

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

IMAGERIE MULTIFONCTIONNELLE PAR MICROSCOPIE ÉLECTROCHIMIQUE À BALAYAGE COUPLÉE  
À LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

MAÎTRISE EN CHIMIE (3411)

PAR

ALEC DORVAL

JUIN 2023

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier tous les membres de l'équipe de recherche du Pr. Byers : Romaric, Tao, et Samaneh, ainsi que le Pr. Joshua Byers pour m'avoir supporté et aidé pendant ces trois dernières années de recherche. J'aimerais aussi remercier le Pr. Ali Nazemi pour m'avoir orienté vers une équipe de recherche où il m'a été possible de trouver et développer ma passion.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	ii
TABLE DES MATIÈRES .....	iii
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	ix
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS .....	x
RÉSUMÉ .....	xii
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 La microscopie électrochimique à balayage (SECM) .....	2
1.1 Les microélectrodes .....	2
1.2 Retour de signal et courbes d’approche .....	5
1.3 Modes d’opération.....	7
1.4 Impact de la géométrie .....	9
1.5 Exemples de SECM .....	13
CHAPITRE 2 La microscopie à force atomique (AFM) et le couplage AFM-SECM.....	18
2.1 l’AFM, en général .....	18
2.2 Une autre façon de faire de l’AFM : le diapason (tuning fork) .....	23
2.3 Le couplage AFM-SECM .....	26
2.3.1 Avantages du couplage AFM-SECM .....	29
2.4 Autres exemples d’utilisation d’AFM-SECM .....	32
CHAPITRE 3 Instrumentation, montage, et résultats .....	35
3.1 Le microscope AFM MultiView 2000 de Nanonics.....	35
3.2 Instrumentation, montage et conditions expérimentales.....	37
3.2.1 Instrumentation .....	37
3.2.2 Logiciels de traitement de données.....	37
3.2.3 Solution analysée .....	37
3.2.4 Montage et préparation de l’instrument.....	38
3.3 Courbes d’approches et autres méthodes de caractérisation des pointes .....	40
3.4 Cartographie et distance pointe-substrat.....	48
3.5 Prise de CV à des points arbitraires et production de vidéos .....	56

CONCLUSION .....61

ANNEXE A Code pour la création de frames individuel.....63

RÉFÉRENCES .....64

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Schéma de fonctionnement général des microscopies à balayage de sonde.....	1
Figure 2. Différents comportements de diffusion lors des régimes (A) à temps courts et (B) à temps longs. [7] Reproduit et traduit avec permission. Copyright 2007 Elsevier. ....	2
Figure 3. Comportement typique d'une macroélectrode (gauche) et d'une microélectrode (droite). Les flèches indiquent la direction du balayage de potentiel.....	3
Figure 4. Schémas des situations courantes en SECM. A) Diffusion non restreinte dans le gros de la solution. (État stationnaire) B) Diffusion restreinte et feedback négatif. C) Recyclage des espèces électrochimiques et feedback positif. ....	5
Figure 5. Formes typiques des courbes d'approche en situations de feedbacks négatifs (gauche) et positifs (droite).....	6
Figure 6. Autres modes d'opération SECM. A) génération-collection B) compétition C) direct D) potentiométrique. Reproduit de [10] avec permission. Copyright 2016 ACS publications .....	7
Figure 7. Schématisation des efficacités de collection pour les modes SG/TC (gauche) et TG/SC (droite)..	8
Figure 8. Conditions limitantes pour la simulation de la diffusion d'O <sub>2</sub> près d'une microélectrode a) plane b) encastrée c) en saillie d) conique. [11] Obtenu avec permission de John Wiley and Sons (USA)..	10
Figure 9. Schéma de diffusion des espèces "hors-plan" pour une électrode ayant un faible RG (gauche) et un RG plus élevé (droite).....	11
Figure 10. Simulation des isolignes de la diffusion d'O <sub>2</sub> à la surface de différents types de microélectrode. A) plane B) encastrée C) en saillie D) conique. [11] Obtenu avec permission de John Wiley and Sons (USA).....	12
Figure 11. Oxydation de H <sub>2</sub> par SG/TC (gauche) et oxydation de Fc(TMA) <sup>+</sup> par TG/HC (droite) sur nanoparticules de Pt immobilisées sur HOPG. [17] Reproduit avec permission. Copyright 2016 ACS publications .....	14
Figure 12. Différences des courants dû à l'Al dissout sur une bandelette d'AA7055 revêtue de polyuréthane (haut) et d'un composite PU- MPMDMS/TiN 3% m/m (bas) après 1 jour dans une solution saline (droite) et 30 jours dans la même solution (gauche). [18] Reproduit avec permission. Copyright 2022 Springer Nature. ....	15
Figure 13. Images SECM (haut) et optiques (40x) (bas) de BFM à diverses concentrations de sang. a), d) 10%; b), e) 1%; c), f) 0.1%. Le rectangle rouge représente la zone approximative de la cartographie SECM. [19] Reproduit sous licence Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0. ....	17
Figure 14. Schéma de fonctionnement d'un AFM avec détection au laser. Les pointillés représentent la déviation du cantilever et le déplacement subséquent du laser sur le détecteur.....	18

