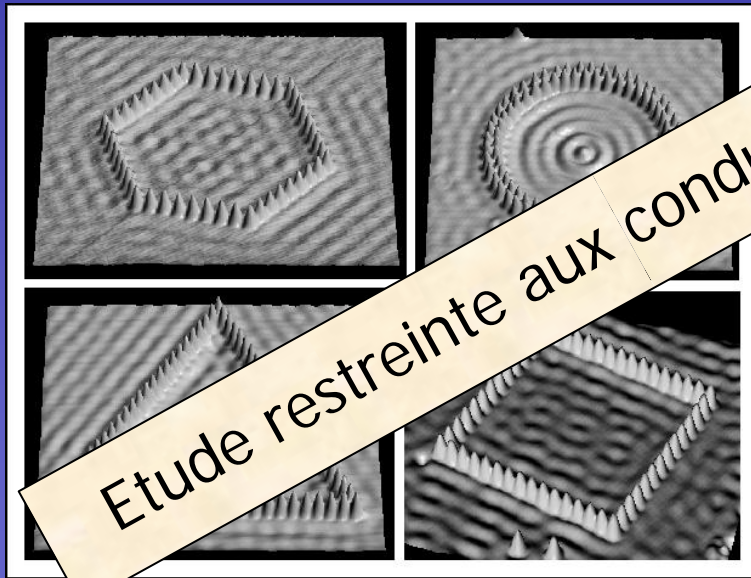
- Contact direct
- Glissement et poussée
- Evaporation par champ électrique
- Excitation électronique





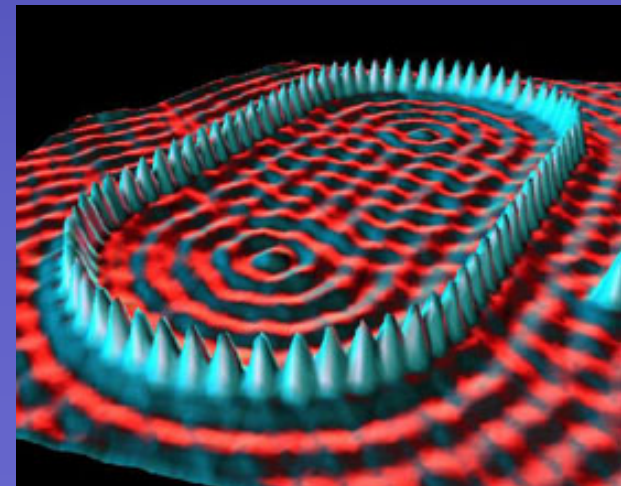
Limitation

Différents **coraux quantiques**, confinés à l'aide des pointes STM.



Etude restreinte aux conducteurs ou semi-conducteurs

W. Ho, Science 286, 1719 (1999)



Domaine des Nanotechnologies



Méthodes d'investigations à l'échelle nanométrique

Etudes morphologiques :

Microscopies optiques

⇒ Résolution $< \lambda/2 \sim 300 \text{ nm}$

Microscopies électroniques

- Scanning Electron Microscopy (SEM, ESEM)
- Transmission Electron Microscopy (STEM)

} Observation sous vide

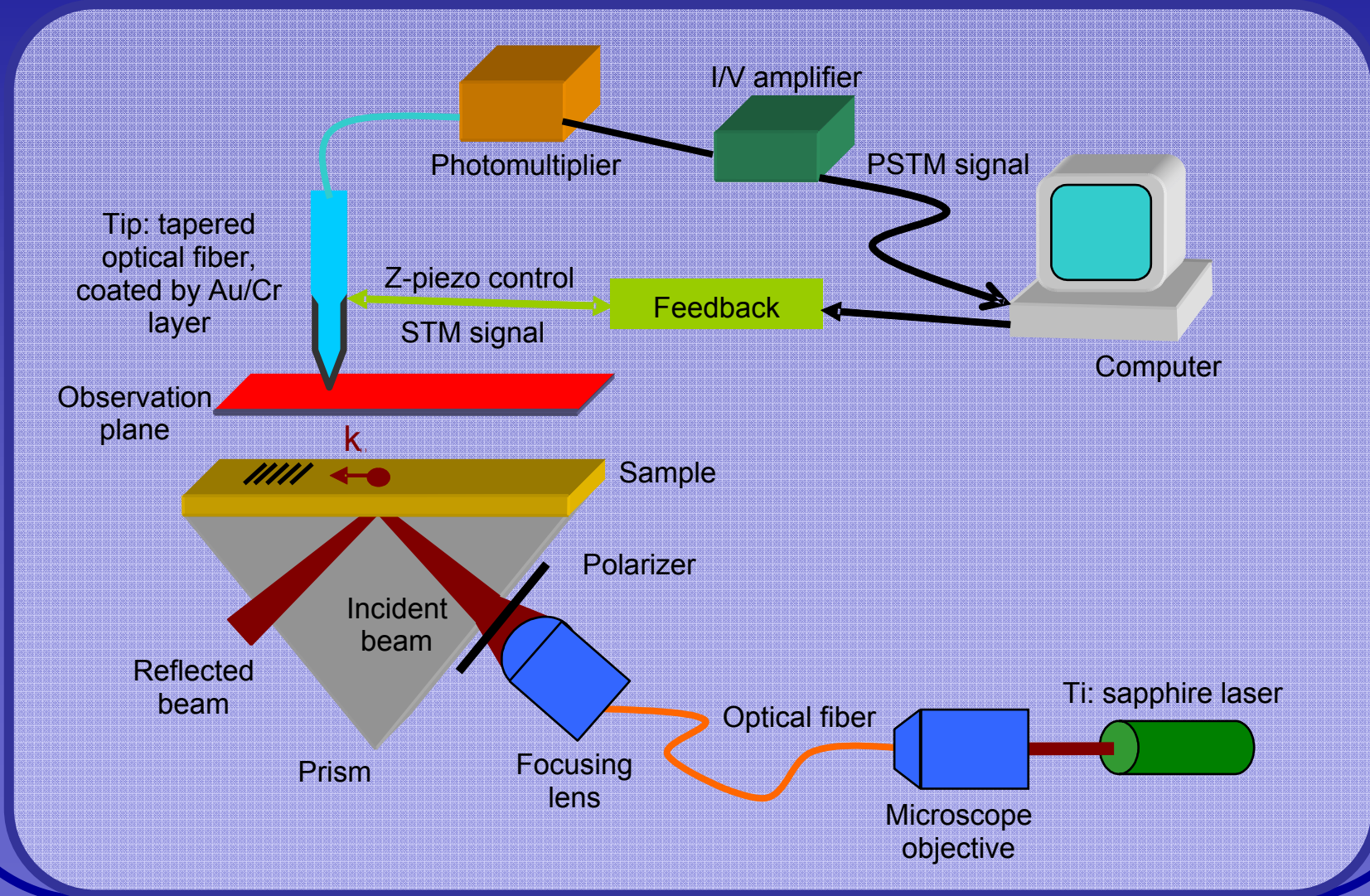
Microscopies de champ proche

- Scanning Tunneling Microscopy (STM) ⇒ Echantillon semi-conducteur
- Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM)
- Scanning Probe Microscopy (SPM)



Scanning-near field microscopy

Photon Scanning Tunneling Microscopy (PSTM)

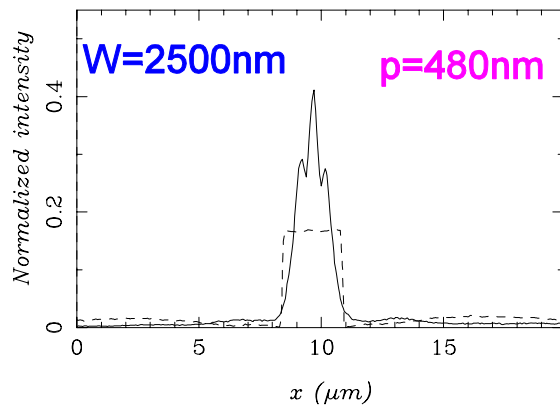
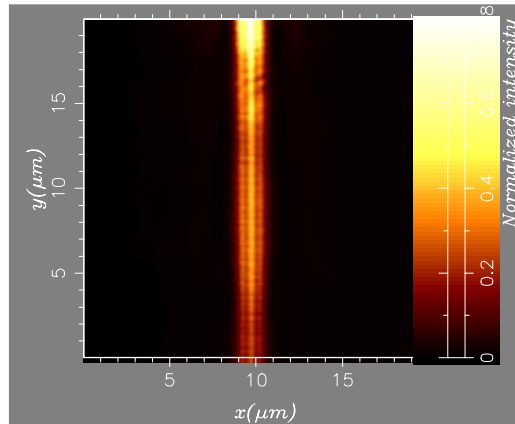
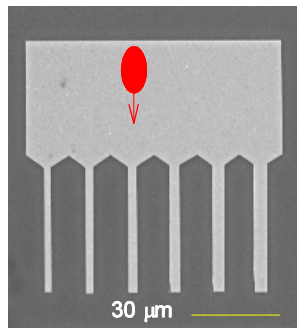




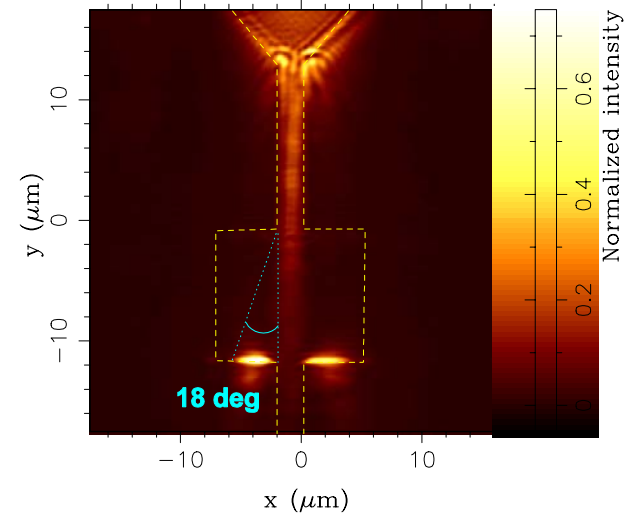
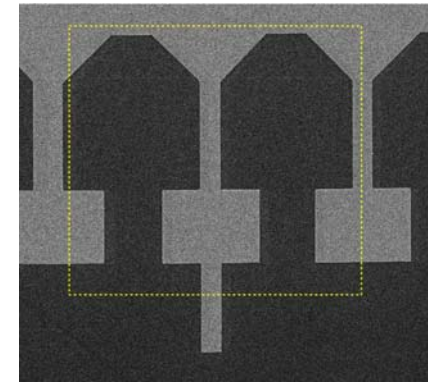
Caractérisation – Guides plasmoniques

SP waveguides – metal stripes: intrinsic properties

Existence of an stripe SP mode



Stripe SP mode spreading

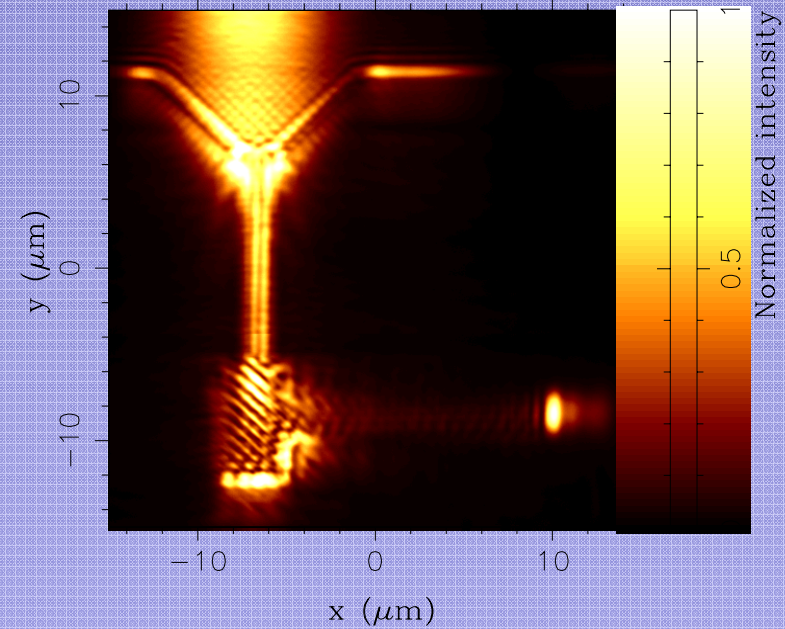
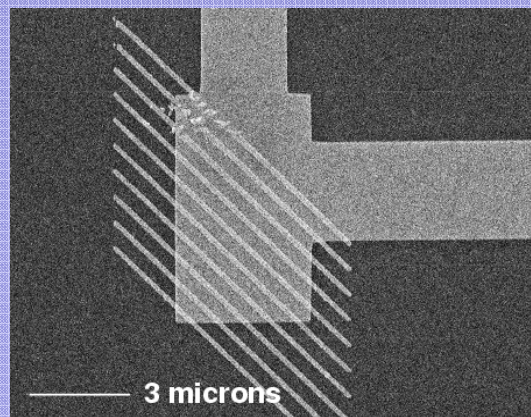
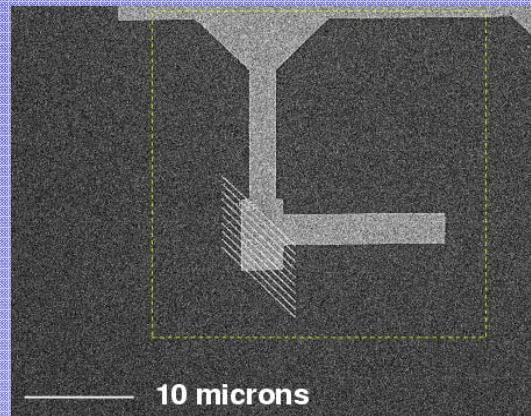


Strong field confinement → large spreading



Caractérisation – SP miroirs de Bragg

Surface Plasmon mirror integrated into a metal stripe:
10 lines, $d=557$ nm, **surface of the pad reduced**

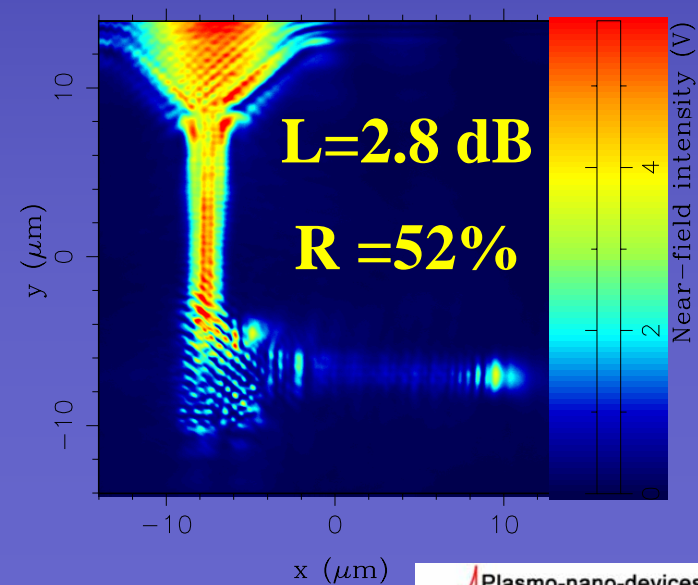
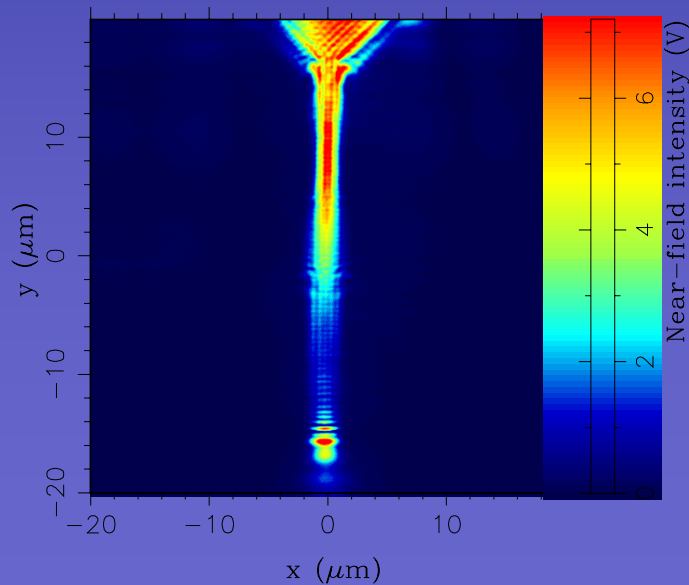
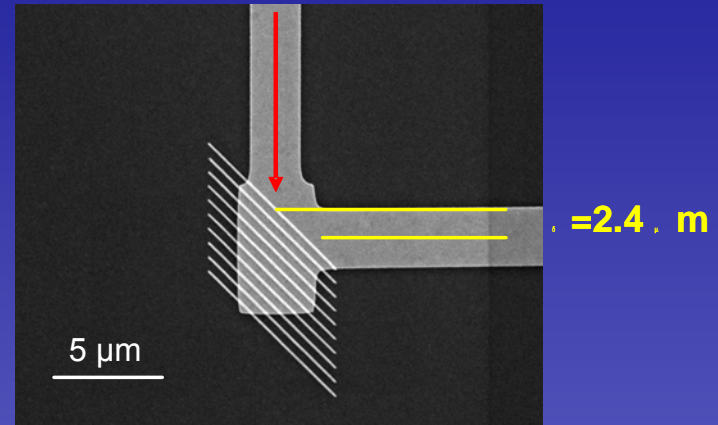
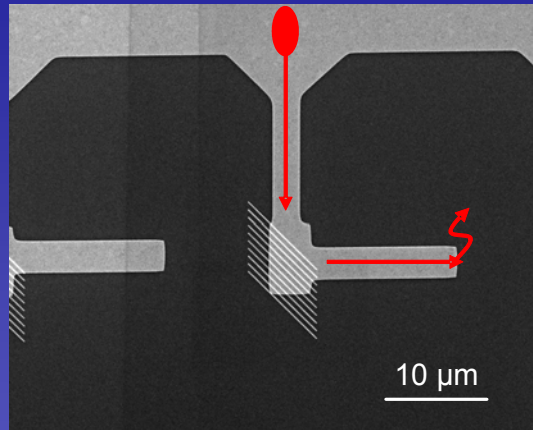


How to characterize integrated SP Bragg mirrors reflectivity?



Caractérisation – Pertes dans SP miroirs de Bragg

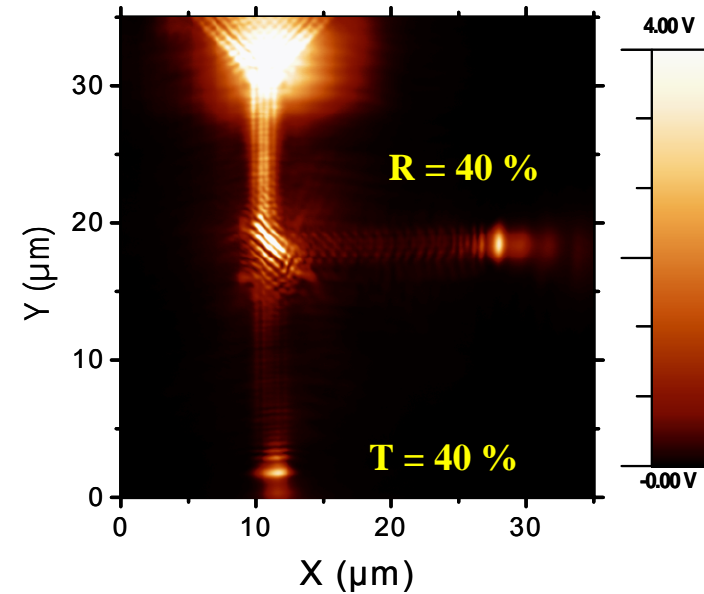
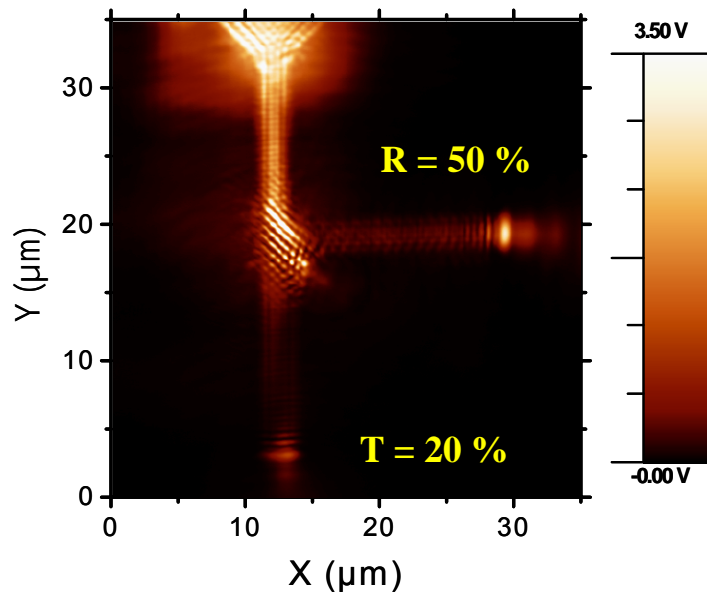
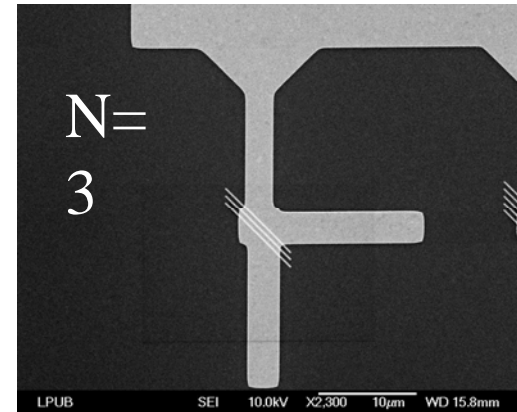
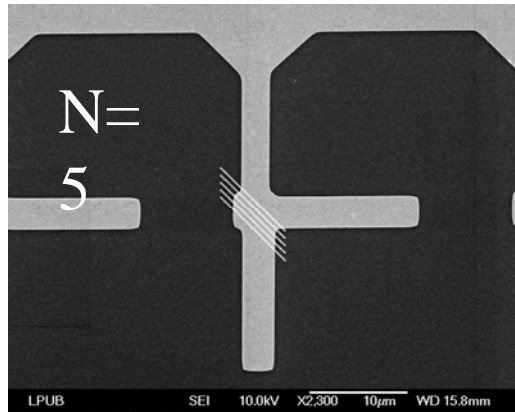
SP mirror integrated into a metal stripe:
10 lines, $d=557$ nm, $\delta=2.4$ μ m





Caractérisation – SP beamsplitter

SP beamsplitters based on SP Bragg mirrors integrated on metal stripes





Méthodes d'investigations à l'échelle nanométrique

Etudes morphologiques :

Microscopies optiques

→ Résolution $< \lambda/2 \sim 300 \text{ nm}$

Microscopies électroniques

- Scanning Electron Microscopy (SEM, ESEM)
- Transmission Electron Microscopy (STEM)

} Observation sous vide

Microscopies de champ proche

- Scanning Tunneling Microscopy (STM) → Echantillon semi-conducteur
- Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM) → Substrat transparent
- Scanning Probe Microscopy (SPM)

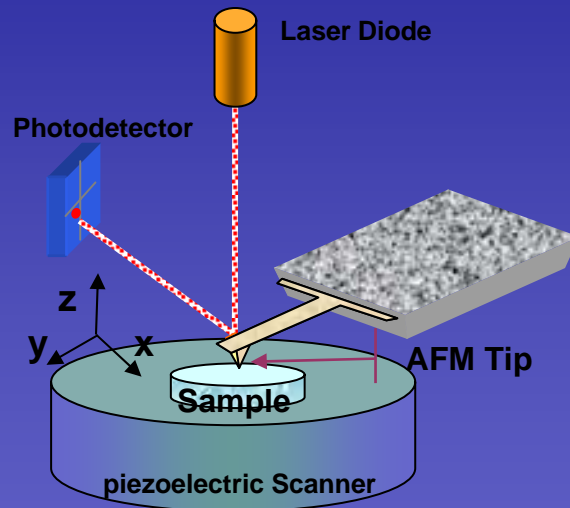


Microscopie à force atomique

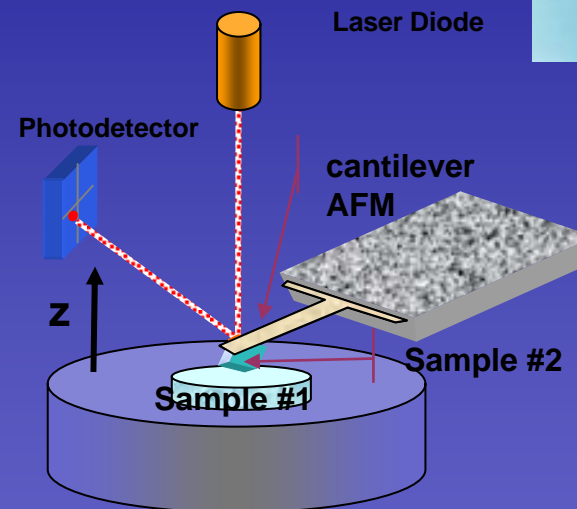


Comment étudier la surface et la cohésion à l'échelle nanométrique ?

Imaging Mode

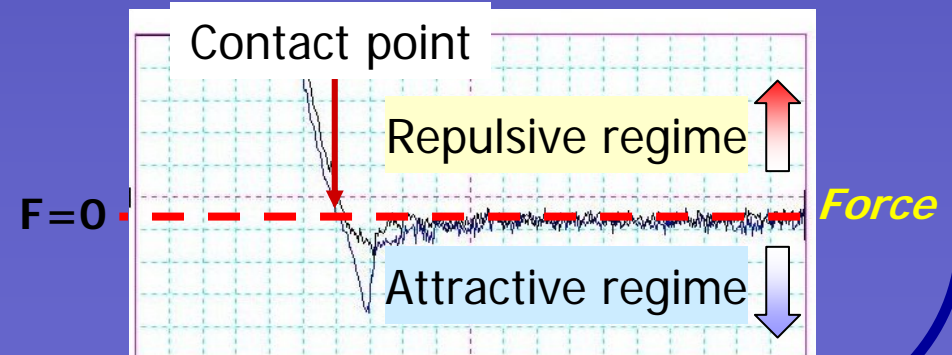
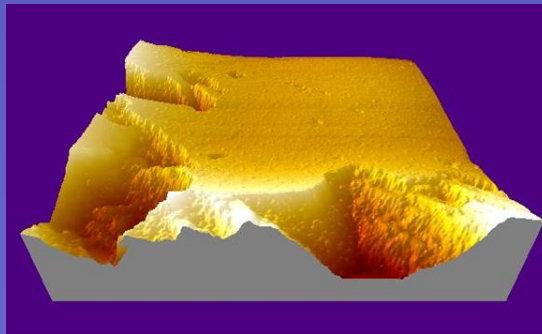


Force Measurement



3D Image

Relative height





Microscopie à force atomique – Mode imagerie

Comment étudier la surface à l'échelle nanométrique ?

AFM cantilever with rectangular or triangular shape
Spring constant calculated from thermal noise analysis

- **Imaging mode**

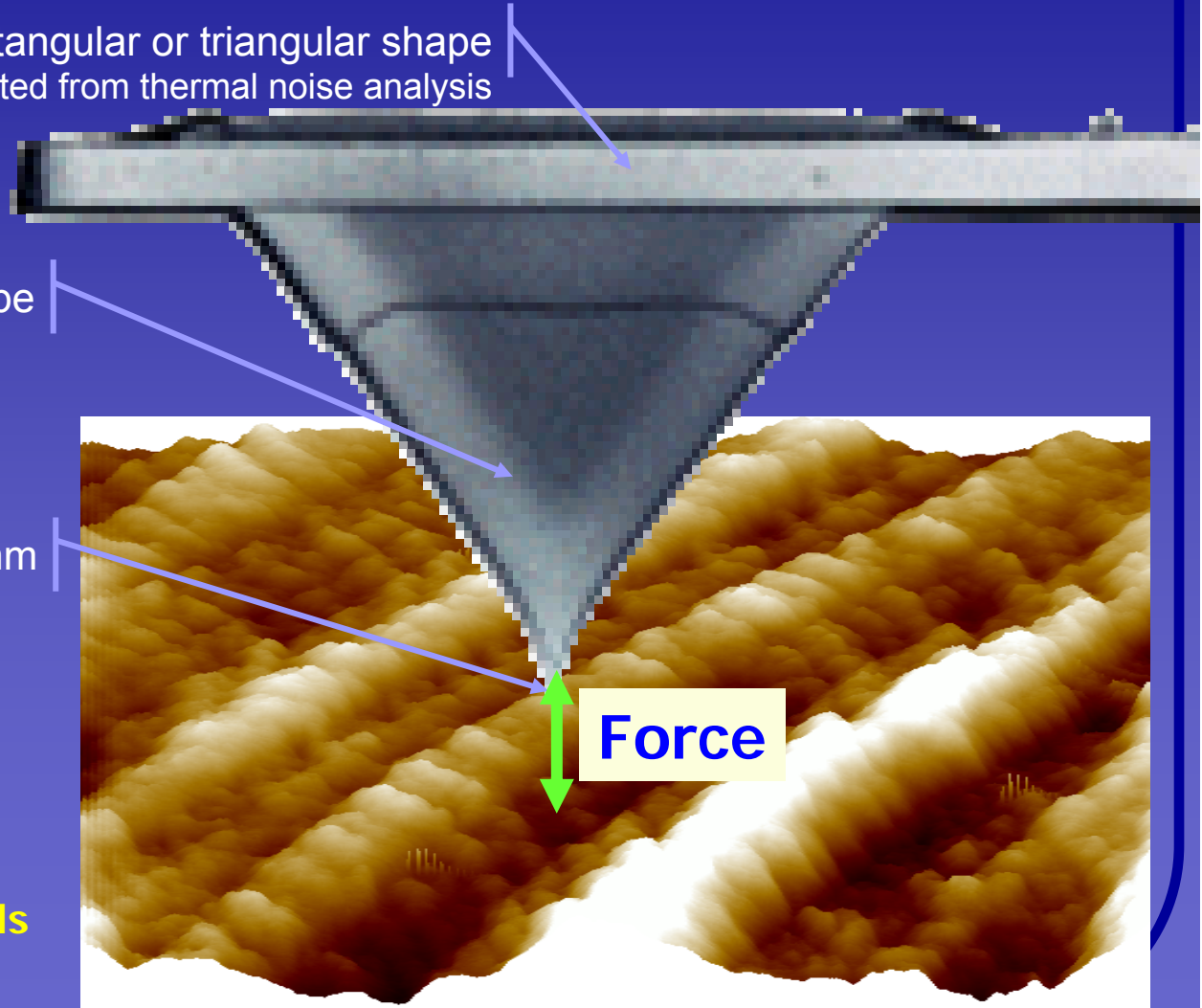
Sharpened pyramidal probe

Tip radius < 10 nm

3D Imaging

Profilometry-like system
At constant force

Image of Collagen fibrils

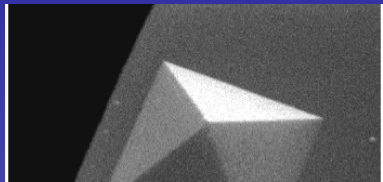




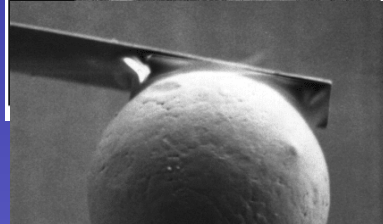
Microscopie à force atomique – Mesure d'interaction

Comment étudier la cohésion à l'échelle nanométrique ?

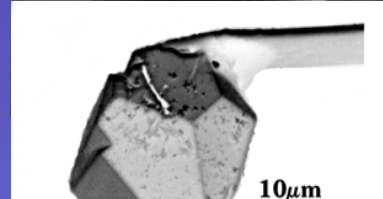
- Force measurement



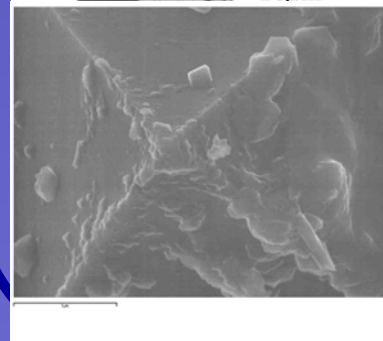
Si₃Ni₄ probe



Sphere probe



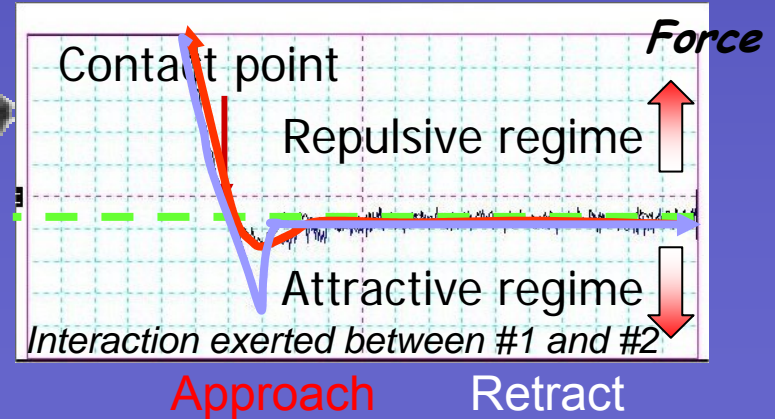
Crystal probe



C-S-H probe

100µm

100µm





Nature des forces

Objectifs

➤ Identifier les forces interparticulaires

Contribution à l'air

- Forces magnétiques,
- Forces électrostatiques,
- Forces stériques dans le cadre des polymères,
- Forces de polarisation d'origine électromagnétique,
- Forces de capillarité jouent un rôle prépondérant, surtout lorsque les expériences se déroulent dans les conditions ambiantes (air).
- Forces de Van der Waals (VdW) à 0%HR.

Contribution en solution

- Forces de Van der Waals (VdW),
- Forces électriques de double couche,
- Forces d'hydratation, de solvation...
- Interactions hydrophobes, hydrophiles...
- Forces stériques...



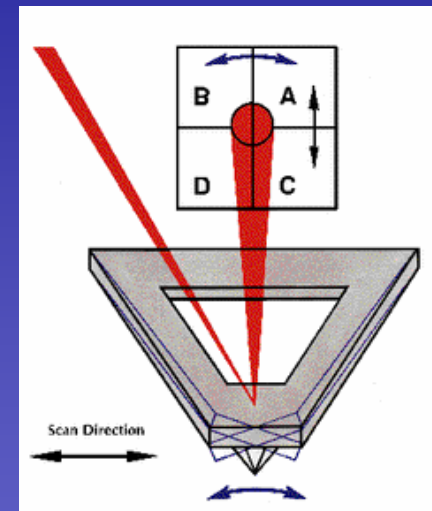
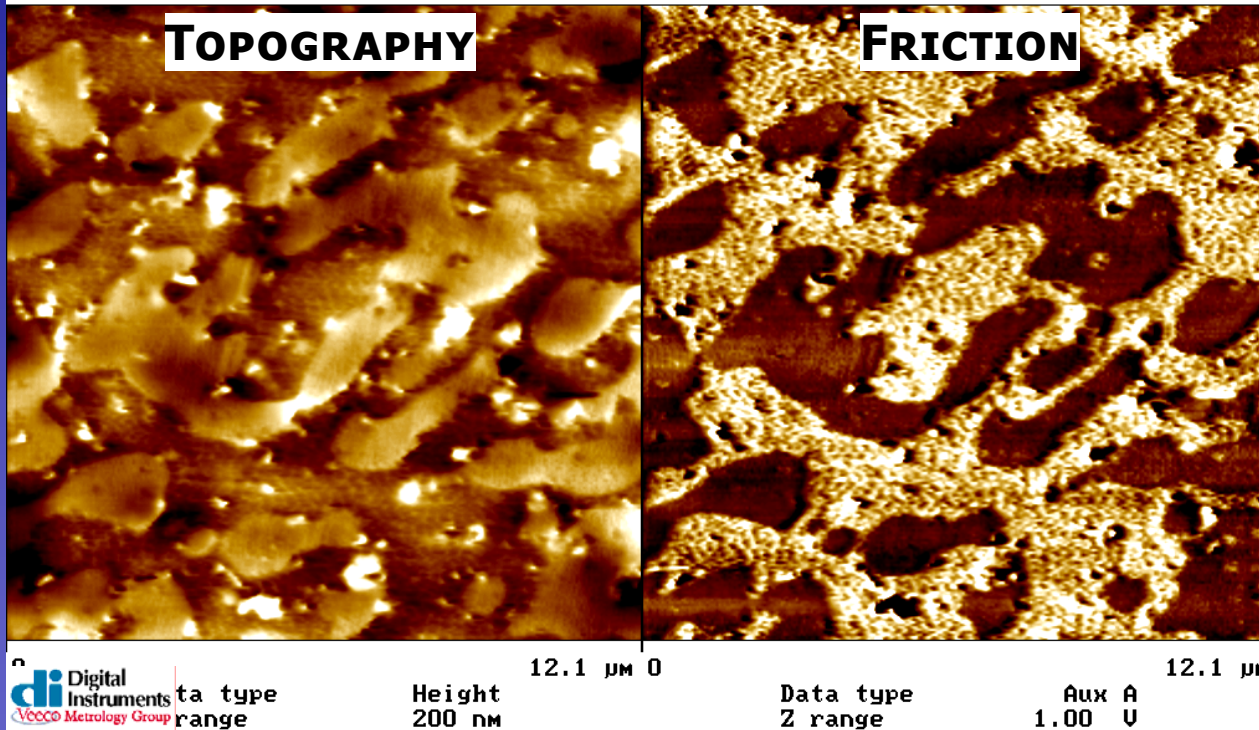
Microscopie à force atomique

DIFFÉRENTS MODES



Microscopie à force atomique – Mode friction

Mélange caoutchouc naturel et caoutchouc EDPM



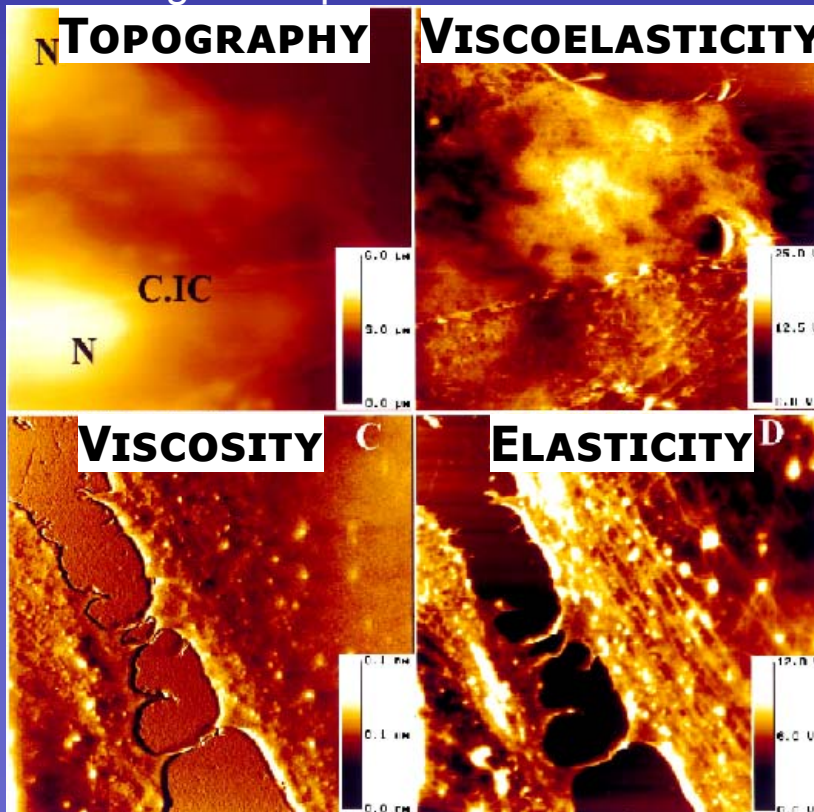
- Mode CFM (Chemical Friction Microscope) basé sur mode friction en utilisant une pointe fonctionnalisée avec une espèce chimique déterminée
- Reconnaissance chimique



Microscopie à force atomique – Mode oscillant contact

Mode oscillant contact

- Oscillation de qq nm de la sonde
- Fréquence d'oscillation : $5 \text{ kHz} < f_{\text{liquide}} < 100 \text{ kHz}$ - $100 \text{ kHz} < f_{\text{air}} < 500 \text{ kHz}$
- Détection synchrone :
 - 1^{ere} dérivée du signal \rightarrow signal Amplitude \rightarrow propriétés élastiques en surface
 - 2nd dérivée du signal \rightarrow signal Phase \rightarrow propriétés visco-élastiques en surface
- E_{diss} Energie dissipée au contact = $\frac{1}{2} \cdot K \cdot z^2$



Oscillant contact mode

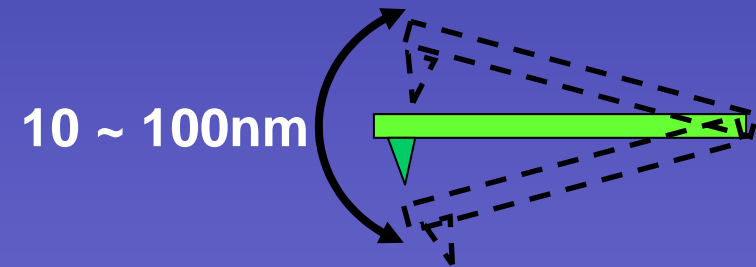
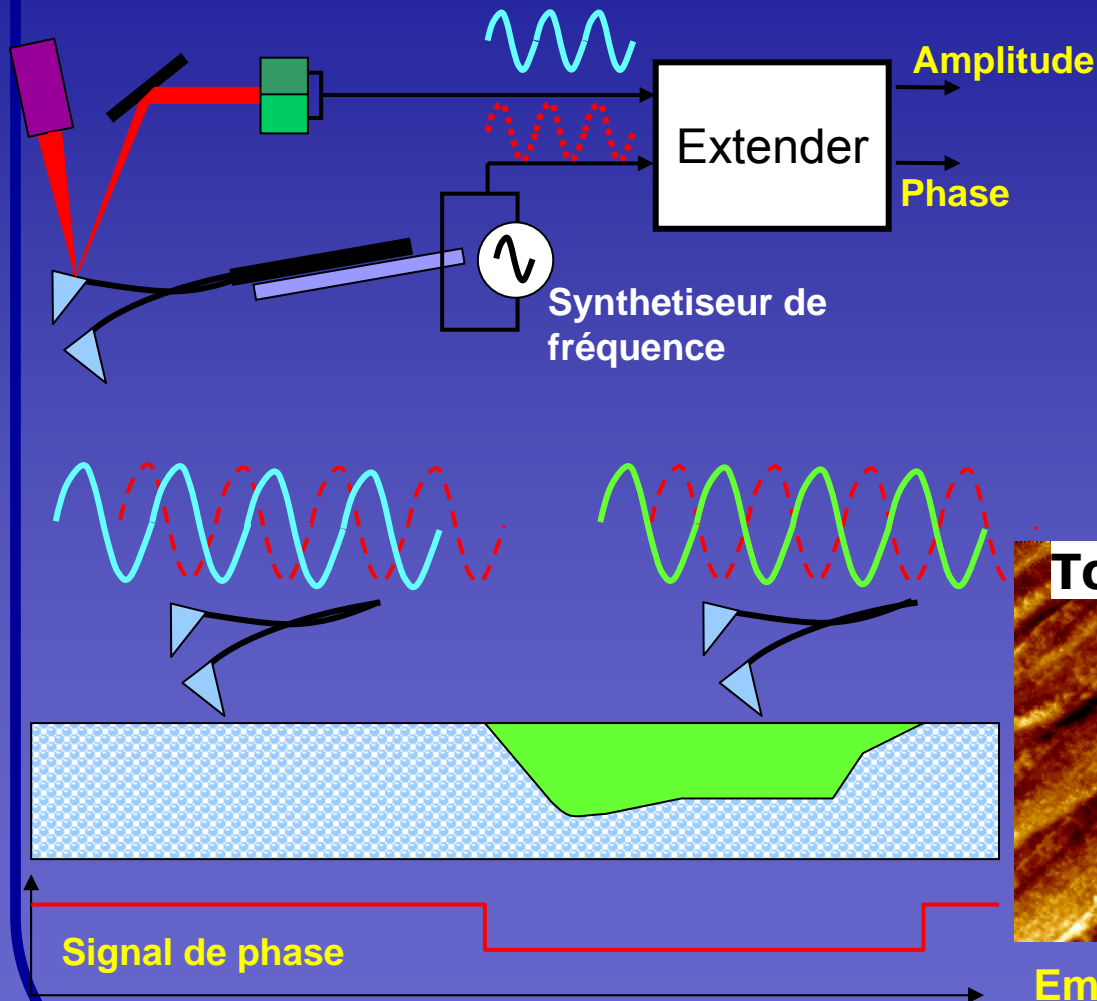