Figure 15. Forme typique d'une courbe force-distance.....	19
Figure 16. Schéma montrant le déplacement de la fréquence naturelle de résonance $f_0$ lorsqu'une pointe AFM approche une surface, ainsi que le changement d'amplitude observé.....	20
Figure 17. Schéma montrant les différences entre le mode résonnant et le mode intermittent. ....	21
Figure 18. Forme typique d'une courbe d'approche en mode intermittent à l'aller (bleu) et au retour (rouge). ....	22
Figure 19. Principe de fonctionnement du mode Peak Force Tapping. [28] avec permission. Copyright 2011 Bruker corporation .....	22
Figure 20. Comportement typique d'une pointe AFM selon l'équation de Sader et Jarvis. Notez l'absence de saut au contact. ....	23
Figure 21. Comportement typique d'une sonde AFM à cantilever lors d'un cycle d'approche vers un échantillon suivi d'une rétraction rapide. ....	25
Figure 22. Photo d'une sonde Akiyama (haut) et déplacements observés du diapason (bas-gauche) et du cantilever (bas-droite). Pris du guide officiel A-Probe sur <a href="http://akiyamaprobe.com">akiyamaprobe.com</a> .....	25
Figure 23. Photos des sondes AFM (gauche, encerclée pour clarté) et AFM-SECM (droite) produites par Nanonics .....	26
Figure 24. Représentation de la pointe AFM-SECM obtenue par Kranz <i>et al.</i> [32]. A) vue en coupe de la pointe revêtue avant usinage. B) Vue en coupe du résultat final C) vue du dessus du résultat final. Reproduit avec permission. Copyright ACS publications 2001.....	27
Figure 25. Différences entre les techniques SECM et AFM-SECM. [3] Reproduit avec permission, Copyright 2019 Elsevier B.V. ....	30
Figure 26. Topographie de nanoparticules de Pt sur HOPG (a), tranche de cette dernière (b), et cartographie de la réduction d'O <sub>2</sub> (c) et de l'oxydation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (d) dans une solution de HClO <sub>4</sub> . [3] Reproduit avec permission. Copyright 2019 Elsevier B.V.....	31
Figure 27. Schéma de fonctionnement de la technique PeakForce SECM. A) vue du haut du tracé de la pointe lors du balayage. B) Vue de profil montrant la variation de la hauteur de la pointe. [40] Obtenu avec permission de IOP publishing (UK). ....	32
Figure 28. Carte topographique (gauche), et cartes du courant normalisé pour les scans durant les phases principales (« main », centre) et SECM (« Lift », droite) d'un flocon monocouche de 2H-WSe <sub>2</sub> [38]. La barre d'échelle représente 2µm. Utilisé sous licence Creative Commons. <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a> .....	33
Figure 29. Images AFM (a-c) et SECM (d-e) de cristaux de MoS <sub>2</sub> en bicouche en mode feedback avec du ferrocène comme médiateur redox. g-i sont des tranches montrant le signal obtenu au-dessus de certains détails, notamment les bordures des cristaux. [39] Utilisé sous licence Creative Commons. <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a> .....	34