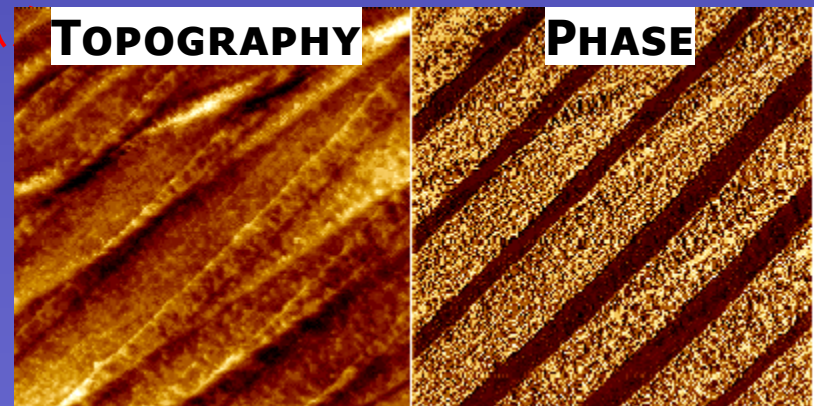
Image de cellules vivantes



Microscopie à force atomique – Mode contraste de phase



- Mesure du déphasage entre le signal d'excitation du levier et réponse lue sur photodiodes
- Informations mécaniques : élasticité, rigidité, viscoélasticité, friction, adhésion ou de chimie de surface
- Signal de phase très sensible à l'interaction pointe/ surface



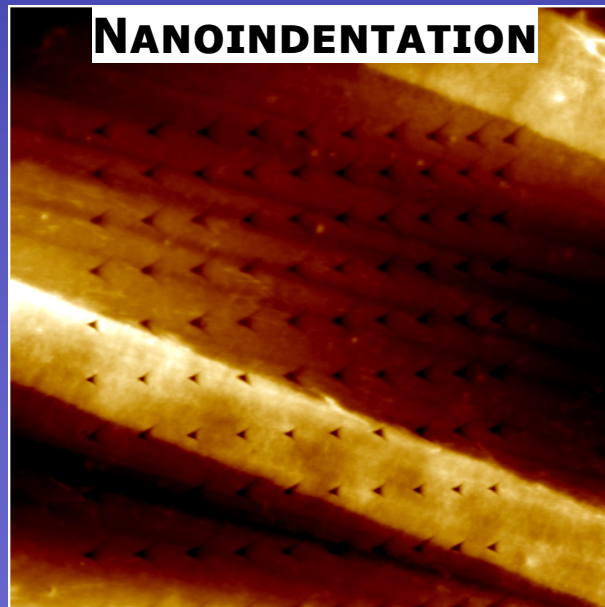
Empilement de deux polyéthylènes de densité différentes (microtome)



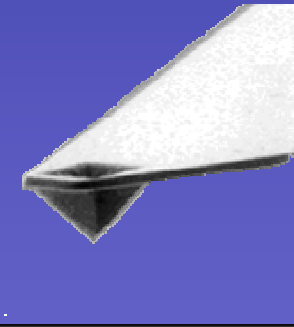
Microscopie à force atomique – Propriétés élastiques

Nanoindentation : Elasticité surfacique

- Nanoindentation.
- Evaluation du module de Young de la surface.
- Force Modulation mode (FM).
- Incertitude sur aire de contact surface/sonde, glissement pointe/échantillon.



Nanoindentation



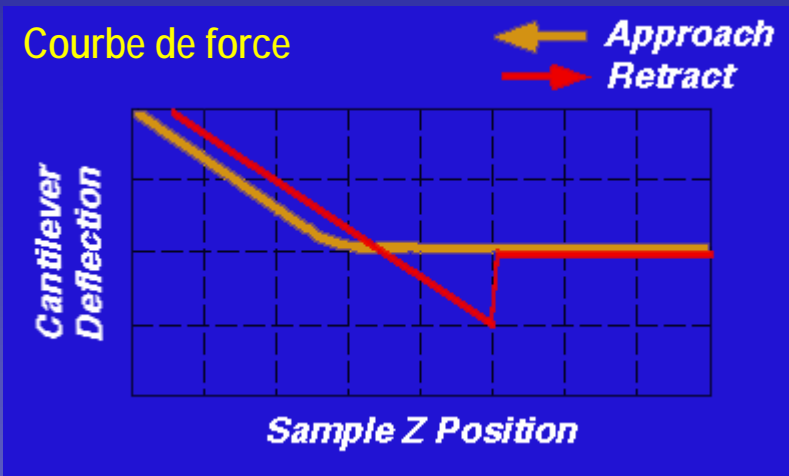


Microscopie à force atomique – Mode force volume

Force Volume Imaging mode :

- Acquisition 3D des courbes de force en tout point de l'image.
- Stabilité mécanique du système, rugosité de la surface.

Mode force volume



- Cartographie de rigidité en enregistrant la pente de la courbe de force lors de la pénétration dans le matériau



Microscopie à force atomique – Mode torsion

Torsion mode :

- Acquisition des interactions latérales à différentes séparation pointe/surface.
- Utilisation pour échantillons quasi-liquides/couche polymère mince
- Régulation stable en phase.

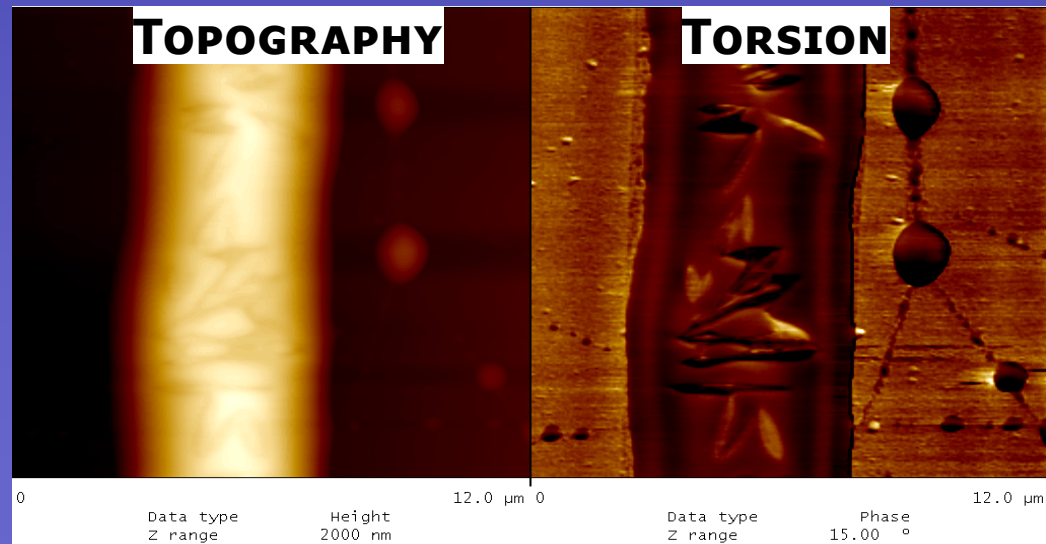
Oscillant contact mode



Torsion mode



PDEMS sur Si





Microscopie à force atomique

DIFFÉRENTES ÉVOLUTIONS



Extensions de la microscopie de force atomique

D'autres applications...

Electrochemical SPM - ECSPM

- Etude en cellule électrochimique

Magnetic Force Microscopy - MFM

- Applications sur les matériaux para ou ferromagnétiques

Electric Force Microscopy - EFM

- Etude de la résistivité
ou de la densité de charge

...



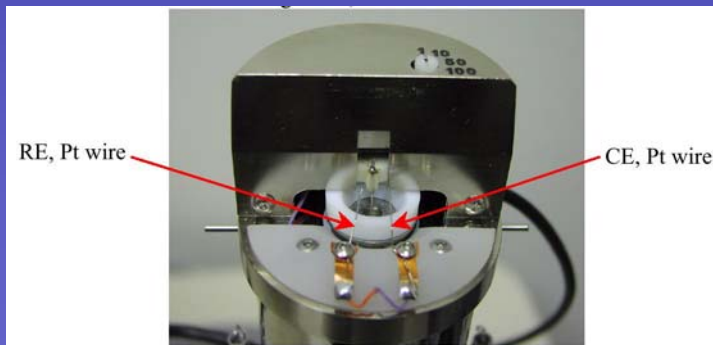
ElectroChemical Scanning Probe Microscopy - ECSPM

Principle

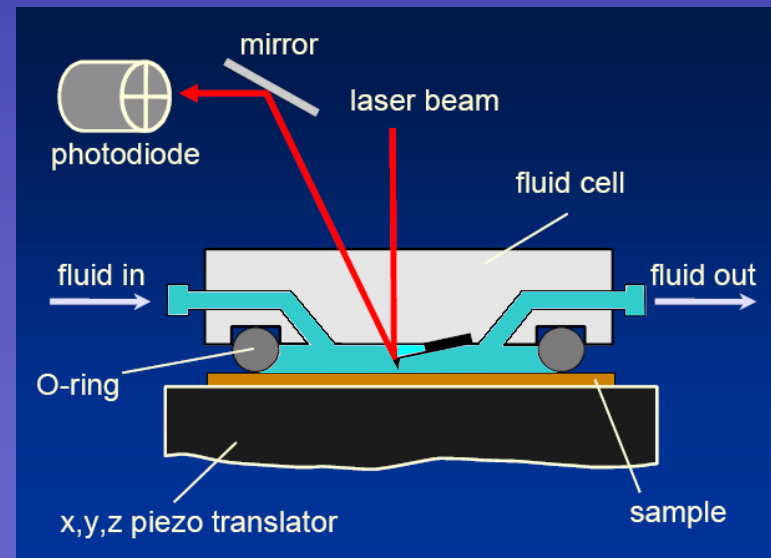
Based on Scanning tunneling microscopy → ECSTM

Based on Atomic Force Microscopy → ECAFM

- Add an electrochemical cell
- Advantages: Imaging in-situ, resolution, study of kinetics
- Constraints: Restraint cell volume (500 μl), acquisition rate (10 $\mu\text{m/s}$)



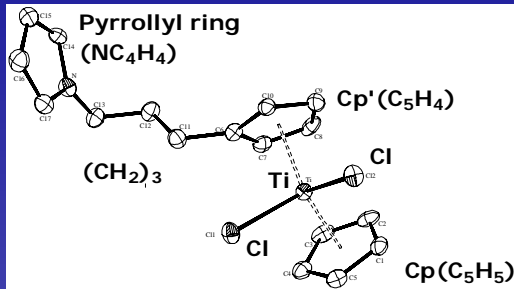
ECSTM



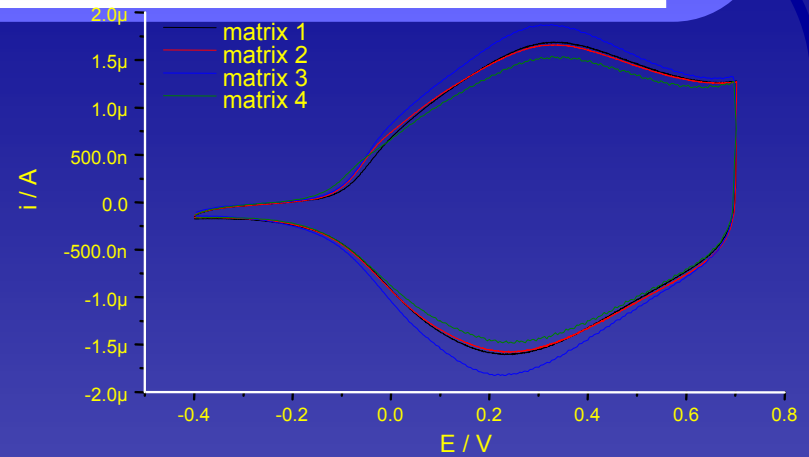
ECAFM



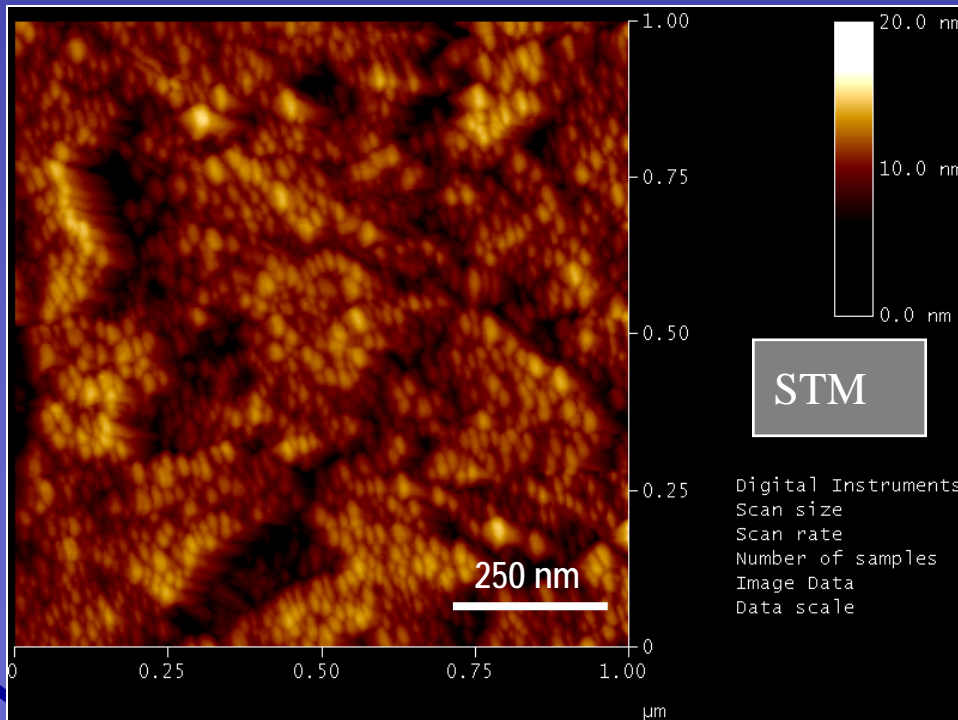
ECSPM – Etude de polymère conducteur (Tc3Py)



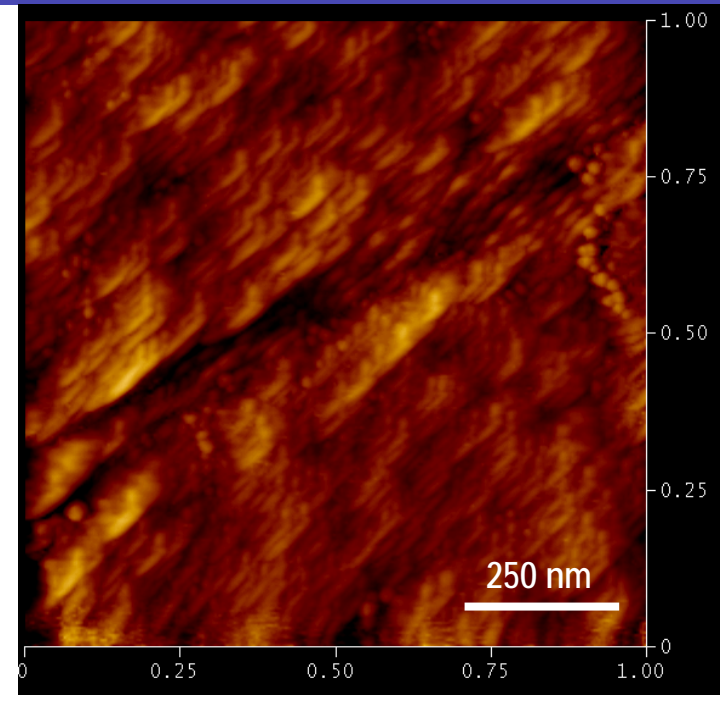
Polypyrrole with pendant titanocene dichloride complexes



Potentiodynamic polymerization



Potentiostatic polymerization

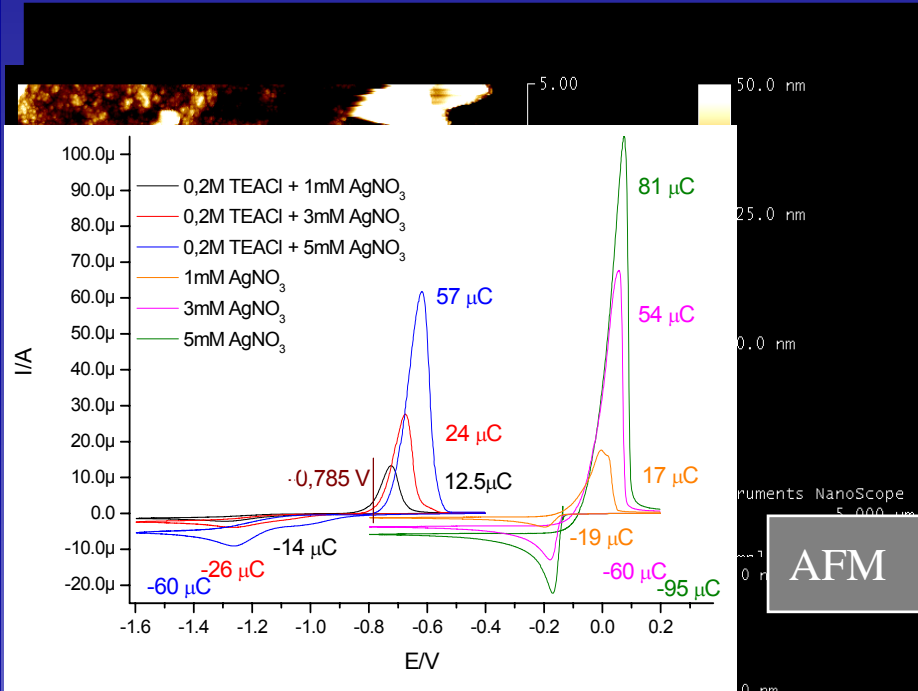




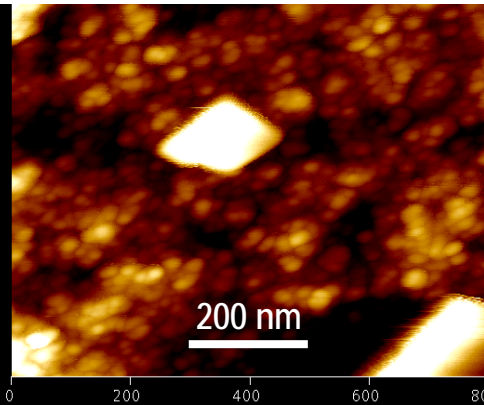
ECSPM – Etude de polymère conducteur p(Tc3Py): Ag / Cu

Ag

1mM AgNO₃ + 0.2M TEACl

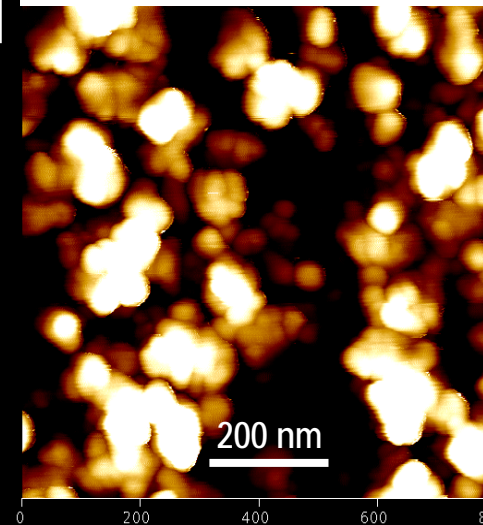
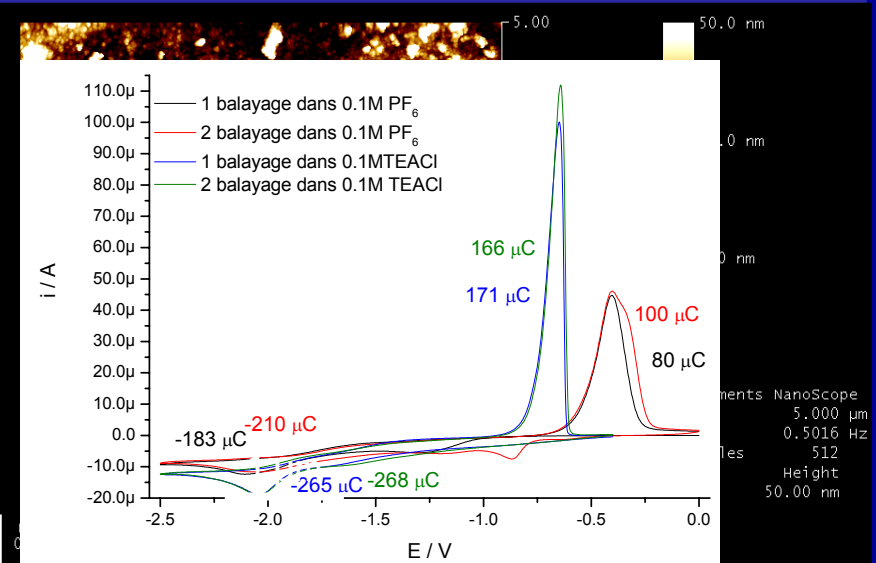


AFM



Cu

10mM(CH₃CO₂)CuH₂O + 0.1M TEACl





Extensions de la microscopie de force atomique

D'autres applications...

Electrochemical SPM - ECSPM

- Etude en cellule électrochimique

Magnetic Force Microscopy - MFM

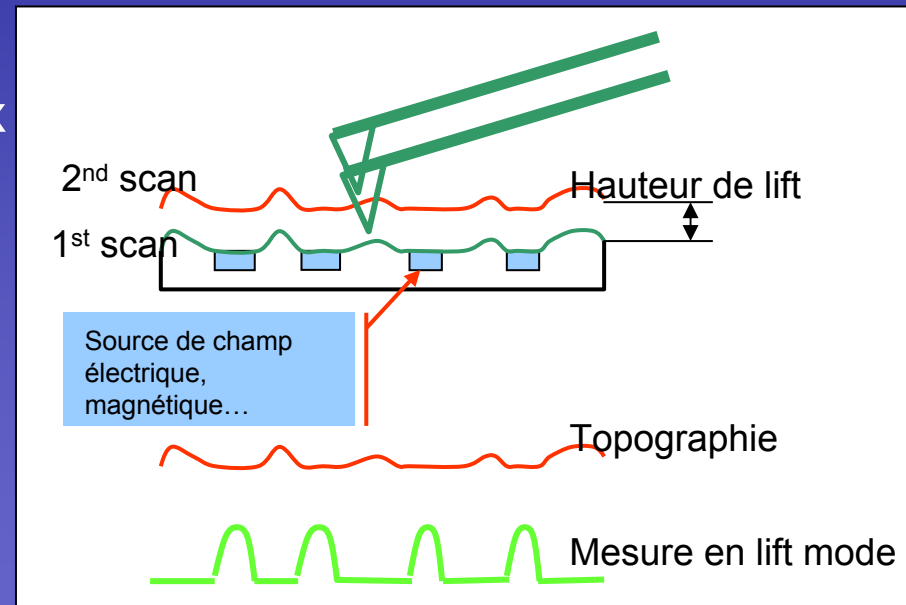
- Applications sur les matériaux para ou ferromagnétiques

Electric Force Microscopy - EFM

- Etude de la résistivité, ou de la densité de charge

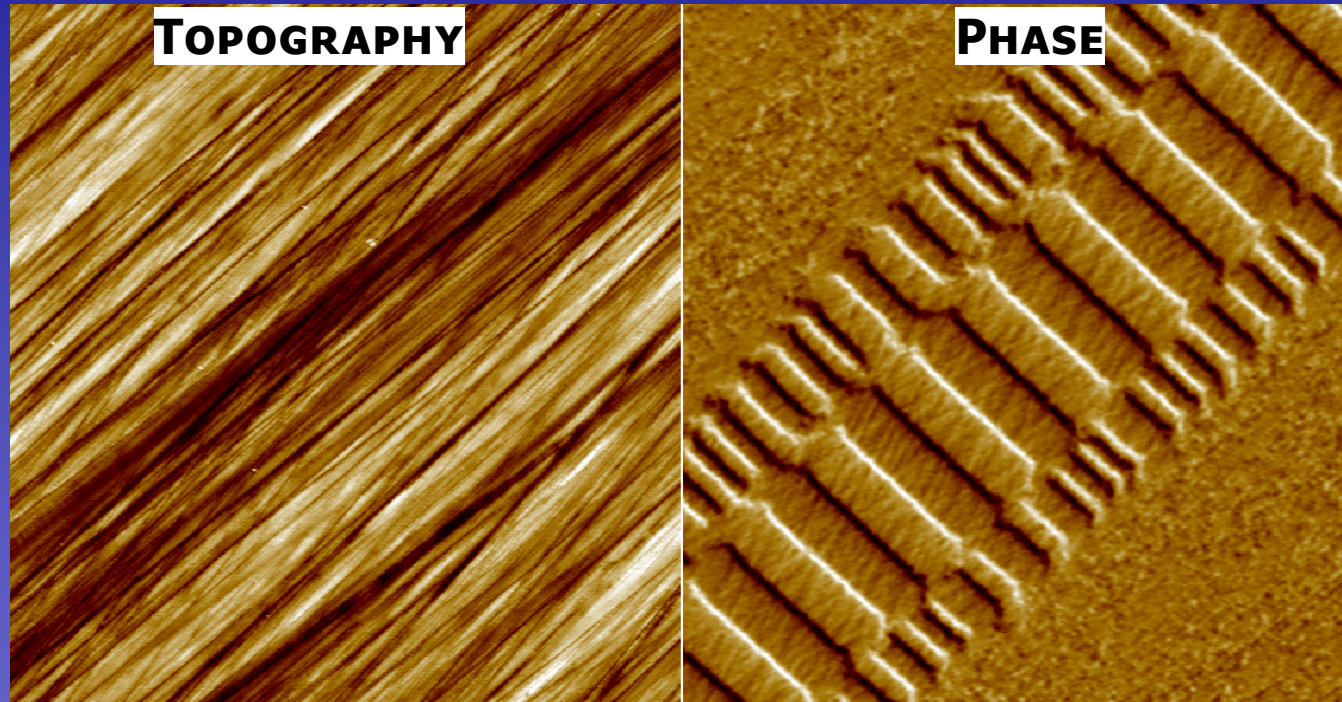
...

Lift mode





Magnetic Force Microscopy - MFM

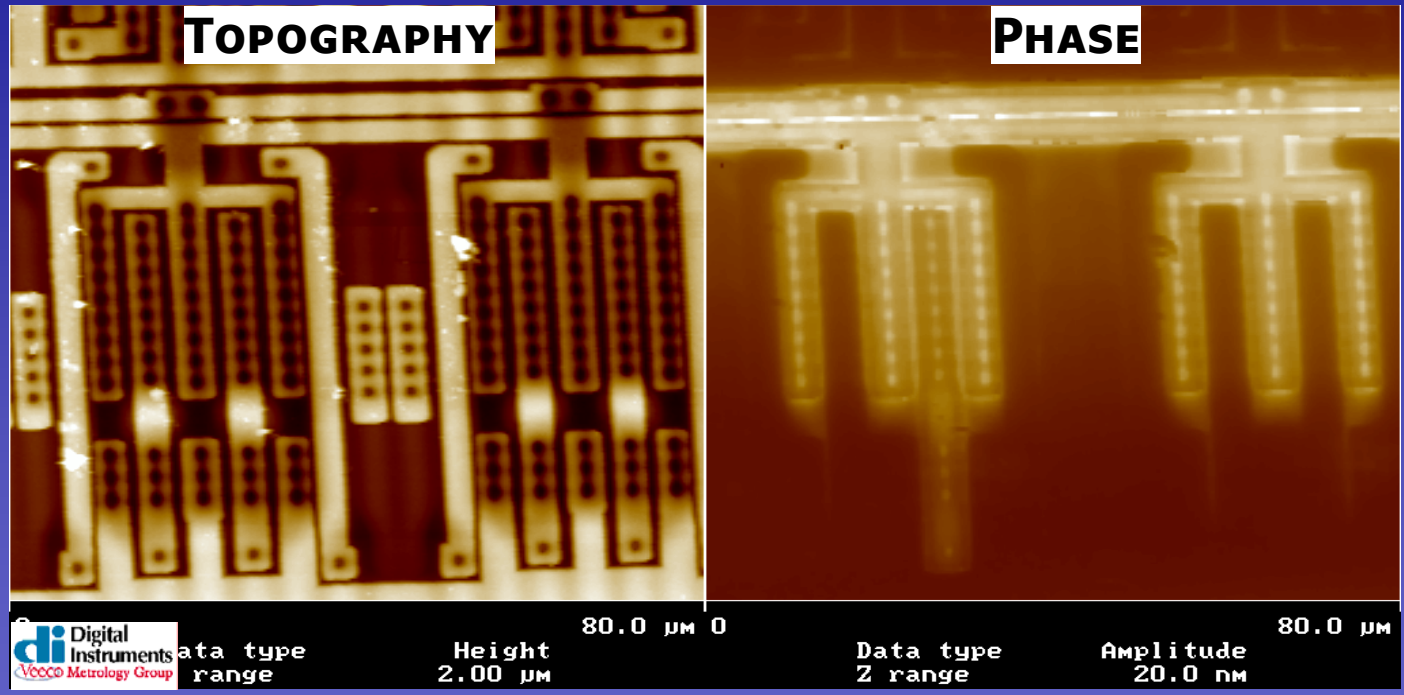


Information magnétique sur un disque dur
Balayage de 25 μm





Electric Force Microscopy - EFM



Mesure de champ électrique d'un transistor saturé



Modes spécialisés – Mesures électriques

Scanning Capacitance Microscopy - SCM

- imagerie de capacitance (dC/dV)
- profile 2-D des dopants ($10^{15} - 10^{20}$ atomes/cm³)

Scanning Spreading Resistance Microscopy - SSRM

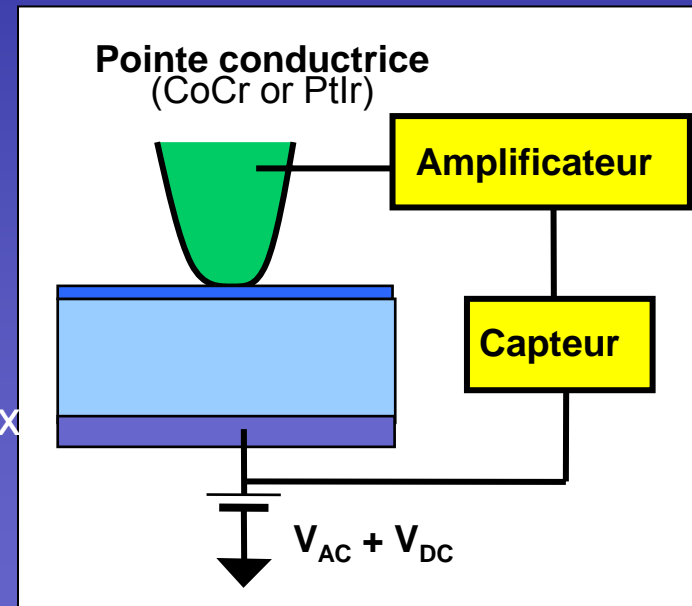
- résistivité et conductivité locales (10 pA – 0.1 mA)
- profile 2-D des dopants ($10^{15} - 10^{20}$ atomes/cm³)

Tunneling - AFM - TUNA

- imagerie à courant tunnel (60 fA - 120 pA)
- étude des films isolants minces (10 nm max épaisseur, défauts, ...)

Conductive – AFM - C-AFM

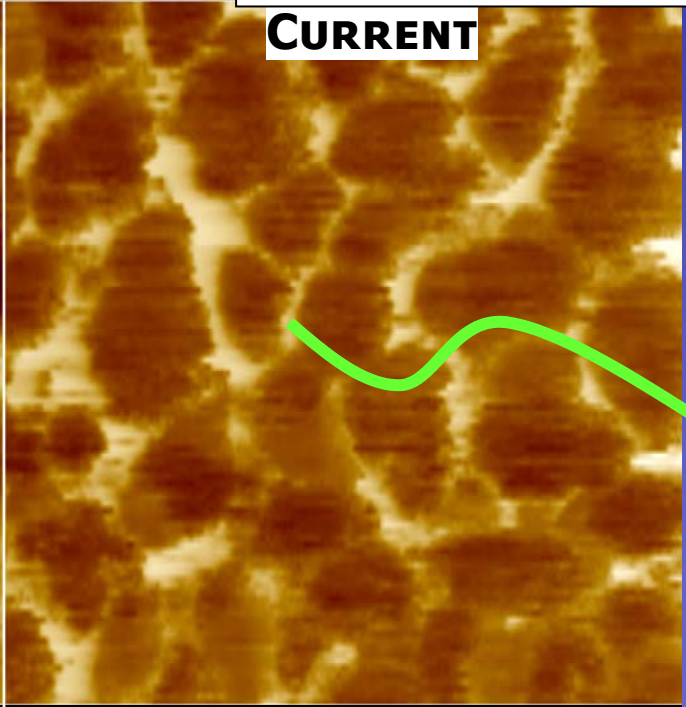
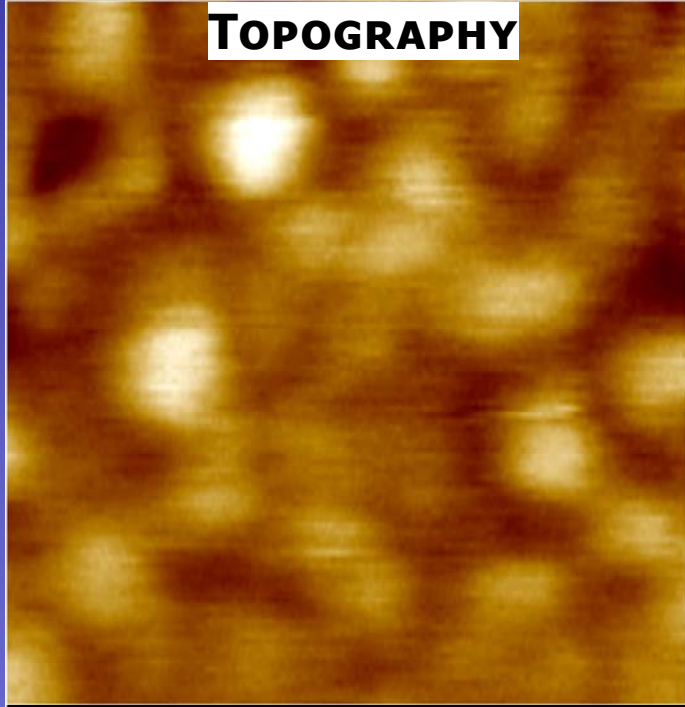
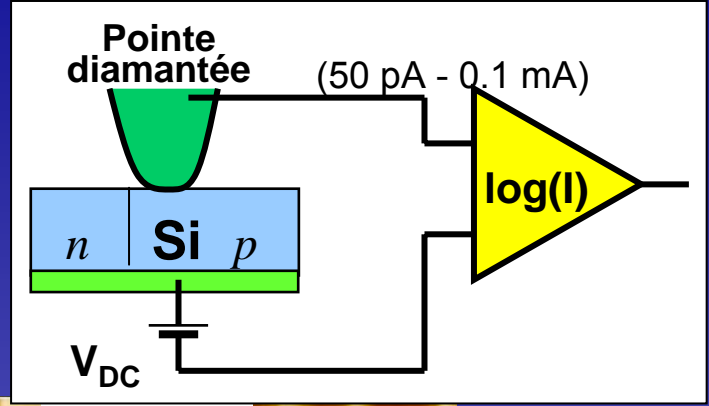
- imagerie aux courants intermédiaires (2 pA – 1 μ A)
- métaux, oxydes, polymères conducteurs, ...





Scanning Spreading Resistance Microscopy SSRM

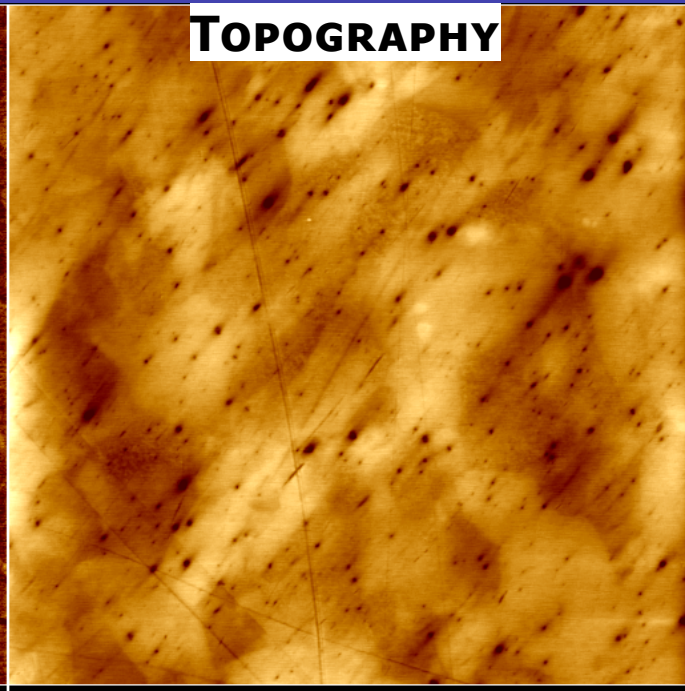
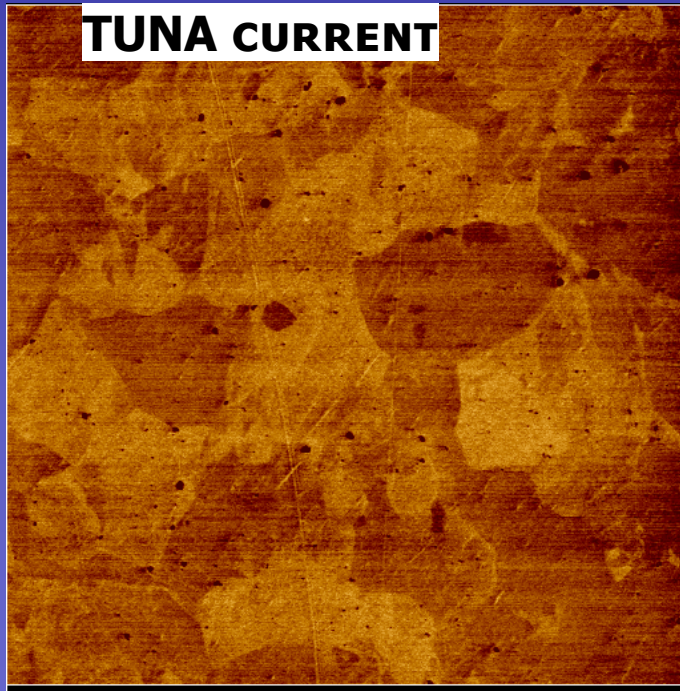
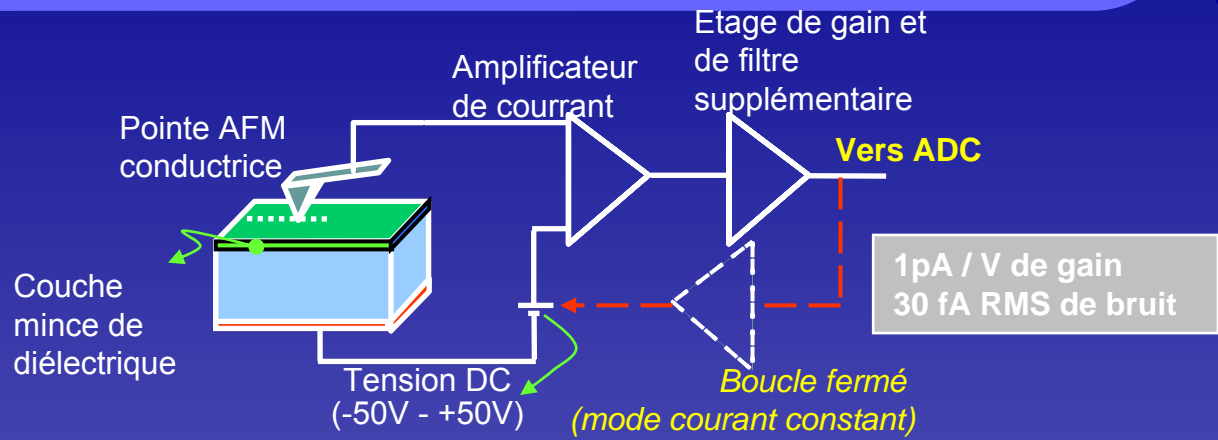
Film métallique



0		200 nm	0		200 nm
	Data type	Height	Data type	Aux D	
Veeco Metrology Group	range	10.00 nm	Z range	10.00 V	



Tunneling AFM - TUNA



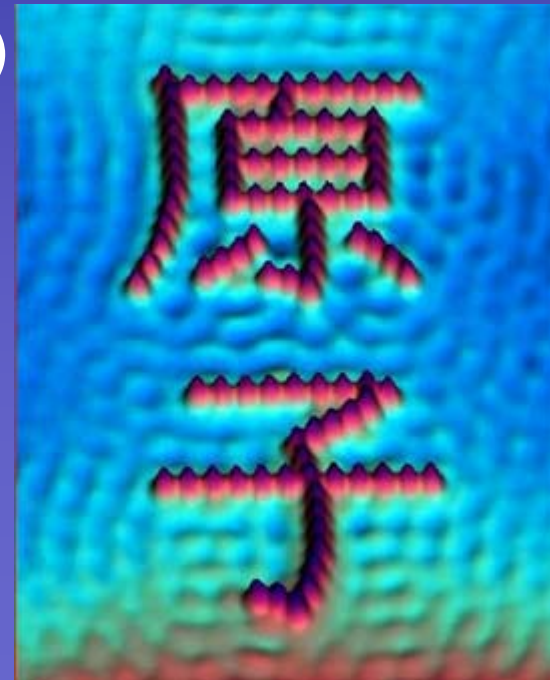
0	20.0 μm	0	20.0 μm
di Digital Instruments <small>Veeco Metrology Group</small>	Data type range	Current 0.003000 nA	Data type Z range Height 20.00 nm



Evolutions

- Mesure avec variation in situ de température (-20°C à 25°C)
- Nanolithographie (dip pen lithography)
- Nano manipulation
- Analyse aux harmoniques élevées
- High Speed AFM (25 - 50 images/s)
- ...

Kanji signifiant « **atome** »
réalisé par Eigler d'IBM-
Almaden à partir d'un
assemblage d'atomes de fer
sur une surface de cuivre par
AFM.



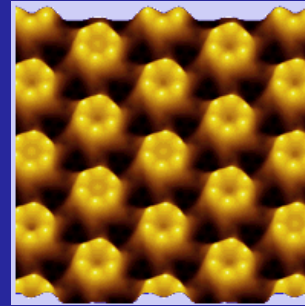


Physico-chimie

Atome



Molécule



Cristal

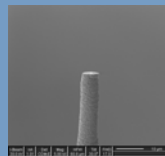
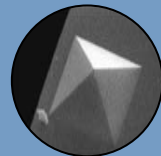
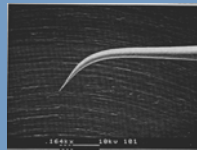


Méthodes

- Microcopies de champ proche



- Nanosondes



Applications

- ◆ Résolution atomique
- ◆ Manipulation atomes/molécules
- ◆ Nanostructuration de substrat pour optique submicronique intégrée
- ◆ Etude des forces à l'origine de la prise des liants hydrauliques
- ◆ Autres nano-objets...



Intérêts de la microscopie à force atomique

Aspects Fondamentaux

- Etude topographique.
- Etude des cinétiques de dissolution, croissance, corrosion, oxydation...
- Etude des activités chimiques, physiques ou biologiques en surface.
- Etude des propriétés électriques, magnétiques, conductives en surface.
- Etude électrochimiques *in-situ*.
- Etude de la cohésion entre molécules, particules...
- Etude à humidité, température, atmosphères, solutions variables sans préparation spécifique de l'échantillon.
- Méthode non destructive d'observation

...

Nanotribologie

- Friction
- Propriétés visco-élastiques en surface.
- Nanoindentation



Applications de la microscopie à force atomique

Comment étudier la surface et la cohésion à l'échelle nanométrique ?