Figure 30. Modules composant le microscope AFM MV2000, excluant la tête AFM et l'ordinateur secondaire. ....	36
Figure 31. Tête AFM du MV2000.....	36
Figure 32. Photo de l'extrémité d'une bandelette d'électrodes montrant les trois électrodes actives.....	38
Figure 33. Photo de l'assemblage grille de microélectrodes – porte-échantillon. Connexions de haut en bas : électrode de référence, électrode de travail, électrode auxiliaire. ....	38
Figure 34. Photo du montage final avant la prise d'une mesure. ....	39
Figure 35. LSV initial d'une sonde de 180 nm de diamètre. Pris à 20 mV dans une solution de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10mM. ....	40
Figure 36. Courbe d'approche en feedback positif. A) Données brut, B) données normalisées et courbes d'approche idéales avec $R_g = 1$ , C) données normalisées et courbes d'approche idéales avec $R_g = 100$ .....	42
Figure 37. Courbe d'approche en feedback négatif. A) Données brut, B) données normalisées et courbes d'approche idéales avec $R_g = 1$ , C) données normalisées et courbes d'approche idéales avec $R_g = 100$ .....	42
Figure 38. Amplitude de vibration de la sonde en fonction de sa distance avec l'échantillon.....	43
Figure 39. Images MEB de trois sondes AFM-SECM : A,B) $d_{\text{nominal}} = 180$ nm, après avoir brisée lors de la prise des courbes d'approche. C,D) $d_{\text{nominal}} = 80$ nm, brisée, utilisée pour la section 3.5. E,F) $d_{\text{nominal}} = 140$ nm, intacte après utilisation.....	45
Figure 40. Représentation de quelques facteurs changeant la géométrie. A) Géométrie idéale. B) Géométrie réelle. C) Angles principaux du montage influençant la géométrie : 1) angle de la charnière des scanneurs 2) angle de la pointe avec le diapason 3) Échantillon qui n'est pas à niveau.....	46
Figure 41. CV de caractérisation initiale d'une sonde de 80nm de diamètre nominal.....	48
Figure 42. Comparaison de cartes AFM-SECM obtenues sans contrôle de la distance pointe-substrat (gauche) et avec une distance nominale de 15 nm. A,B) cartes AFM C,D) cartes SECM E,F) cartes de la distance pointe-substrat (offset); un offset positif est passé la surface de l'échantillon et un offset négatif s'éloigne de la surface. ....	50
Figure 43. Démonstration de l'effet de « lag » AFM survenant lorsque la topographie étudiée approche les limites instrumentales.....	51
Figure 44. Schématisation de la différence entre la surface réelle et la surface visible par AFM, et de la surface visible par SECM.....	52
Figure 45. Différence dans les profils des courants obtenus sans (gauche) et avec (droite) contrôle de la séparation pointe-substrat.....	53
Figure 46. Superposition des cartes AFM et SECM prises avec une séparation nominale de 15 nm .....	54

Figure 47. Offset en fonction du temps pour des balayages sans (gauche) et avec (droite) contrôle de la séparation pointe-substrat. Le temps est en unités arbitraires. ....	55
Figure 48. Cartographie AFM-SECM d'une région de 80 x 80 $\mu\text{m}$ autour d'une rayure .....	57
Figure 49. Comparaison des courants lus par le substrat et la pointe lors de la prise d'un CV. ....	58
Figure 50. Emplacements des cinq CV effectués et signaux obtenus. ....	58
Figure 51. Frames individuels produits à l'aide des CV de la figure précédente, prêt à être assemblés en vidéo. ....	59

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AFM: *Atomic Force Microscopy*; Microscopie à force atomique

A-Probe: Sondes Akiyama

BFM: *Blood Fingermarks*; Empreintes digitales sanglantes

CAN: Conversion digitale-analogique

.csv: *Comma Separated Values*; type de fichier contenant des valeurs séparées par des virgules

CV: *Cyclic Voltammogram*; Voltampérogramme cyclique

ESH: Électrode Standard à Hydrogène

FcTMA<sup>+</sup>: Ferrocenyl méthyl triméthylammonium

FM-AFM: *Frequency Modulation AFM*; AFM à modulation de fréquence

FPGA: *Field-Programmable Gate Array*

HOPG: *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*

ISE: *Ion Selective Electrode*; Électrode ionique sélective

LSV: *Linear Sweep Voltammogram*; Voltampérogramme à balayage linéaire

MEB: Microscope électronique à balayage

MPMDMS/TiN: Nitrure de titane avec mercaptopropylméthyl diméthoxysilane

MV2000 : MultiView 2000

NSOM : *Near-field Scanning Optical Microscopy*; Microscopie à balayage optique à champ proche

PF-SECM : PeakForce SECM

PFT : *PeakForce Tapping*

PU : Polyuréthane

PVDF : Poly(difluorure de vinylidène)

RG : *Ratio Glass*

SECCM : *Scanning Electrochemical Cell Microscopy*; Microscopie électrochimique à balayage de cellule

SECM: *Scanning Electrochemical Microscopy*; Microscopie électrochimique à balayage

SG/TC: *Surface Generation/Tip Collection*

SPM: *Scanning Probe Microscopy*; Microscopie à balayage de sonde

SERS: *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Spectroscopie Raman exaltée par une pointe

TG/SC: *Tip Generation/Surface Collection*

UME: Ultramicroélectrode

## LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

Quelques variables différentes partagent le même symbole, cette liste est donc divisée en fonction du contexte pour éviter la confusion.