Imaging Mode

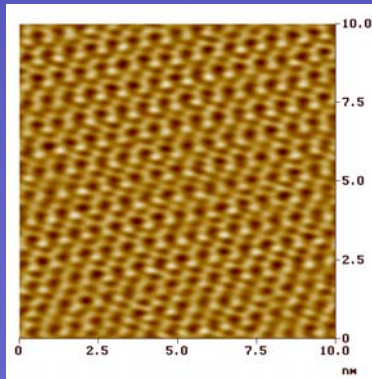
Avantages

- Image 3D
- Résolution atomique
- Observation *in-situ*
- Aucune préparation

Contraintes

- Artefacts associés à la convolution
- Vitesse d'acquisition réduite

(X-Y) 10 nm (Z) 0.5 nm



Atomic resolution on Gypsum
($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) {010} face

Force Measurement

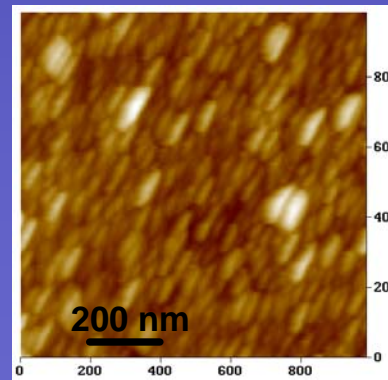
Avantages

- % Surface Force Apparatus (SFA)
- Nanoindentation
- Force volume plot

Contraintes

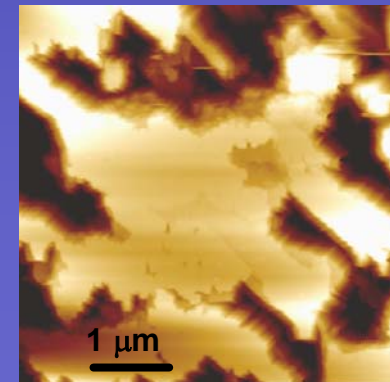
- Rugosité
- Evolution chimique

(X-Y) 1 μm (Z) 5 nm



C-S-H bricks

(X-Y) 5 μm (Z) 200 nm



Synthesized C-S-H crystals



Microscopie à force atomique

ÉTUDE DES LIANTS HYDRAULIQUES



Méthodologies

Etude de la réactivité des surfaces

- Etude de la morphologie.
 - Identification des surfaces par technique AFM, goniométrie RX...
 - Caractérisation structurelle à l'échelle nanométrique, à l'échelle atomique.
 - Etude des cinétiques d'oxydation, amorphisation, de nucléation...
 - Etude des transitions de phase (cycle θ , humidité relative).
 - Etude des cinétiques de croissance, de dissolution...
-
- Etude des interactions interparticulaires
 - Choix de la constante de raideur.
 - Sélection des surfaces en interaction (sonde, substrat).
 - Choix des paramètres influant à l'air : θ , humidité relative...
 - Choix des paramètres influant en solution : ions, pH, θ ...



Interprétation

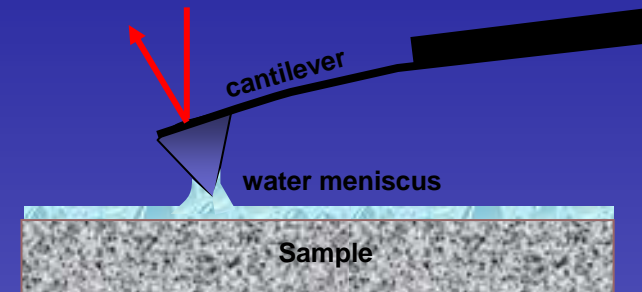
- Calcul des forces d'interaction, des énergies de surface, de cohésion...
- Confrontation avec des données macroscopiques.
- Confrontation avec des simulations numériques.



Méthodologie - Etude de la réactivité des surfaces

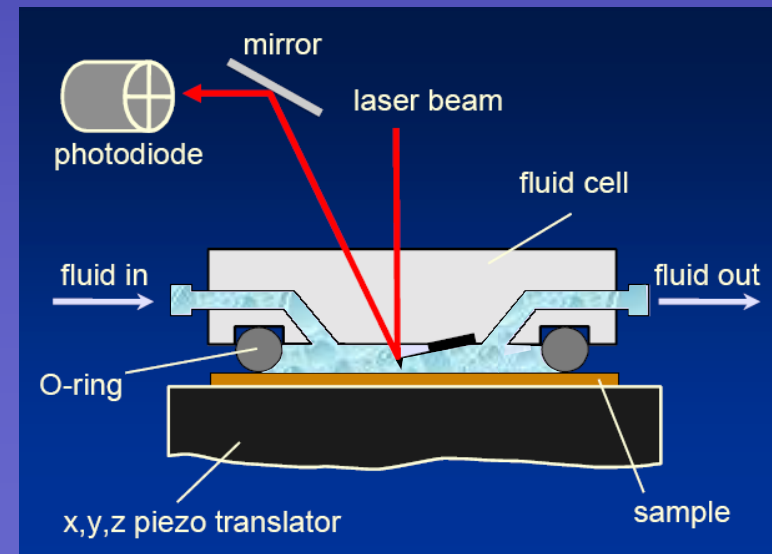
Etude de la réactivité sous atmosphère contrôlée

- Paramètres :
 - Humidité relative (0% RH – 90%RH),
 - Température (5°C – 250°C),
 - Pression,
 - Milieu ambiant (air, gaz...).



Etude de la réactivité en solution

- Paramètres :
 - Nature de la solution,
 - pH, force ionique, température...

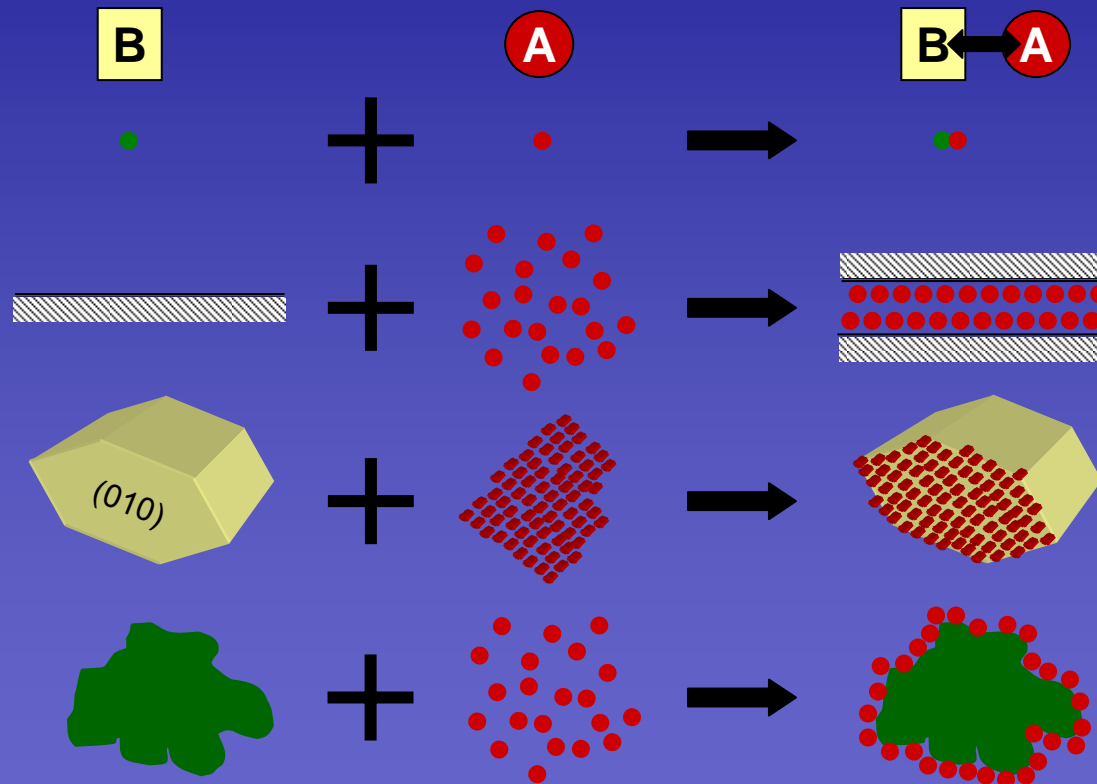




Méthodologie - Etude des interactions interparticulaires

Choix de la géométrie du système particulaire appropriée

Sensibilité & reproductibilité
Instrument de mesure



Excellente

Difficulté
d'interprétation

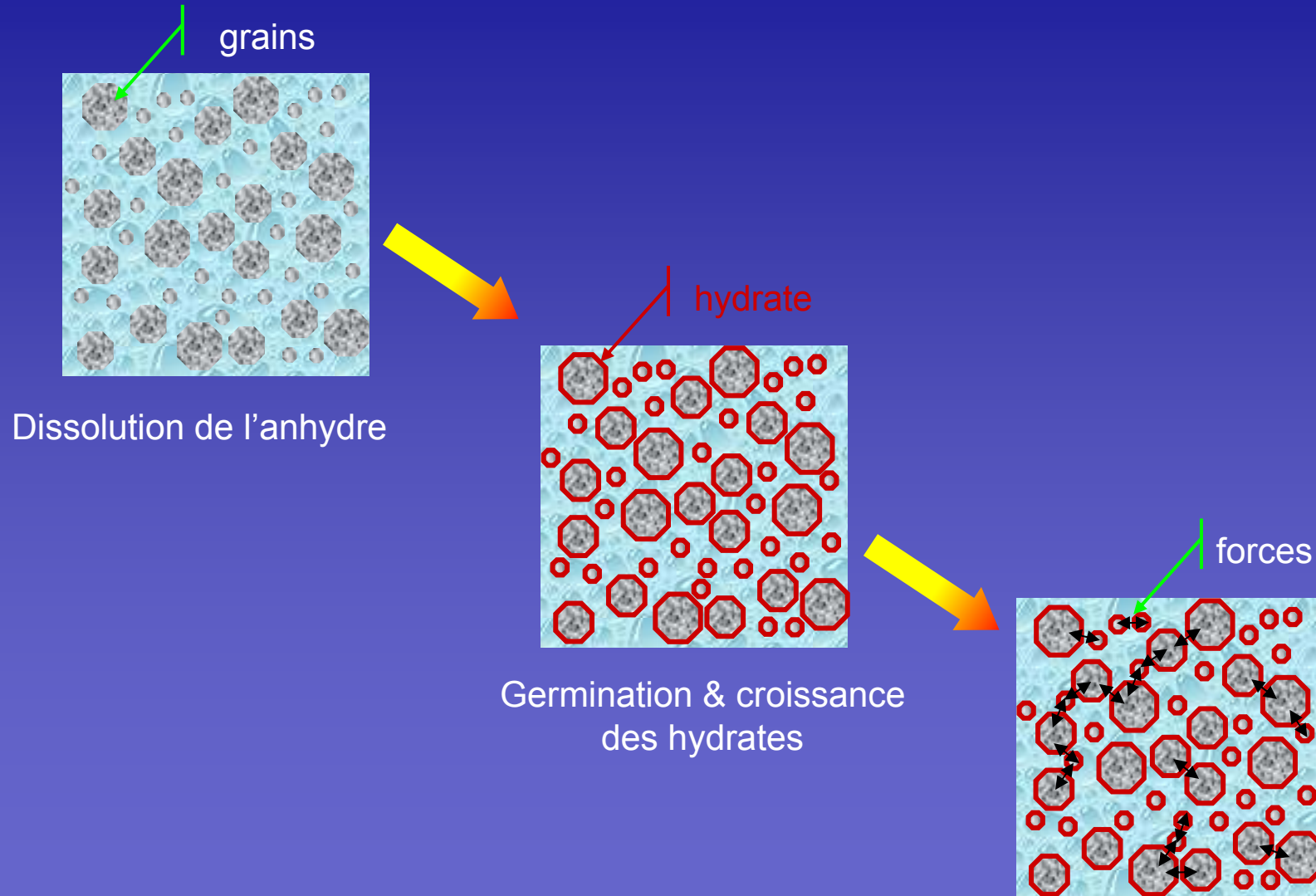
Bonne

Difficulté
d'interprétation



Liants hydrauliques : plâtre et ciment

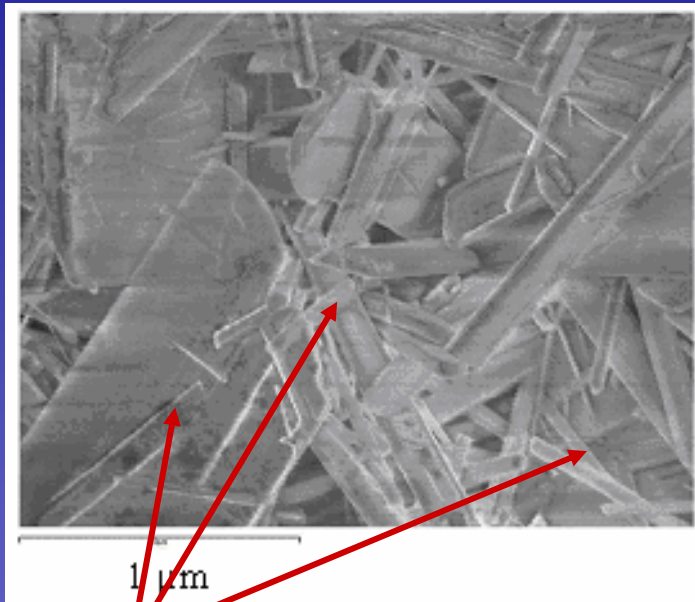
Application particulière adaptable à de nombreux systèmes granulaires cohésifs





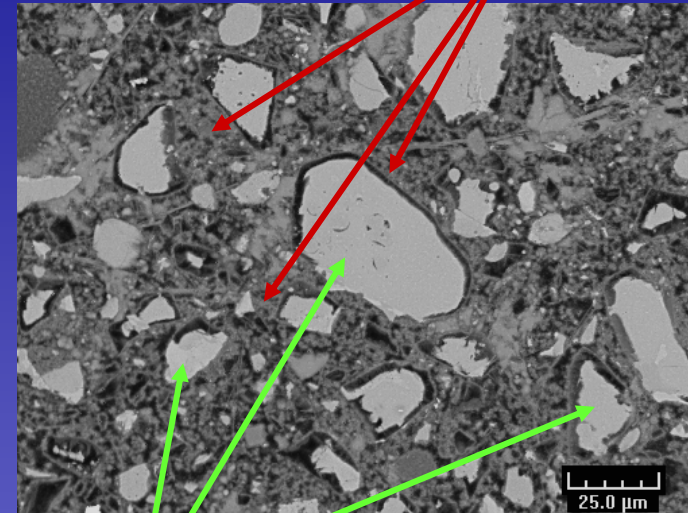
Liants hydrauliques : plâtre et ciment

Comment étudier la surface des hydrates et la cohésion des liants hydriques à l'échelle nanométrique ?



Gypse

Plâtre



hydrates

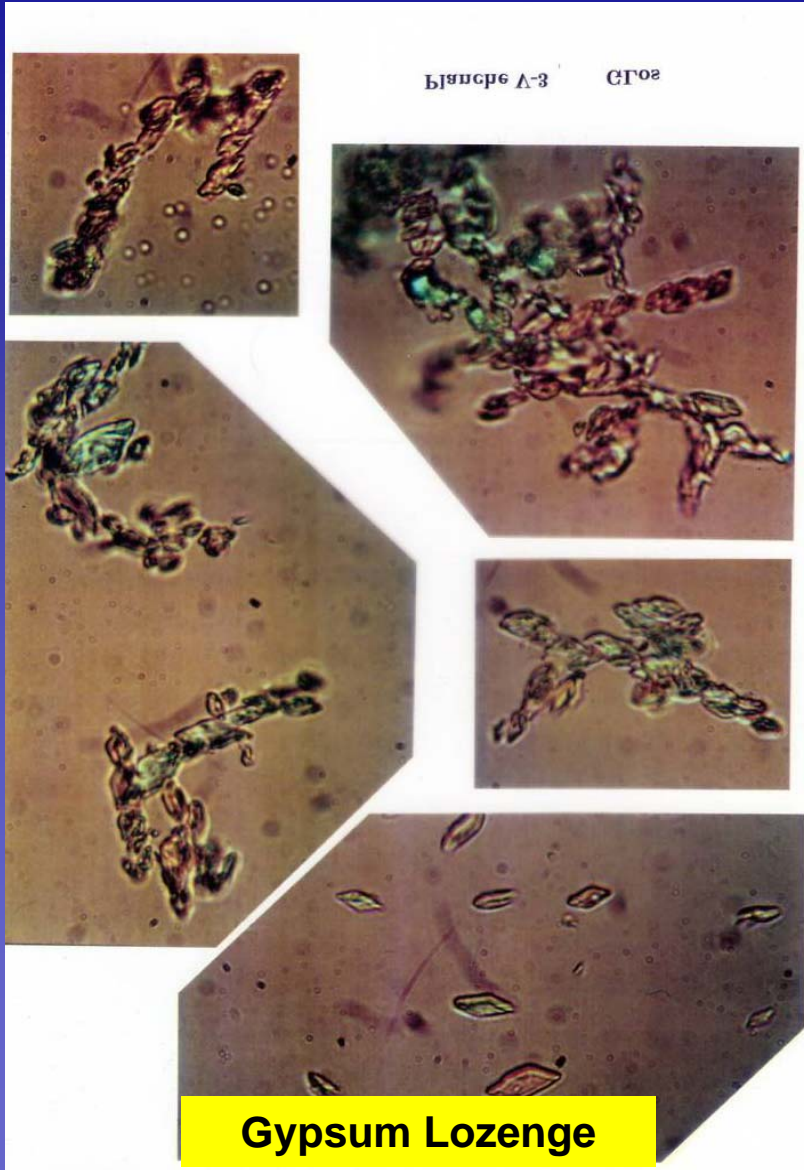
Anhydres

Ciment

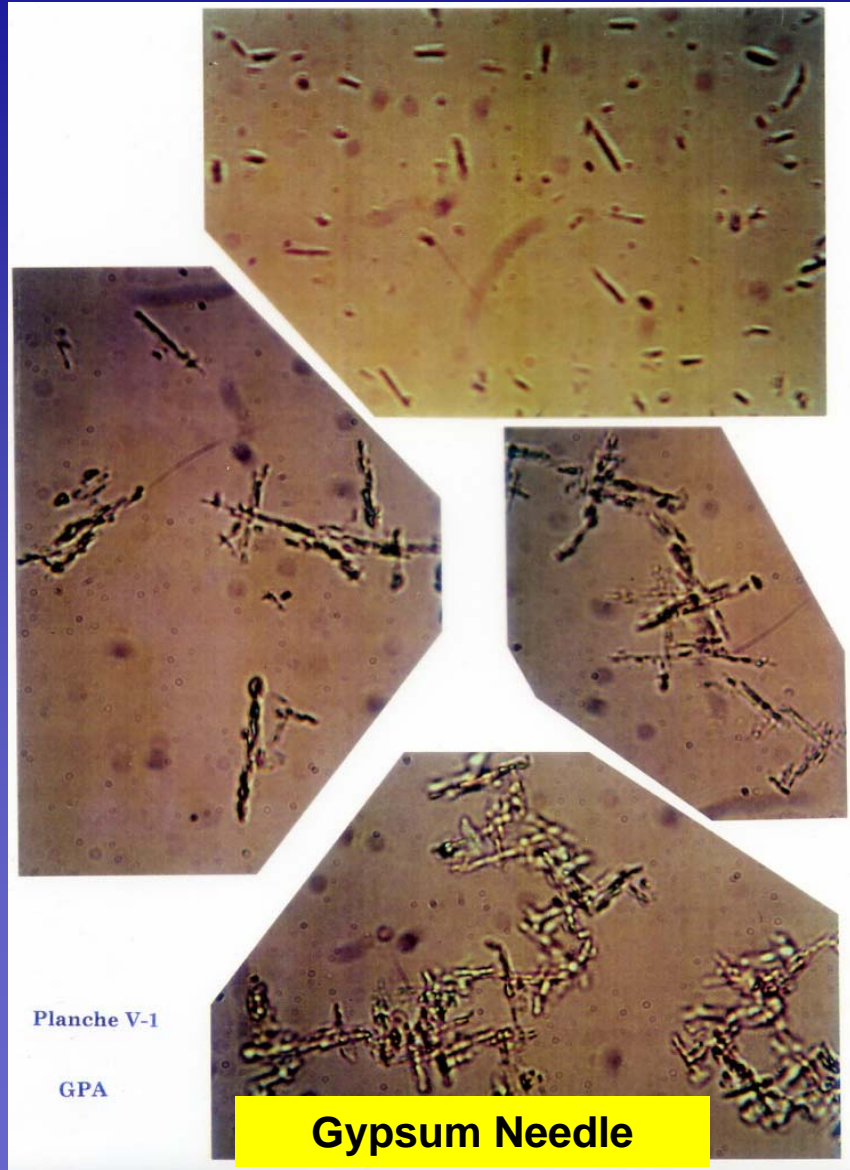
- ➡ Image 3D des surfaces sous atmosphère contrôlée ou en solution
- ➡ Mesure directe des forces entre grains, cristaux ou nanoparticules



Coagulats de gypse



Gypsum Lozenge

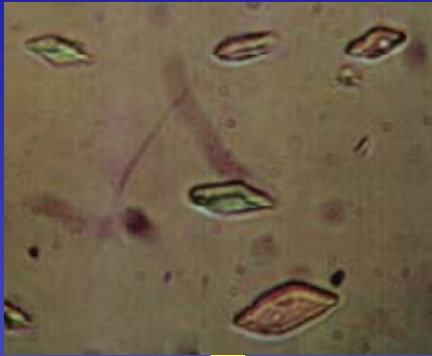


Gypsum Needle



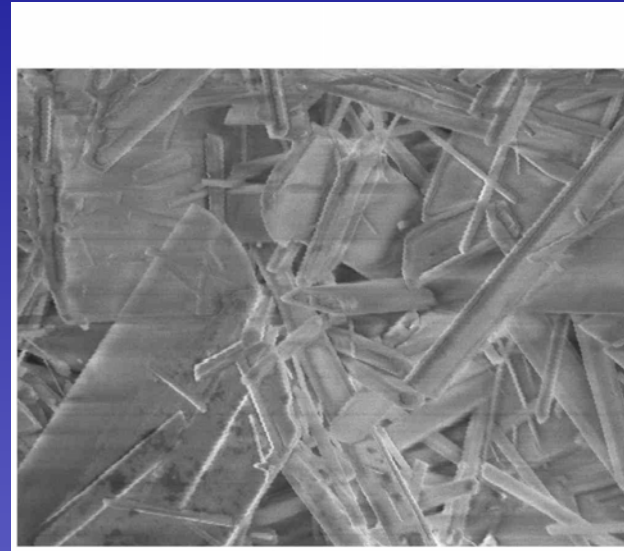
Rapprochement avec le comportement des suspensions

Suspension diluée



- Cohésion spontanée par les faces entre lesquelles les interactions sont les plus fortes : **face (120)_c**

Pâte



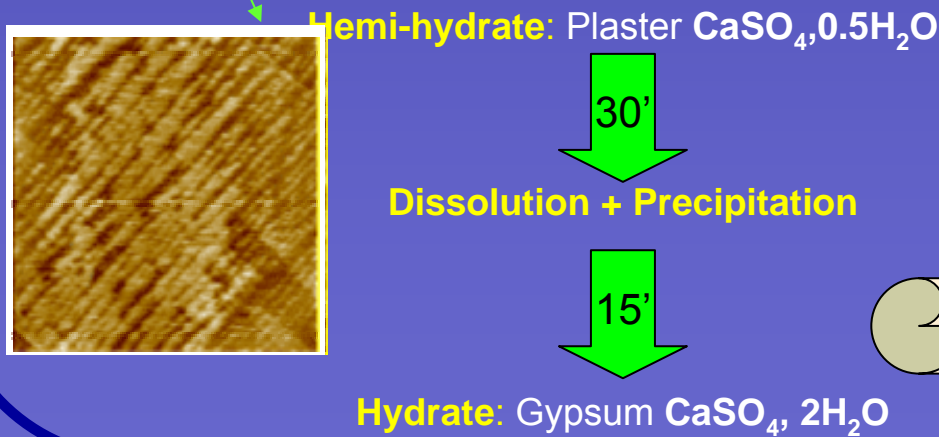
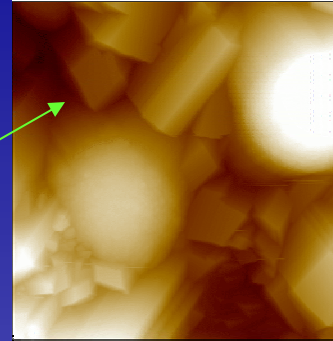
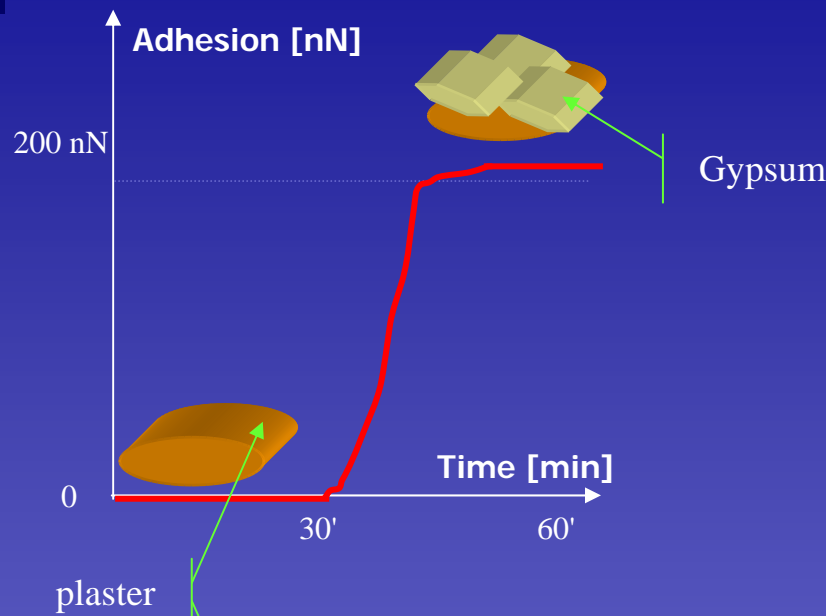
10 μm

Effet de confinement = contacts forcés

- Tous les contacts fortement « cohésifs »
- Pas d'orientations privilégiées



Liants hydrauliques - Système Plâtre / gypse



Plâtre / Gypse

Réactivité des surfaces

Influence du stress sur les propriétés élastiques de la surface du gypse.

Investigation des forces entre cristaux de gypse en solution.

Effet de certains adjuvants.

Investigation des forces entre cristaux de gypse à l'air.

Corrélation entre la réactivité de surface et les forces interparticulaires au cours de la prise du plâtre.

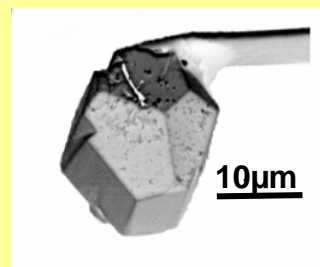
Vieillissement du plâtre



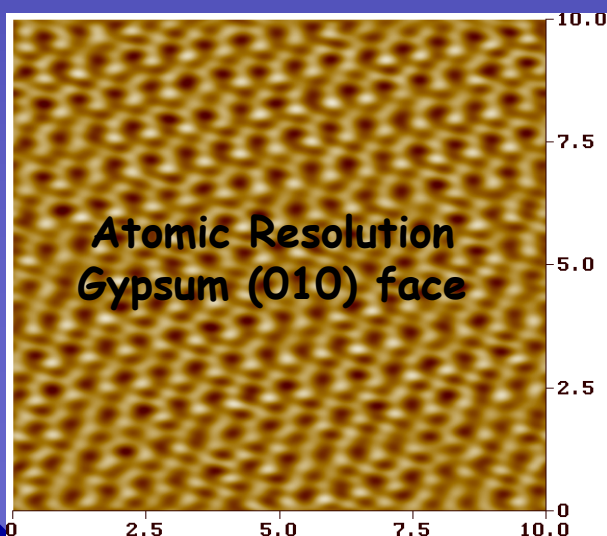
Liants hydrauliques - Système Plâtre / gypse

Avantage du système plâtre/Gypse

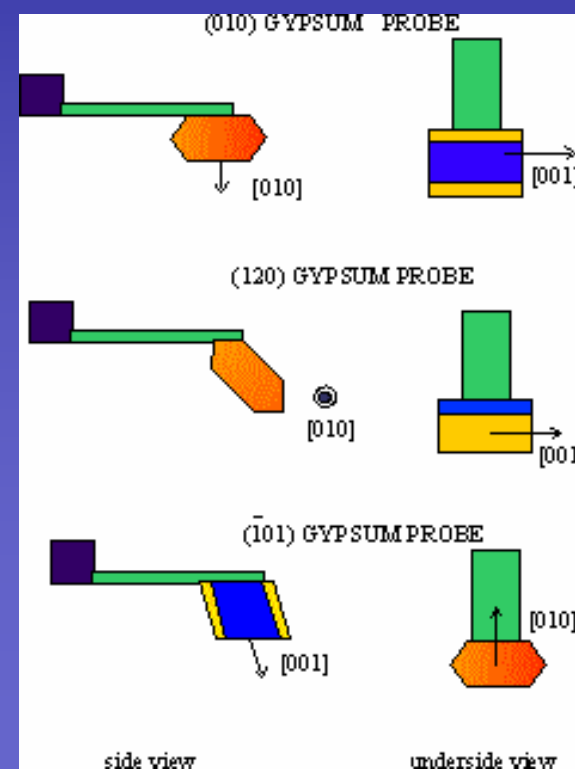
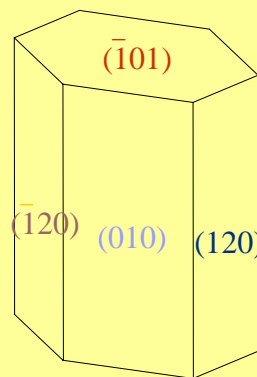
- Phases parfaitement cristallisées du gypse
- 3 faces identifiées par leur structure atomique par AFM
- Analyse topographique possible en environnement variable
- Assemblage aisé de sonde "gypse" pour l'évaluation des interactions entre faces.



Gypsum probe

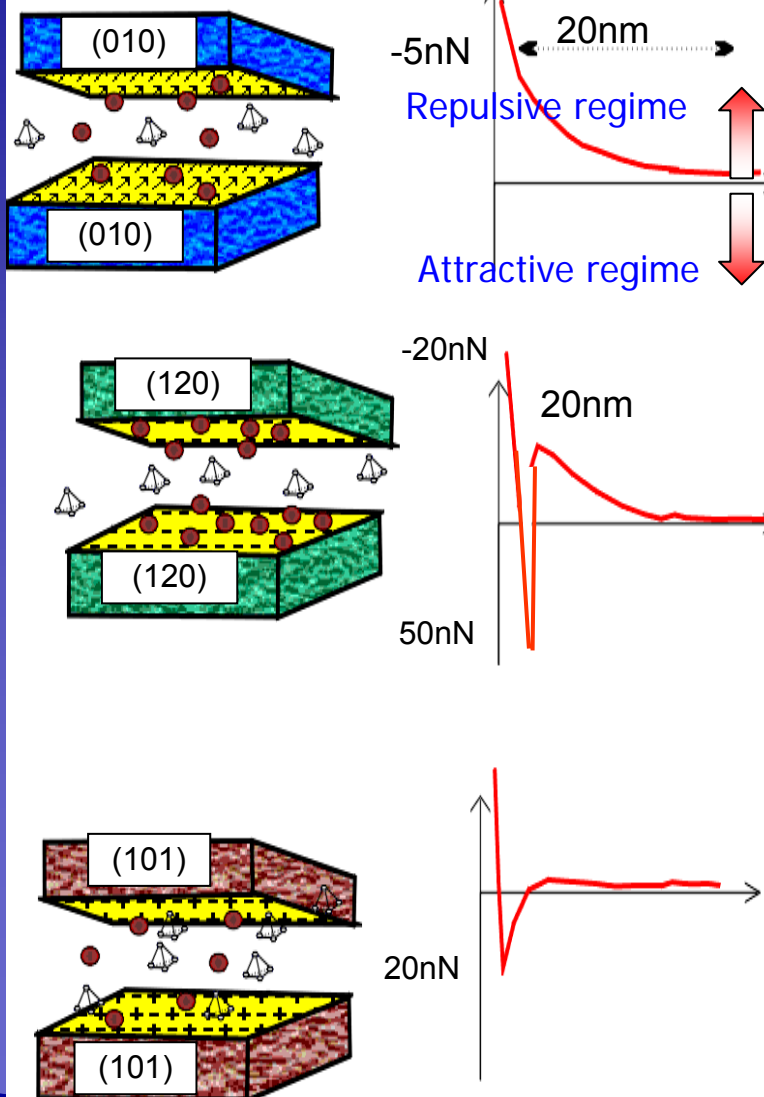


Atomic Resolution
Gypsum (010) face



Liants hydrauliques - Système Plâtre / gypse en solution

Interactions entre faces identiques en solution saturée CaSO_4 ($\beta=1$)



Conclusions sur interactions entre cristaux de gypse en solution

Nature des forces

Force physique spécifique pour chaque faces cristallographiques

Face (120)

⇒ Répulsion électrostatique & Force de corrélation ionique

Face (010)

⇒ Force de polarisation

Densité de dipôle due aux molécules H_2O de la structure

- Face ($\bar{1}01$)

⇒ Force de van der Waals



Liants hydrauliques - Système Plâtre / gypse - Conclusion

Conclusions sur l'analyse des interactions entre cristaux de gypse à l'air

A RH > 35%, forces de capillarité ajoutées ($qq \mu\text{N}$).

A RH < 35%, cohésion entre face (010)_G et autres faces du gypse renforcée par la précipitation de sulfate de calcium aux points de contacts.



Augmentation de la résistance mécanique au cours du séchage

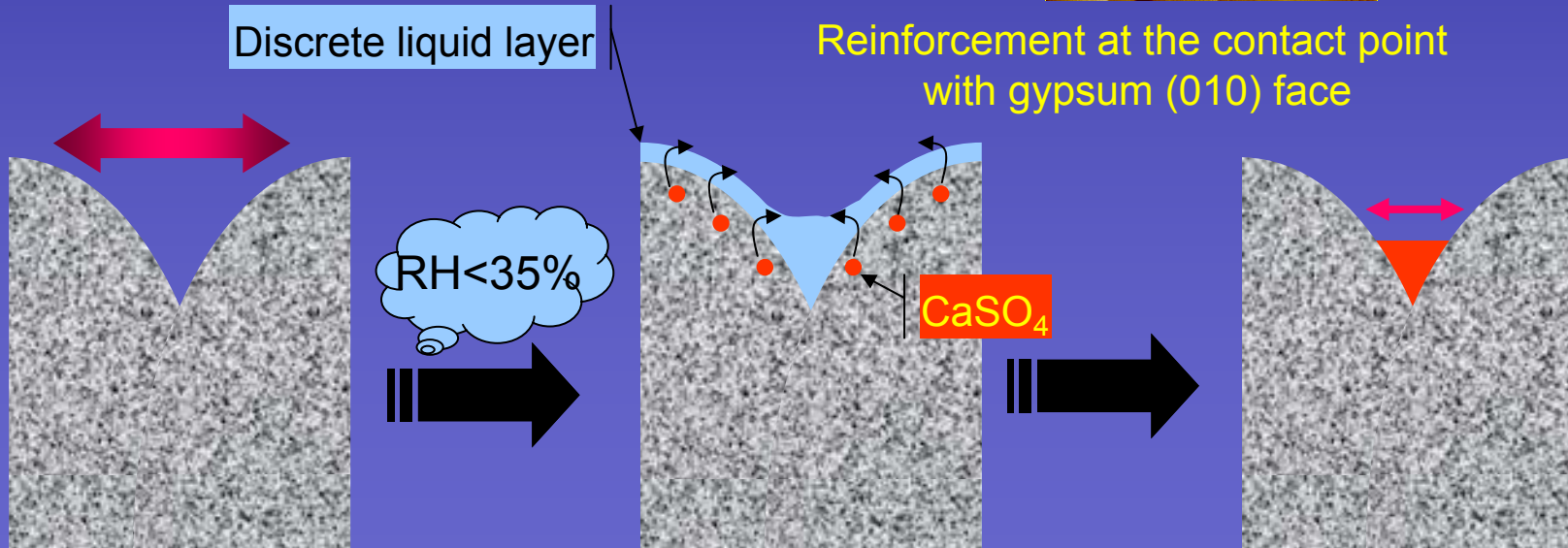
A RH > 60%, dissolution du sulfate de calcium →
diminution de la résistance mécanique

Comportement de face (010)_G

Précipitation induite



RH=30%



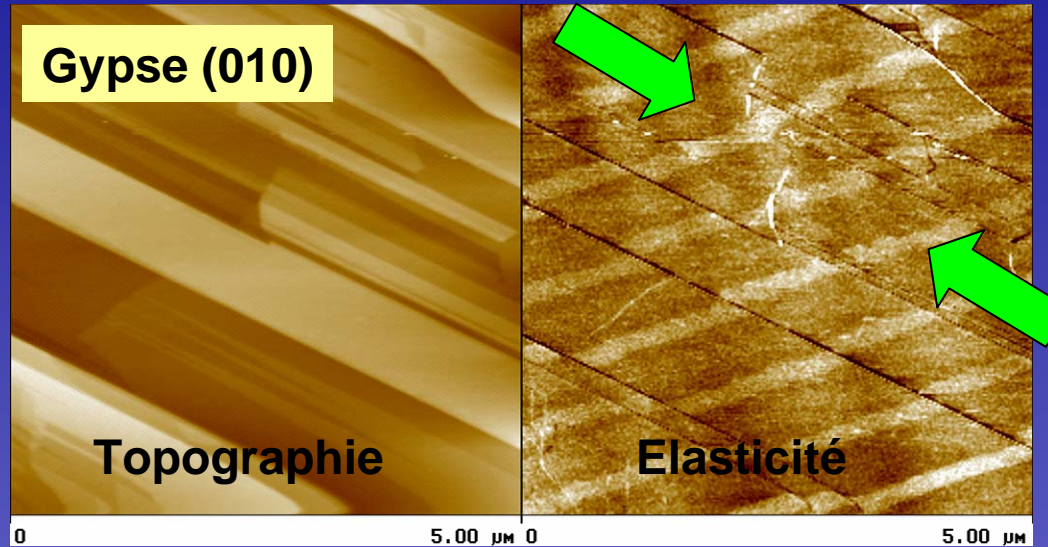
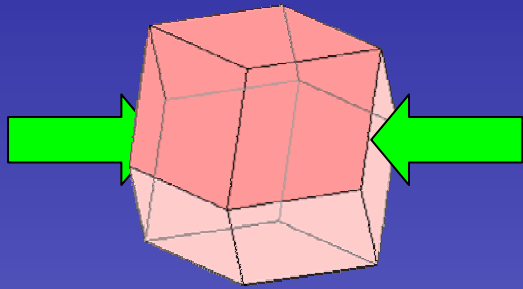
→ Capillary forces in partially saturated pores less than 100 nm controls shrinkage and cracking



Elasticité surfacique des hydrates du plâtre

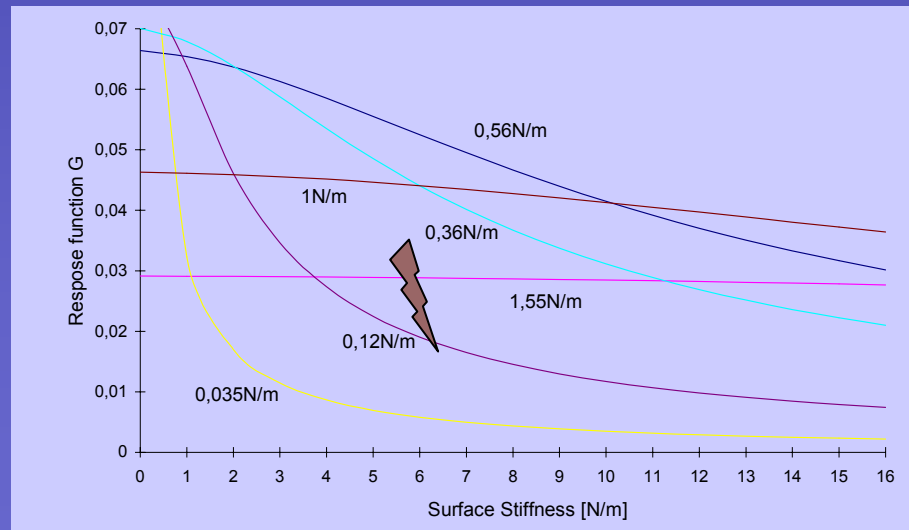
Modulation de Force → Image des variations d'élasticité en surface

Contrainte axiale



Modélisation

💣 Choix de la constante de raideur appropriée à la raideur de la surface.

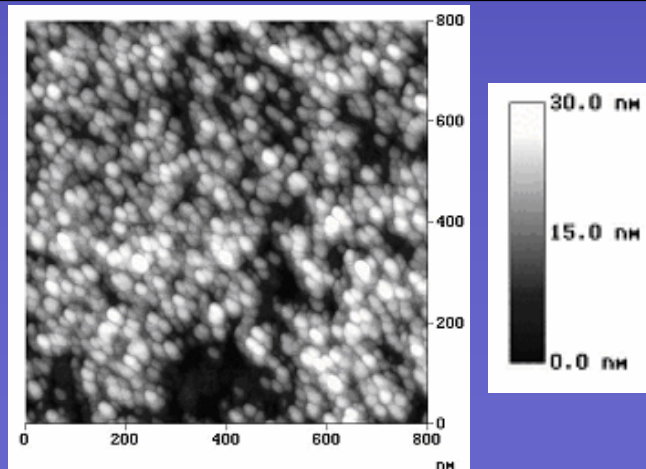




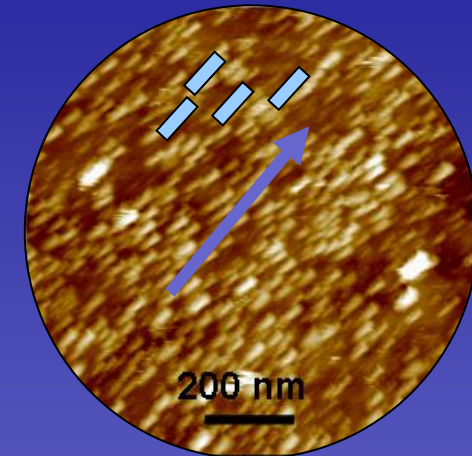
Liants hydrauliques - Système Ciment/Hydrate C-S-H

Ciment / C-S-H

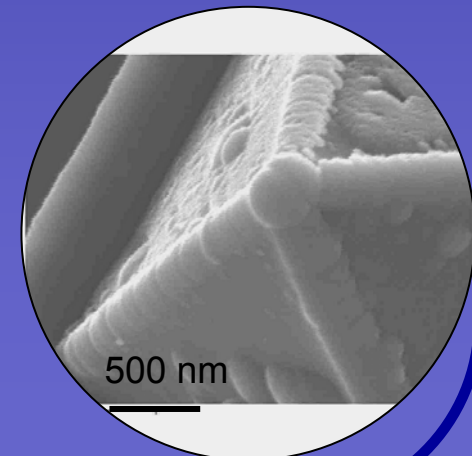
- Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium (C-S-H).
- Investigation de la structure des C-S-H
- Propriétés mécaniques des nanoparticules.
- Investigation des forces à l'origine de la cohésion du ciment.
- Etude des processus de diffusion des ions au cours de la prise du ciment
- Effet de certains adjuvants



C-S-H nanoparticles



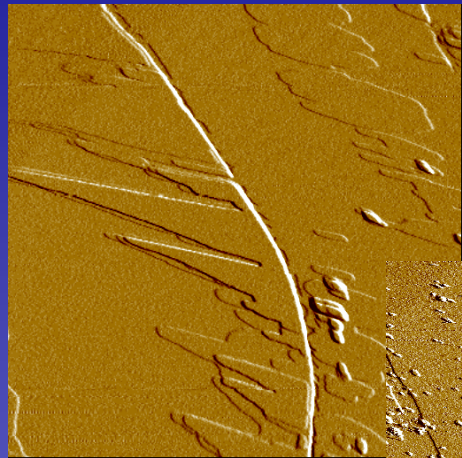
Latex probe





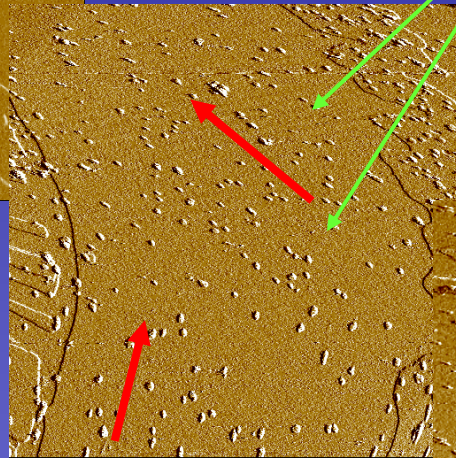
Liants hydrauliques - Croissance des hydrates du ciment