### SECM/Électrochimie

$A$  : Aire de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$C$  : Concentration de l'espèce redox d'intérêt (M)

$C^0$  : Concentration de l'espèce redox d'intérêt dans le gros de la solution (M)

$D$  : Coefficient de diffusion de l'espèce redox ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$d$  : Diamètre de l'électrode (cm,  $\mu\text{m}$ , ou nm)

$e^-$  : Un électron

$E$  : Potentiel appliqué (V)

$E^0$  : Potentiel standard de réduction (V)

$F$  : Constante de Faraday (96485 C/mol)

$H_{in}/H_{out}$  : Hauteur de protrusion ou de saillie de l'électrode

$i$  : Courant (A)

$i_{\text{és}}/i^0$  : Courant à l'état stationnaire (A)

$i_n$  : Courant normalisé (sans unités)

$L$  : Distance Pointe-Substrat normalisée (sans unités)

$n$  : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction redox

$\vec{n}$  : Normale de l'angle  $\alpha$

$O$  : Espèce oxydée

$R$  : Espèce réduite

$r_{el}$  : Rayon interne d'une UME (seulement l'électrode)

$r_{glass}$  : Rayon externe d'une UME (électrode et gaine isolante)

$t$  : Temps (s)

$z$  : Distance entre le substrat et l'électrode

$\alpha$  : Angle latéral d'une UME conique

$\gamma$  : Facteur de géométrie d'une électrode

## **AFM**

$A/a$  : Amplitude d'oscillation

$A_0$  : Amplitude d'oscillation originale

$A_r$  : Amplitude maximale

$b$  : Coefficient d'amortissement

$F$  : Force d'interaction entre la pointe et le substrat

$F_0$  : Force mortice

$f_0$  : Fréquence de résonance originale de la pointe

$f_0'$  : Fréquence de résonance de la pointe à proximité de l'échantillon

$k$  : Constante de rappel

$m^*$  : Masse effective du cantilever

$Q$  : Facteur de qualité

$t$  : Temps (s)

$z$  : Déplacement dy cantilever

$\Omega$  : Ratio entre  $\omega$  et  $\omega_{res}$

$\omega$  : Fréquence de résonance

$\omega_0/\omega_{res}$  : Fréquence de résonance naturelle

$\omega_e$  : Fréquence de résonance effective

$\tau$  : Temps de relaxation

$\tau_0$  : Temps de relaxation initial

## RÉSUMÉ

La microscopie à force atomique (AFM), inventée en 1986 [1], est une technique de microscopie à balayage de sonde (SPM) permettant de cartographier la topographie de l'échantillon. Dans la même famille des SPM est aussi la microscopie électrochimique à balayage (SECM), inventée en 1989 [2]. Cette dernière permet de cartographier les propriétés électrochimiques locales d'un échantillon. En combinant ces deux techniques, il est possible d'obtenir des images ayant une meilleure résolution, tout en contrôlant les effets posant des distorsions du signal comme le retour de signal [3]. Ceci est obtenu notamment par la capacité du couplage AFM-SECM à fixer la distance entre la sonde et le substrat. Des sondes AFM-SECM d'un système commercial produit par Nanonics ont été étudiées via la prise de courbe d'approche, et un rayon réel de 70 à 77 nm a été trouvé. Par la suite, les effets de contrôler la distance pointe substrat ont été observés en plaçant cette dernière à une distance de 15 nm de l'échantillon, nous permettant d'observer la diffusion des ions ferricyanure autour d'une électrode en or de 10  $\mu\text{m}$ . Finalement, une méthode vidéo-SECM est proposée et explorée sous forme de preuve de concept.

Mots clés : *SECM, AFM, video-SECM, nanoélectrode, voltampérométrie cyclique*

## INTRODUCTION

Les microscopies à balayage de sonde (*Scanning Probe Microscopies*, SPM), sont une famille de microscopies caractérisées par leur usage d'une pointe ou sonde d'une largeur de quelques nanomètres ou moins afin de produire des images qu'il est impossible d'obtenir par microscopie optique ou électronique. Il s'agit d'un domaine d'étude vaste et versatile, souvent appliqué à la caractérisation de nouveaux matériaux, en allant

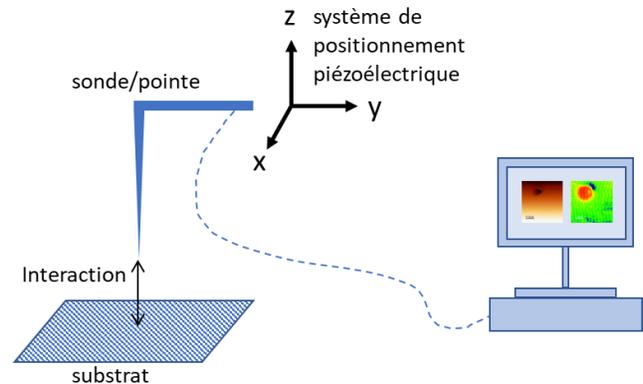


Figure 1. Schéma de fonctionnement général des microscopies à balayage de sonde.

du graphène aux nanoparticules. Depuis la première microscopie à sonde : la microscopie à balayage à effet tunnel en 1982 [4], le domaine s'est étendu dans les années suivantes pour inclure la microscopie à balayage optique à champ proche (*Near-field Scanning Optical Microscopy*, NSOM) [5], la microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM) [1], ainsi que diverses microscopies électrochimiques comme la microscopie électrochimique à balayage de sonde (*scanning electrochemical microscopy*, SECM) [2] ou la microscopie électrochimique à balayage de cellule (*scanning electrochemical cell microscopy*, SECCM) [6]. Ces techniques ont en commun l'utilisation d'une sonde dirigée par un ensemble de cristaux piézoélectriques afin d'observer une interaction (optique, électrique, physique, ou électrochimique) entre cette dernière et un substrat pour en tirer les propriétés locales en effectuant un balayage de trame (*raster scan*). Ces points communs sont schématisés à la figure 1. Puisque dans tous les cas une sonde est utilisée, il est possible de combiner plusieurs de ces techniques en utilisant une sonde permettant deux types de mesure ou plus. La combinaison étudiée ici est l'AFM-SECM. Ce mariage de techniques est encore peu étudié, et requiert souvent l'utilisation d'un instrument construit sur mesure. Cependant quelques solutions commerciales ont commencé à apparaître sur le marché, comme les systèmes *PeakForce Tapping* de Bruker, ou encore les microscopes AFM offerts par Nanonics. Ce travail vise à étudier et repousser les limites d'un tel système afin de pouvoir éventuellement développer une méthode fiable et rapide d'imagerie AFM-SECM. Pour ce faire, les concepts de SECM et d'AFM sont d'abord explorés, puis un survol général de l'instrument est offert avant de passer à l'analyse des sondes utilisées et des cartes AFM-SECM. Pour finir, une méthode d'obtention de vidéos AFM-SECM est proposée sous la forme d'une preuve de concept.

## CHAPITRE 1

### La microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Bien qu'utilisée depuis plus de 30 ans, le SECM reste une technique plutôt niche et n'est pas particulièrement répandue au travers des diverses équipes de recherche et d'analyse électrochimique malgré son potentiel notamment dans le domaine des nanotechnologies. Ce chapitre vise donc à donner au lecteur une bonne compréhension d'ensemble du SECM, de ses difficultés et de ses nuances. Au travers du chapitre, une réaction électrochimique générique est utilisée dans les figures où une espèce oxydée (O) est transformée de façon réversible en espèce réduite (R) en recevant un électron :



#### 1.1 Les microélectrodes

Avant de pouvoir se pencher sur les aspects spécifiques du SECM, il est nécessaire d'aborder les différences entre l'utilisation d'une électrode de taille standard (allant de quelques mm à plusieurs cm et plus), et l'utilisation d'une micro- ou nanoélectrode. Dans les deux cas, le comportement général peut être expliqué par l'équation suivante en assumant une électrode sphérique [7]:

$$i(t) = \frac{nFADC^0}{r} + \frac{nFAD^{0.5}C^0}{\pi^{0.5}t^{0.5}} \quad (2)$$

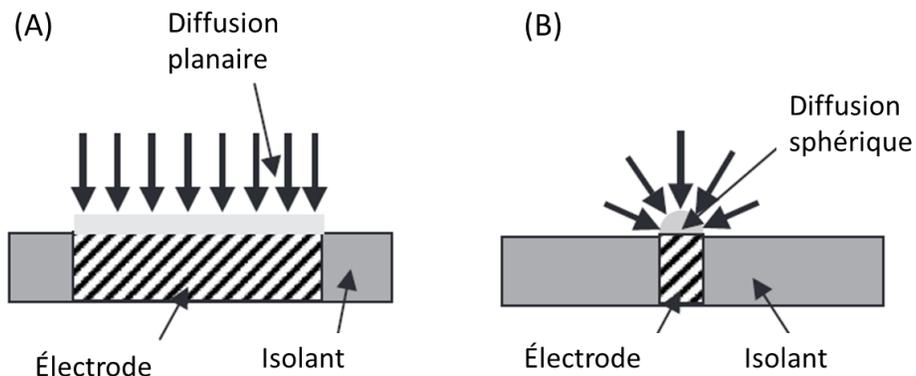


Figure 2. Différents comportements de diffusion lors des régimes (A) à temps courts et (B) à temps longs. [7] Reproduit et traduit avec permission. Copyright 2007 Elsevier.

Cette équation est dérivée de la seconde loi de Fick, qui décrit les changements dans le gradient de concentration aux abords de l'électrode avec le temps.  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday,  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce électrochimique observée,  $C^0$  la concentration de cette dernière dans le gros de la solution,  $r$  le rayon de l'électrode et  $t$  le temps écoulé. L'équation 2 présente deux termes, le premier étant indépendant du temps et le second en étant dépendant. Le premier terme prend plus d'importance lors de mesures « longues », c'est-à-dire lors des temps de mesure les plus courant allant de quelques secondes à quelques minutes. Au contraire, lorsque le temps de mesure est suffisamment court (ou le rayon suffisamment grand), le second terme devient plus important et le premier peut être négligé. Ces deux régimes, à temps court et à temps long, dictent le comportement des espèces électrochimiques lors de leur diffusion. À temps courts, le comportement est celui d'une macroélectrode. En effet, l'épaisseur de la couche de diffusion est beaucoup plus faible que le rayon de l'électrode et on observe une diffusion plutôt linéaire (Figure 2A). Cela amène à une déplétion rapide de cette dernière et un courant limité par le transport de masse. En d'autres mots, une fois passé le pic du CV, la région près de l'interface se retrouve vidée des espèces électrochimique, et l'électrode doit attendre que ces dernières diffusent de plus loin dans le gros de la solution. Il en résulte donc une réduction du courant, qui est maintenant limité par la diffusion. Ce phénomène s'exprime visuellement par la forme typique de « canard » vue lors de la prise d'un voltampérogramme cyclique (CV) (Figure 3).

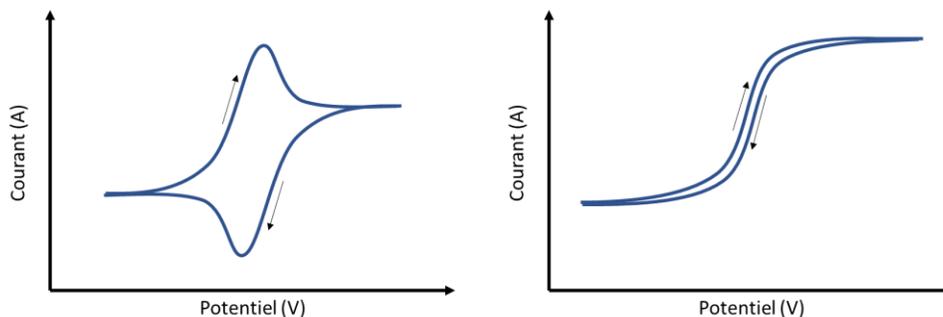


Figure 3. Comportement typique d'une macroélectrode (gauche) et d'une microélectrode (droite). Les flèches indiquent la direction du balayage de potentiel.

À temps longs, l'inverse se produit et on observe que la couche de diffusion est beaucoup plus grande que le rayon de l'électrode et que la diffusion est plutôt radiale (Figure 2B). Ainsi, un état stationnaire est plus facilement atteint et le courant n'est plus limité par la cinétique puisque les espèces redox sont consommées à la surface de l'électrode au même rythme qu'elles y diffusent. En d'autres mots, les environs immédiats de l'électrode ne se vident pas plus vite que le temps que les ions du gros de la solution prennent pour remplacer les ions consommés à l'électrode et un flux constant d'espèces électrochimiques

est assuré. Ce comportement s'exprime par l'obtention d'une courbe sigmoïdale lors de la prise d'un CV (Figure 3). Bien que ce comportement soit typique des microélectrodes, il est aussi possible de l'observer sur des macroélectrodes. Cependant cela requiert un temps de mesure de plusieurs heures, ce qui rend le tout non-pratique.