Observation *in-situ* de la croissance des hydrates sur calcite CaCO_3



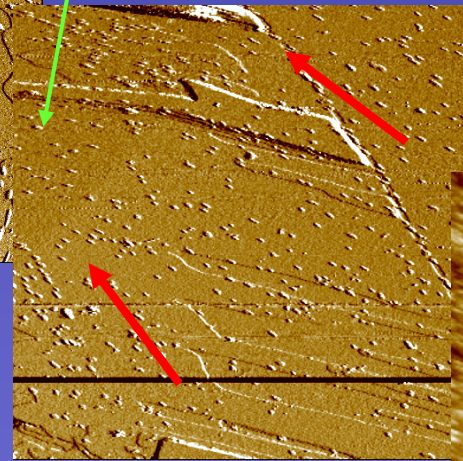
t=0

C-S-H orientation

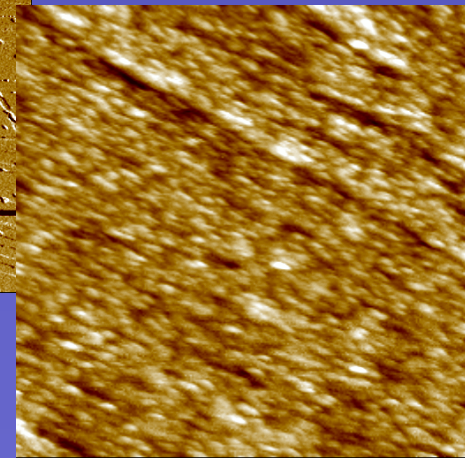


t=15'

C-S-H nanoparticles



t=20'



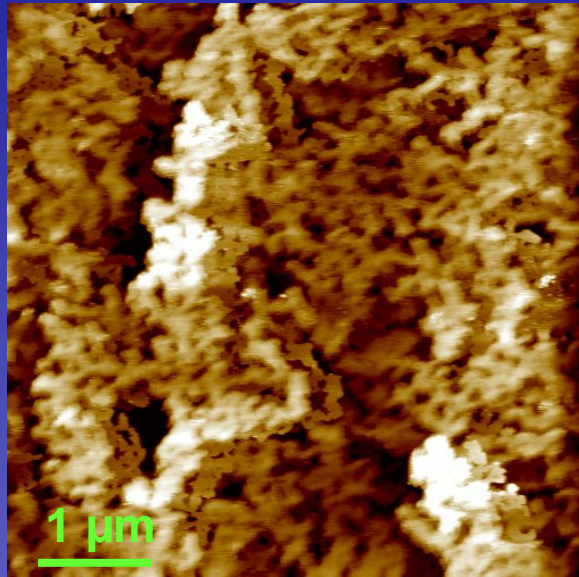
t=45'

Scan range: 1.5 μm
Scan rate : 3 $\mu\text{m/s}$



Liants hydrauliques - Cristallisation des hydrates du ciment

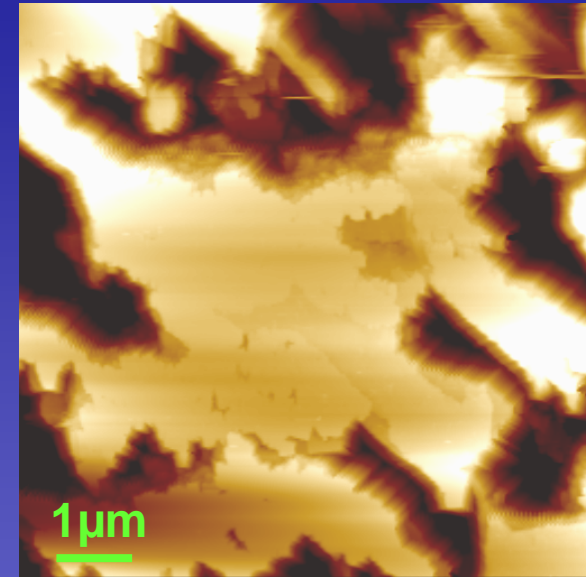
Croissance des hydrates sur calcite CaCO_3



Equilibrium in
 Ca(OH)_2 solution



induces a
crystallization



- ✚ Recristallisation à l'équilibre → formation de microdomaines – **Mûrissement d'Ostwald**
- ✚ Domaines micrométrique et atomiquement plan obtenu après équilibre en solution d'hydroxyde de calcium.
- ✚ Résolution atomique obtenue dans des solutions électrolytiques de différents rapports Ca/Si.
- ✚ **Rugosité ~ $0.1 \text{ nm}/\mu\text{m}^2$** → facteur non limitatif pour l'étude des interactions.



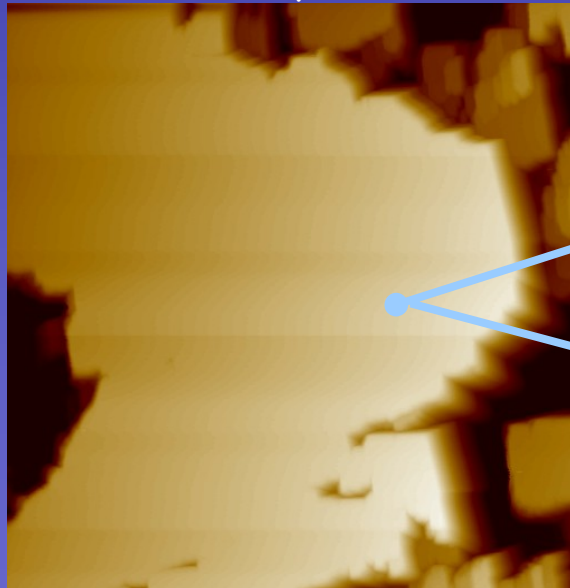
Liants hydrauliques - Structure atomique des hydrates du ciment

Evolution de la structure des hydrates avec la solution ionique

- Image AFM haute résolution
- Solutions d'hydroxyde de calcium : $1 < [\text{Ca}(\text{OH})_2] < 20$ mmol/L

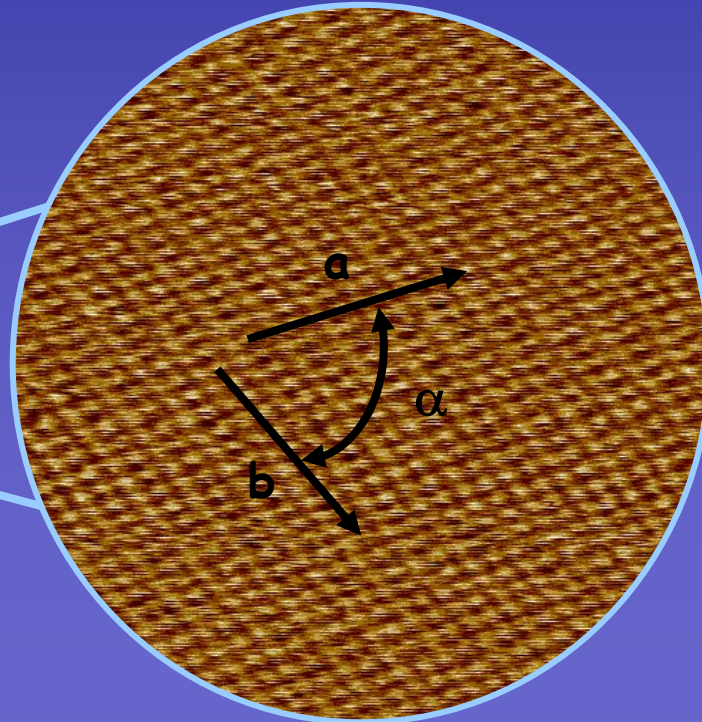
$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 4$ mmol/L

Hydrates cristallisés
 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$



**Zoo
m**

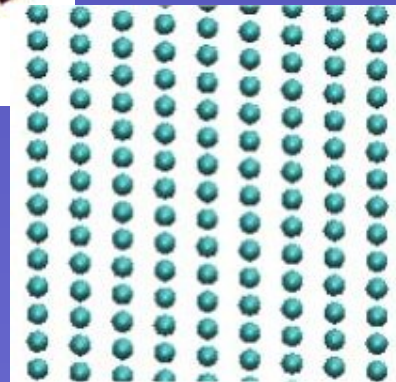
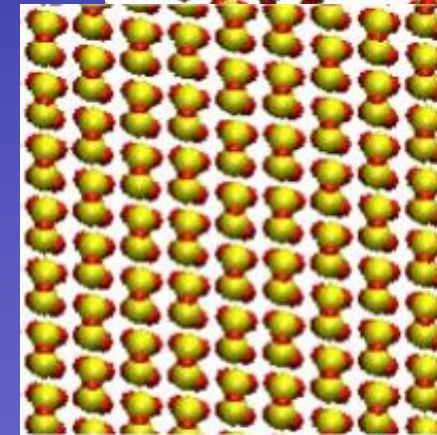
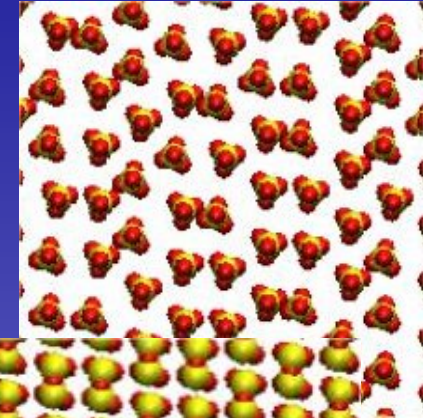
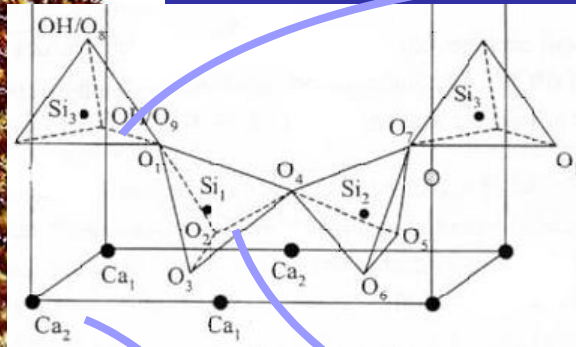
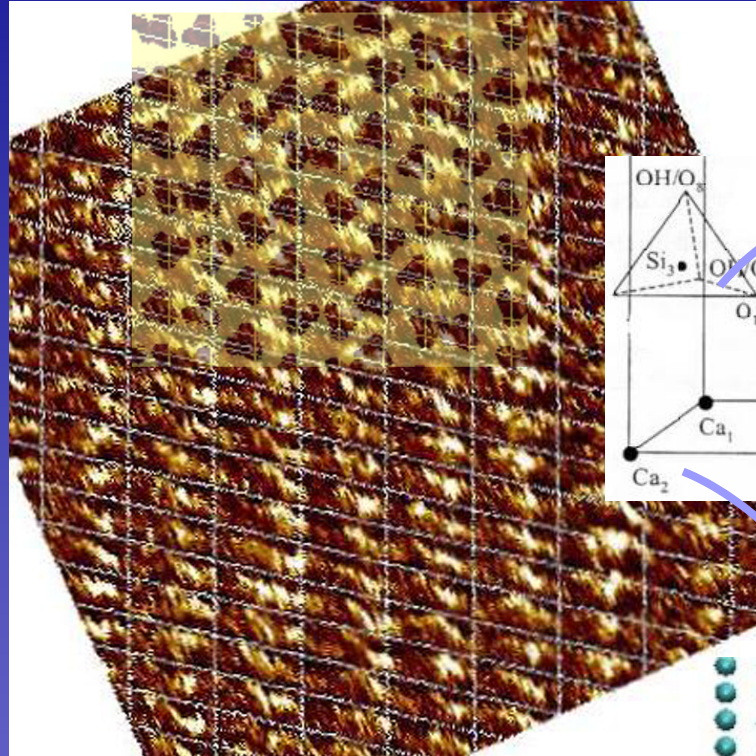
Résolution atomique
 $20 \times 20 \text{ nm}^2$





Liants hydrauliques - Structure atomique des hydrates du ciment

Simulation numérique de la structure atomique des hydrates du ciment



Dimensions de la maille calculée :

$$\begin{aligned} a &= 5,87 \text{ \AA} \\ b &= 2,44 \text{ \AA} \\ \alpha &= 103,4^\circ \end{aligned}$$

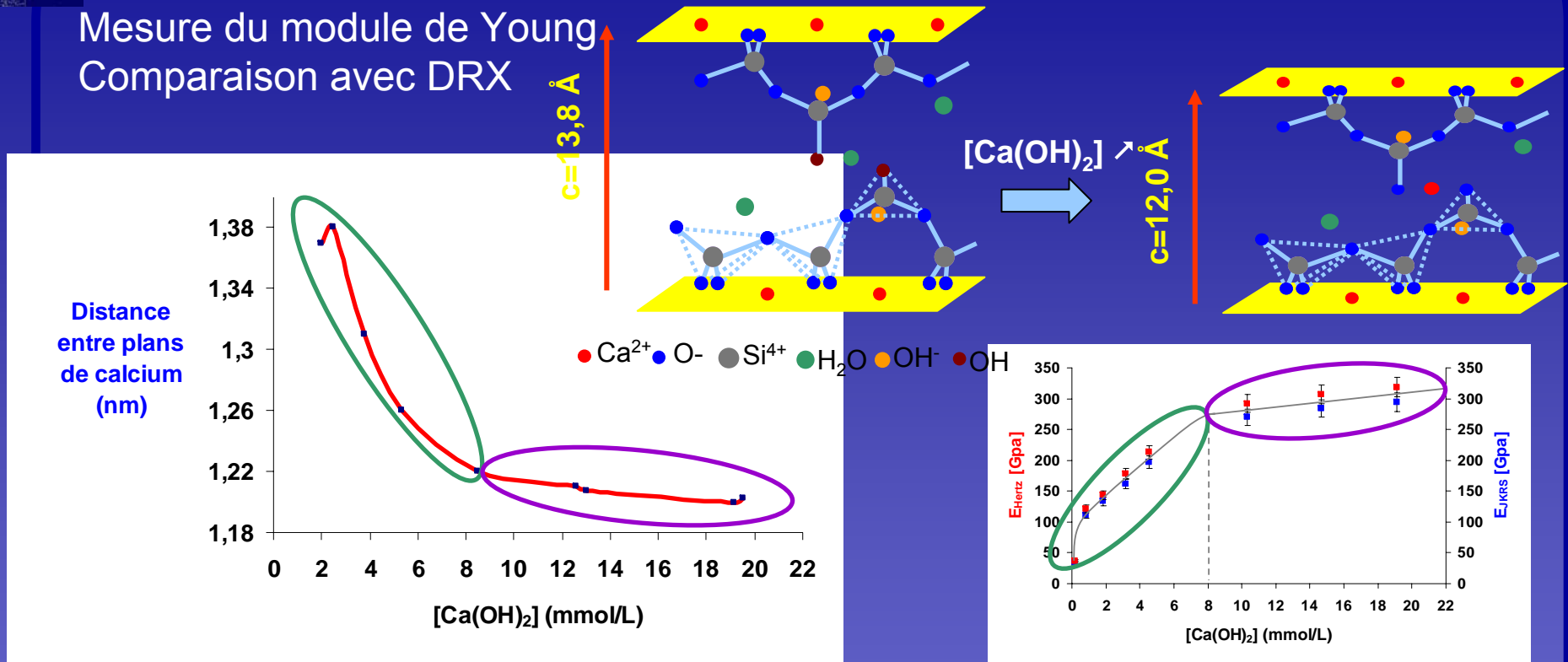
Dimensions de la maille AFM :

$$\begin{aligned} a &= 11,70 \text{ \AA} \\ b &= 4,91 \text{ \AA} \\ \alpha &= 103,3^\circ \end{aligned}$$



Liants hydrauliques – Module d'élasticité en surface des hydrates

Mesure du module de Young
Comparaison avec DRX



- Diminution de la distance entre deux plans de calcium pour [Ca(OH)₂] < 8 mmol/L
 - **Augmentation de la compacité des hydrates**
 - **Augmentation du module élastique** perpendiculaire au plan de l'hydrate du ciment.
- Stabilité de la distance entre plans de calcium pour [Ca(OH)₂] > 8 mmol/L
 - **Stabilité du module élastique** perpendiculaire au plan de l'hydrate. (Klur I. et al, 1998)



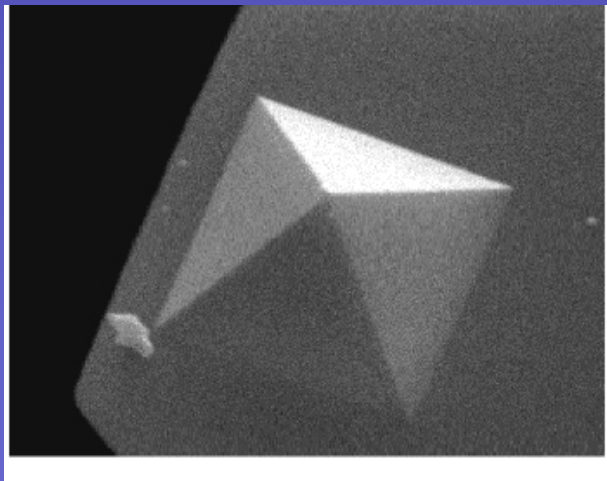
Liants hydrauliques – Cohésion des hydrates du ciment

- Préparation des sondes

Imaging Mode

Sonde AFM :

Sonde commerciale Si_3Ni_4



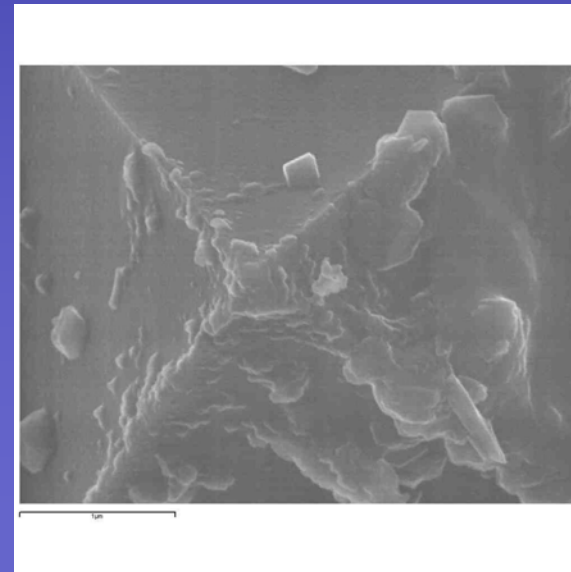
Force Measurement Mode

Sonde Si_3Ni_4 fonctionnalisée

C-S-H synthétisé **en solution saturée $\text{Ca}(\text{OH})_2$**



Sonde équilibrée en solutions ioniques



Liants hydrauliques – Cohésion des hydrates du ciment

Conclusions sur l'analyse des interactions entre C-S-H

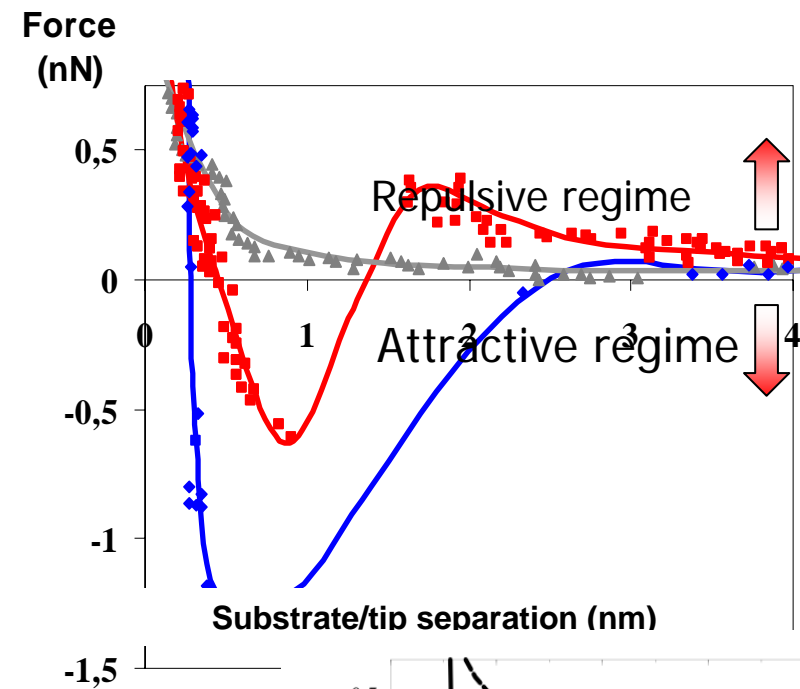
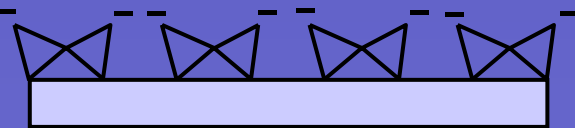
Différentes solutions interstitielles utilisées pour séparer les paramètres

Forces identifiées comme des forces de **corrélation ionique**

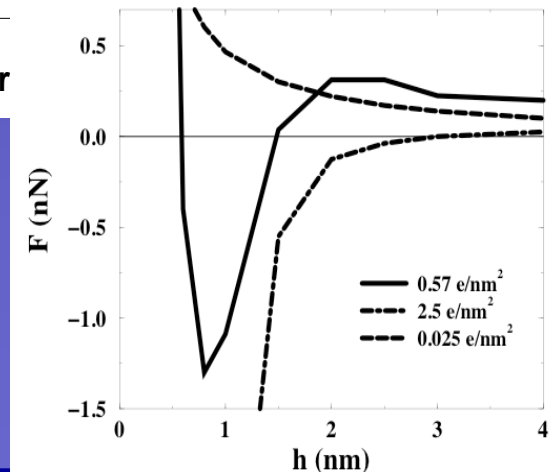
Importants paramètres :

- Concentration en calcium
- pH (densité de charge)

pH détermine la densité de charge surfacique



sépar





Microscopie à force atomique

APPLICATION EN PHARMACOLOGIE



Applications en pharmacologie

Problématique

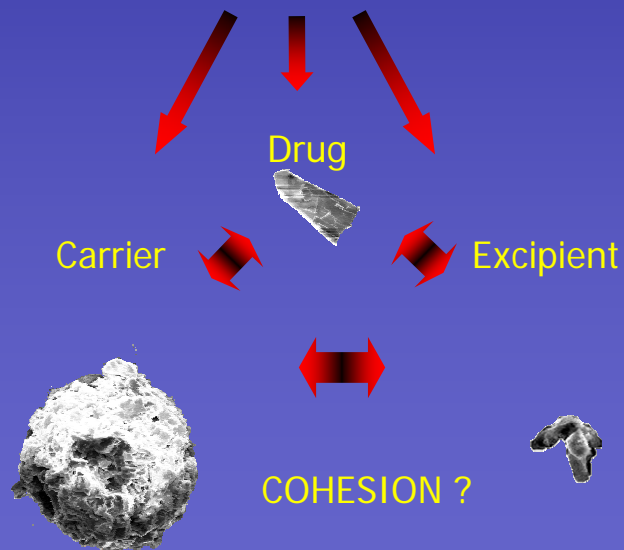
Etude de l'affinité entre composés utilisés dans la problématique du médicament pour inhalation

Collaboration : GlaxoSmithKline, Gattefosse, Pfizer

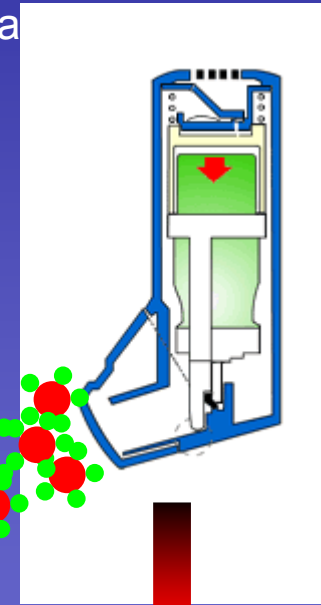
Affinité entre **transporteur** (lactose), **excipients** (octaacétate de cellobiose...) et **principe actif** (famille des broncho-dilatateurs) de nature chimique différente.

Problématique du **médicament générique** et de l'utilisation d'excipients bas

3 systèmes granulaires



Bouche et trachée
~32% HR et 25°C



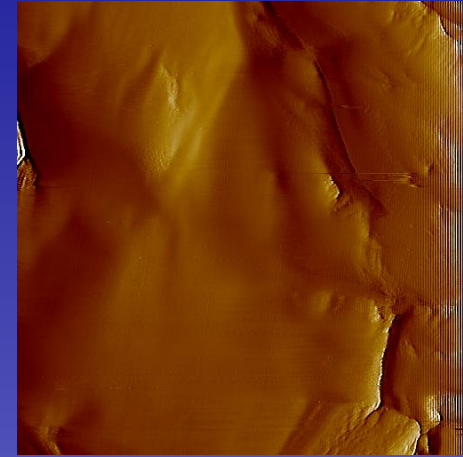
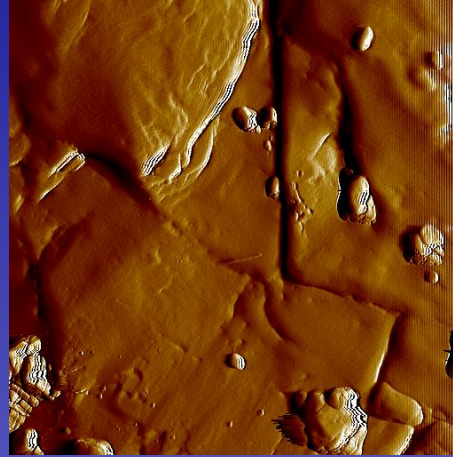
Bronches

85% HR et 37°C

Applications en pharmacologie

Analyse sur zone identique à 24h, 48h, 7j, 1 mois, 3 mois et 6 mois

De la réactivité des composés en atmosphère contrôlée



De la cohésion

- des composés seuls
- de couple de composés
- de composés ternaires



Affinity scale

Crystal	Lactose	HDMSO	Fluor	B	A	A needle	B+Lactose	B797+HDMSO	B797+Fluor	B+A+lactose	B+A+D	A+Lactose	A+HDMSO	A+Fluor	An+Lactose	An+HDMSO	An+Fluor
Probe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si probe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lactose probe	-	+	+	+	+++ ++	-	-	+++ ++	++	++	+	-	-	+	+	-	++
HDMSO probe	+	-	-	+	+	-	+	+	++	+	+	+	-	+++ +	-	-	+
A probe	++	++	+	+	+++ +	+	+	+++ ++	+++ +	+++	+	+	+	+	-	+	++



Microscopie à force atomique

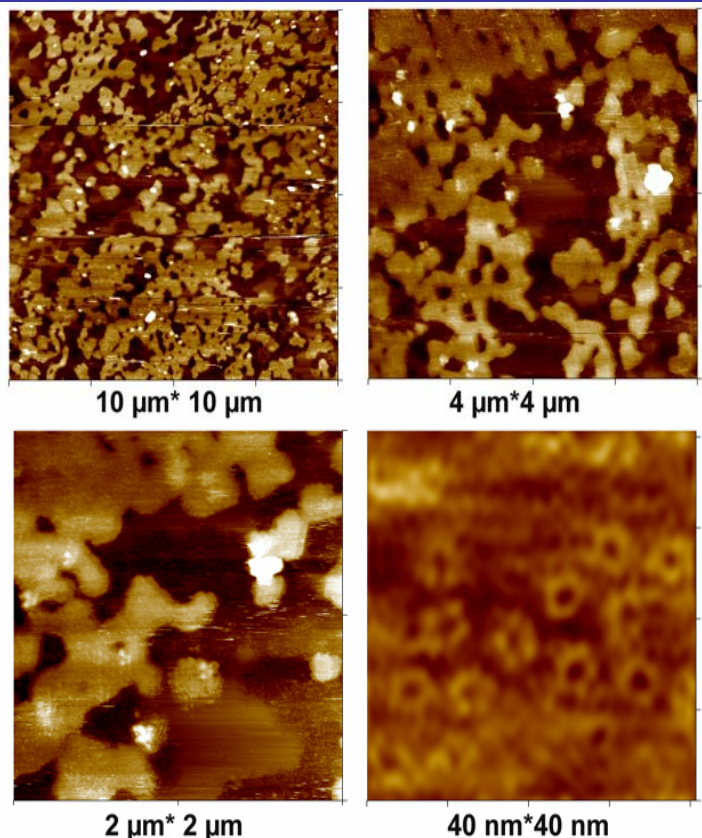
APPLICATION EN BIOPHYSIQUE



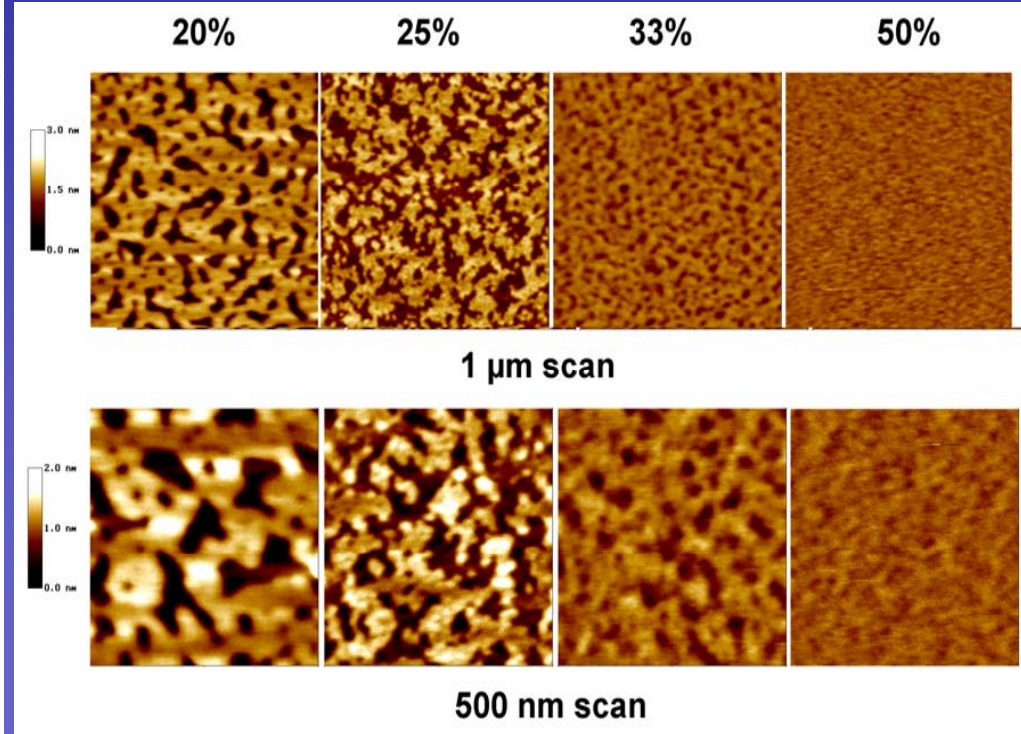
Etude de membranes biomimétiques

Topographies du mélange
DPPC/DOPC + 1% GM1 après
incubation avec la toxine du choléra

Observation en liquide

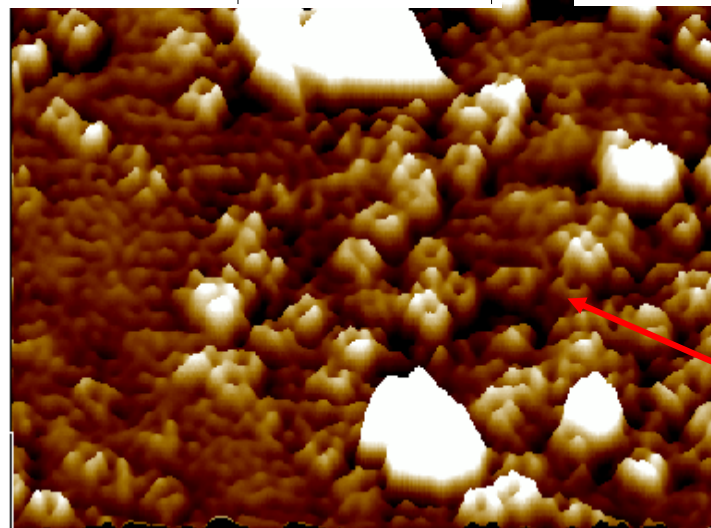
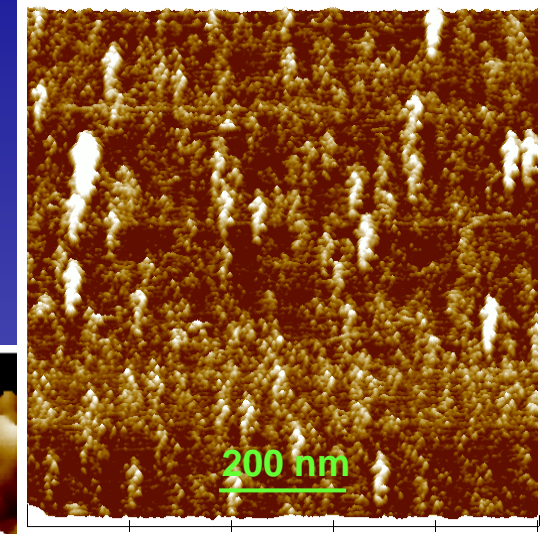
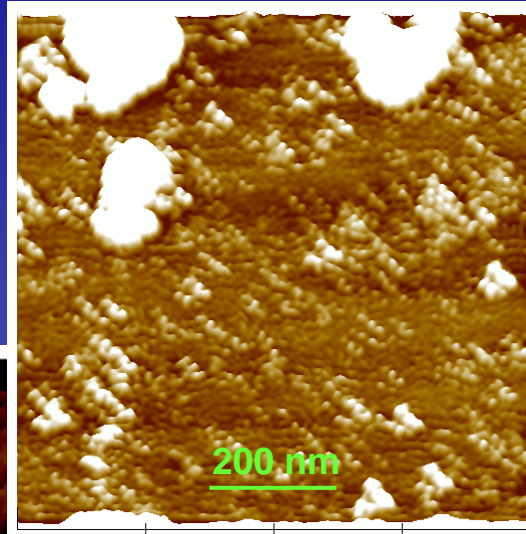
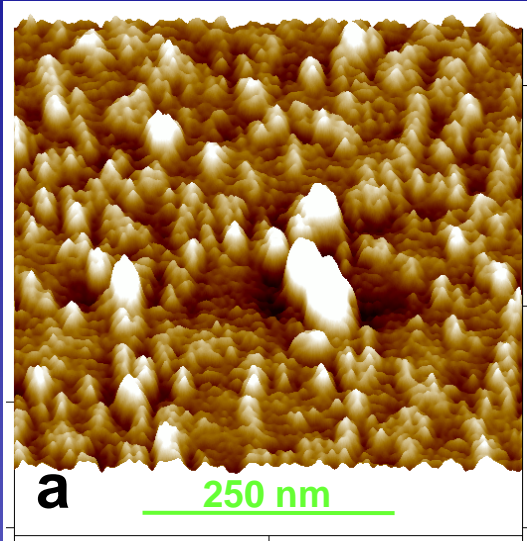


Topographies des monocouches
Sphingomiéline/POPC (3/1)
différentes concentrations de cholestérol

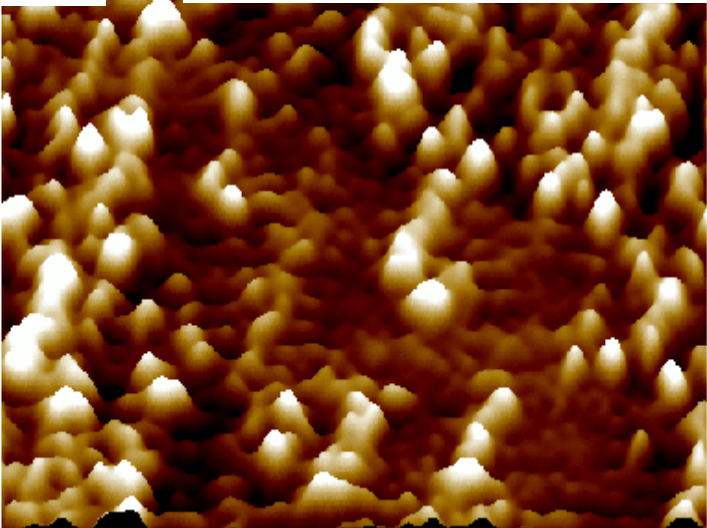




Effet de la photoinduction sur l'organisation membranaire



Spinach leaf
Effect of
Photoinduction
on membrane
organization
**Channel-like
structure**



Range : 500 nm – Height : 20 nm

Range : 250 nm – Height : 20 nm





Effet des UV sur l'élasticité membranaire

Results

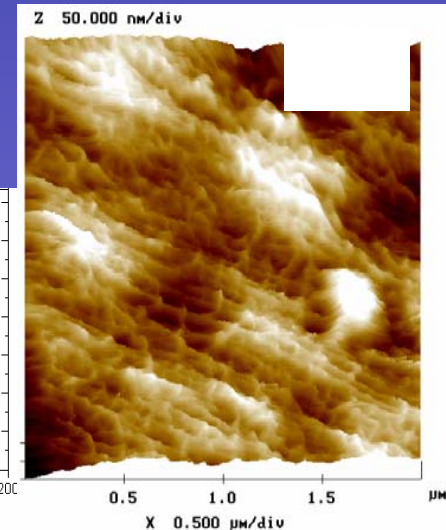
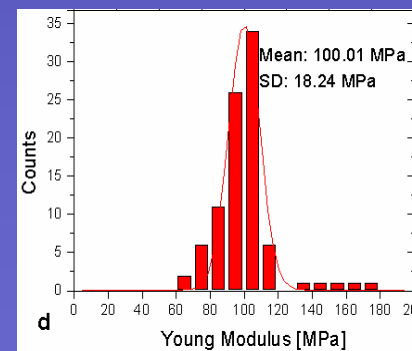
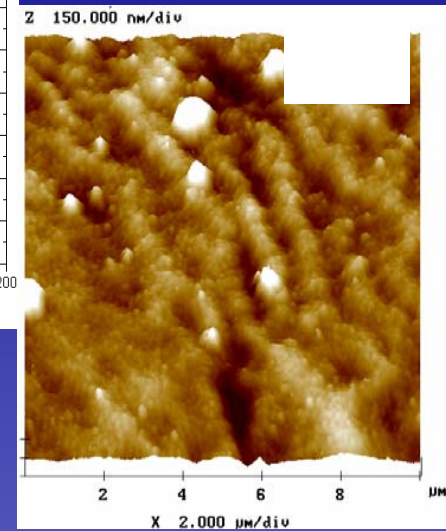
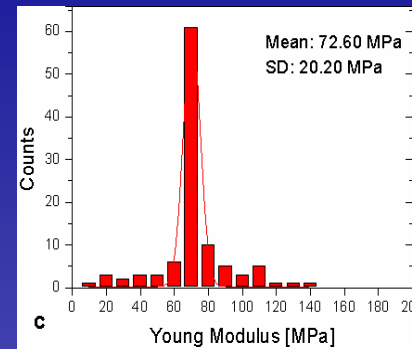
UV light induces changes of cell-wall topography associated with a loss of elasticity. Such events occur as soon as three hours following UV treatment.

The lost of softness after UV stress may be related to the simultaneous increase of phenols cross-linked to the cell-wall (data not shown).

Similar as results obtained using an elicitor purified from *Botrytis cinerea*,

→ **General response to elicitation.**

These changes certainly play a role to prevent plant infection by pathogens.



Ultramicroscopy Vol. 100:3-4, 171-178 (2004)



CONCLUSIONS

AFM: Technique appropriée à l'étude des systèmes divisés

- Etudes autorisées en atmosphère contrôlée (0-85%RH), en température (5°C-250°C), en solution ($3 < \text{pH} < 14$)...
- Cinétique d'hydratation, de croissance, de dissolution...
- Résolution atomique → Structure atomique de systèmes cristallisés
- Machine de force → Identification des forces
- Nanoindentation → Evolution des propriétés mécaniques



CONCLUSIONS



AFM: Technique appropriée à l'étude des surfaces à l'échelle nanométrique.



Aucune préparation de l'échantillon

- Echantillon conducteur ... isolant
- Etude sous atmosphère contrôlée (température, humidité, gaz...)
- Etude in-vitro d'échantillon biologique.



Etude de cinétique

- Hydratation
- Oxydation
- Dissolution – croissance
- Adsorption...



CONCLUSIONS



AFM: Technique appropriée à la nanomécanique.



Détermination de l'affinité entre deux objets

- Cohésion – adhésion...
- Répulsion électrostatique...
- Attraction électrostatique...



Nanoindentation

- Propriété visciélastique de surface
- Caractérisation de phase chimique...



Autres applications

- Nanoprinting – lithographie nanométrique...
- Electrochimie
- Développement de capteurs...



Collaborateurs

 C. Plassard, S. Lesko, M. Febvre, E. Finot, H. Di Murro

Dept. Nanoscience, ICB UMR CNRS 5209

 I. Pochard, A. Nonat, C. Labbez, J.C. Mutin

Dept. Réactivité des interfaces, ICB UMR CNRS 5209

Sponsors



Lafarge L.C.R.



GlaxoSmithKline



Pfizer



Sika Technology AG



C.N.R.S.



Région Bourgogne



M.N.E.R.T.





Références bibliographiques



Plâtre / Gypse

E. Finot, E. Lesniewska, J.C. Mutin, J.P. Goudonnet. *Reactivity of gypsum faces according to relative humidity by SFM*. Surface Science Vol. 384 (1-3), 201, 1997.

E. Finot, E. Lesniewska, J.P. Goudonnet, J.C. Mutin. *AFM study of forces between microcrystals of gypsum*. Hydration and Setting of Cements, Ed Chapman and Hall, Proceedings Second Rilem Workshop on Hydration and Setting, 11-13 Juin, 1997.

E. Finot, E. Lesniewska, J.P. Goudonnet, J.C. Mutin. *Influence des contraintes sur les propriétés élastiques de surface du gypse par microscopie à force atomique*. C. R. Acad. Sci. Vol. 325 Série IIB, 577, 1997.

E. Finot, E. Lesniewska, J.P. Goudonnet, J.C. Mutin. *La mesure directe des forces de liaison entre les hydrates appliquée à la prise de plâtre*. Revue Française de Génie Civil, Vol. 2(7), 781, 1998.

E. Finot, E. Lesniewska, J.C. Mutin, J.P. Goudonnet. *Investigation of surface forces between gypsum crystals in electrolytic solutions using microcantilevers*. J. Chem. Phys., Vol. 111 (14), 6590, 1999.

E. Finot, E. Lesniewska, J.P. Goudonnet, J.C. Mutin. *Correlation between surface forces and surface reactivity in the setting of plaster by atomic force microscopy*. Applied Surface Science, Vol. 161, 316, 2000.

E. Finot, E. Lesniewska, J.P. Goudonnet, J.C. Mutin. *Investigation of surface forces between gypsum microcrystals in air using atomic force microscopy*. Langmuir, Vol. 16 (9), 4237, 2000.

E. Finot, E. Lesniewska, J.P. Goudonnet, J.C. Mutin, M. Domenech, A. Aït Kadi. *Correlating surface forces with surface reactivity of gypsum crystals by scanning force microscopy. Comparison with rheological properties of plaster*. Solid State Ionics, Vol. 141-142, 39, 2001.



Références bibliographiques (2)

Ciment / CSH

- L. Nachbaur, P.C. Nkinamubanzi, A. Nonat, J.C. Mutin. *Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration*, J. Col. Int. Sci., Vol. 202, 261-268, 1998.
- S. Gauffinet, E. Finot, E. Lesniewska, A. Nonat. *Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par Microscopie à Force Atomique*. Compte rendu de l'Académie des Sciences, Vol. 327, Série IIb, 231, 1998.
- L. Choplin, P. Marchal, J.C. Mutin, A. Nonat, L. Nachbaur, S. Gauffinet, E. Finot, E. Lesniewska. *Hydratation et prise des pâtes de ciment. Rhéologie des systèmes polyphases : rôle des interfaces et interphases*. Cahiers de Rhéologie, Paris, 16(1), 447, 1998.
- S. Lesko, E. Lesniewska, A. Nonat, J.C. Mutin, J.P. Goudonnet. *Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion*. Ultramicroscopy, Vol. 86, 11-21, 2001.
- C. Plassard, E. Lesniewska, J.P. Perez, S. Gauffinet, I. Pochard, A. Nonat. *Investigation of the structure and the mechanical properties of calcium hydrosilicates*. Anal. Chem., Vol. 28. 54, 2003.
- C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat. *Investigation of the surface structure and elastic properties at the nanoscale of Calcium Silicate Hydrates*. Ultramicroscopy, Vol. 100, 331-338, 2004.
- C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat. *Nanoscale experimental investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement*. Langmuir, Vol. 21, 7263-7270, 2005.

Institut Carnot de Bourgogne ICB UMR CNRS 5209 – DIJON



High Speed Train :
1h40 min from
PARIS CDG Airport