En ne gardant que le premier terme de l'équation 2, il est possible de donner une équation générale pour donner le courant à l'état stationnaire d'une microélectrode [7] :

$$i_{\text{és}} = \gamma n F D C^0 r \quad (3)$$

$\gamma$  est ici un facteur dépendant de la géométrie et est égal à  $4\pi$  pour une électrode sphérique,  $2\pi$  pour une électrode hémisphérique, et 4 pour une électrode circulaire. Lors de mesures SECM, les microélectrodes de préférence sont, pour la plupart, circulaires et l'équation 3 prend donc la forme :

$$i_{\text{és}} = 4n F D C^0 r \quad (4)$$

Cette relation est particulièrement utile, puisqu'elle permet de très facilement déterminer la taille de l'électrode utilisée. Il suffit de prendre un CV en utilisant un système connu comme le ferrocène ou le ferricyanure afin de rapidement avoir une idée de la taille exacte de la microélectrode. Bien sûr, cette méthode n'est pas infaillible. En réalité, plusieurs défauts de fabrication peuvent exister et changer le comportement de l'électrode. Dans un tel cas, il peut être nécessaire de caractériser la forme de l'électrode directement par microscopie électronique. Quelques défauts possibles et leurs effets sur les mesures SECM sont explorés à la section 1.4.

## 1.2 Retour de signal et courbes d'approche

Le principe de base au cœur du SECM est le retour de signal, ou « feedback ». [2, 8] Ce feedback est un effet de proximité de la sonde SECM avec un substrat. Lorsque la distance sonde-substrat est inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion, cette dernière se retrouve restreinte et il est possible d'observer une diminution du courant mesuré. Cependant, cela n'est vrai que pour un substrat isolant. Pour un substrat actif, l'espèce électrochimique consommée par la sonde peut diffuser rapidement jusqu'au substrat pour y être recyclée, pour ensuite rediffuser jusqu'à la sonde pour y être consommée, etc. Alors que la sonde approche le substrat, de plus en plus de molécules sont prises dans cette boucle d'activité et le signal augmente de façon exponentielle. Ces deux comportements ont été nommés feedbacks négatifs et positifs respectivement, et sont illustrés à la figure 4. Cette figure représente un courant de feedback et une distance pointe-substrat normalisée. Toutes les micro- et nanoélectrodes de géométrie similaire possèdent une même courbe d'approche normalisée, et ce peu importe leur taille. Le feedback en SECM, qu'il soit négatif ou positif, et particulièrement pratique puisqu'il permet de déterminer la distance entre la sonde et le substrat, et ce de façon indépendante à la taille de l'électrode, et à la concentration et coefficient de diffusion de l'espèce mesurée. La figure 5 montre l'évolution du courant lorsqu'une sonde SECM approche un substrat en situation de feedback positif ou négatif. De telles courbes sont nommées courbes d'approche et leur analyse permet de caractériser les microélectrodes utilisées. Des fonctions approximatives numériques ont été proposées pour décrire le comportement idéal pour les deux feedbacks [9]:

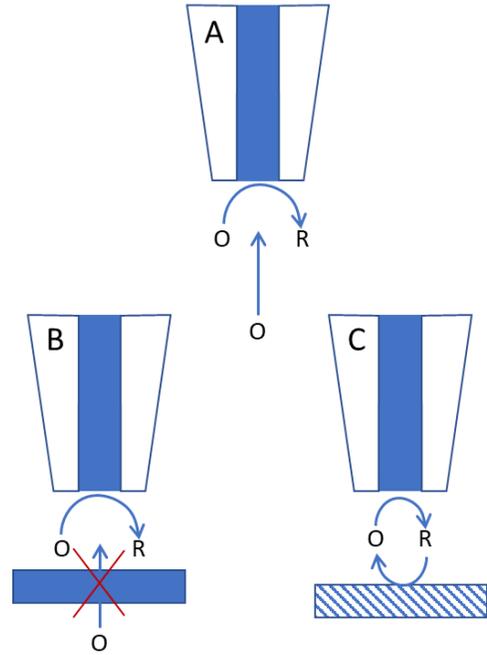


Figure 4. Schémas des situations courantes en SECM. A) Diffusion non restreinte dans le gros de la solution. (État stationnaire) B) Diffusion restreinte et feedback négatif. C) Recyclage des espèces électrochimiques et feedback positif.

Toutes les micro- et nanoélectrodes de géométrie similaire possèdent une même courbe d'approche normalisée, et ce peu importe leur taille. Le feedback en SECM, qu'il soit négatif ou positif, et particulièrement pratique puisqu'il permet de déterminer la distance entre la sonde et le substrat, et ce de façon indépendante à la taille de l'électrode, et à la concentration et coefficient de diffusion de l'espèce mesurée. La figure 5 montre l'évolution du courant lorsqu'une sonde SECM approche un substrat en situation de feedback positif ou négatif. De telles courbes sont nommées courbes d'approche et leur analyse permet de caractériser les microélectrodes utilisées. Des fonctions approximatives numériques ont été proposées pour décrire le comportement idéal pour les deux feedbacks [9]:

$$i_n(L) = 0.292 + \frac{1.5151}{L} + 0.6553e^{-\frac{2.4035}{L}} \quad (5)$$

$$i_n(L) = 0.68 + \frac{0.78377}{L} + 0.3315e^{-\frac{1.0672}{L}} \quad (6)$$

L'équation 5 représente en feedback négatif alors que l'équation 6 représente un feedback positif.  $i_n$  est le courant normalisé  $i/i_{es}$ , et  $L$  est la distance normalisée  $d_{substrat-pointe}/r_{pointe}$ . Il est à noter que ces deux équations ne sont valides que pour une électrode circulaire plane. En pratique, les courbes d'approche dévient souvent du comportement idéal, dû à leur géométrie et à la possible présence de défauts à leur surface. Cet aspect devient plus présent lorsque l'on travaille avec des nanoélectrodes, ou de très fines pipettes qui ne peuvent pas être polies pour s'assurer d'avoir une surface plane. Les effets de ces défauts sont vus plus bas.

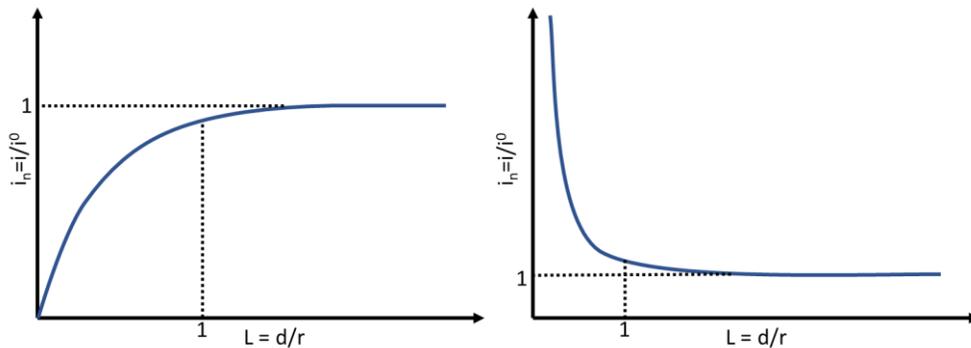


Figure 5. Formes typiques des courbes d'approche en situations de feedbacks négatifs (gauche) et positifs (droite).

La prise d'une courbe d'approche et la caractérisation de l'électrode utilisée est d'autant plus importante lors de mesures par SECM non-couplé à d'autres microscopies à sonde. En assumant une conductivité équivalente et un coefficient de transfert de charge similaire sur l'ensemble de la surface analysée, le feedback peut être utilisé comme indicateur de la distance entre la sonde et le substrat, et un balayage à distance constante peut être effectué pour obtenir une carte topographique de l'échantillon. Il est aussi possible de caractériser les propriétés électrochimiques du substrat, mais cela demande de balayer la sonde SECM à une distance fixe de l'échantillon. Si se dernier possède une topographie marquée, par exemple une nanoparticule métallique sur une surface plane, cette dernière raccourci la distance pointe-substrat et impacte le courant lu par la sonde. Cet effet est particulièrement marqué pour le feedback positif et, sans autre moyen de fixer la distance pointe-substrat, ne peut pas être séparé du signal obtenu. Cela peut rendre certaines mesures très difficiles sans couplage à une microscopie secondaire comme l'AFM. La section 0 parle des bénéfices de ce dernier couplage, spécifiquement.

### 1.3 Modes d'opération

En plus du mode feedback vu à la sous-section précédente, les systèmes SECM peuvent être opérés selon quatre autres méthodes. [10] Ces dernières sont les modes de génération-collection, de compétition, directs, et potentiométriques. De ces modes, l'opération en mode génération-collection est la plus courante. Ce mode consiste à générer une espèce redox intermédiaire à l'une des électrode (pointe ou substrat), puis à détecter cette dernière en effectuant la réaction redox inverse sur l'autre électrode. Si l'espèce est générée au substrat puis détectée à la pointe, on parle de SG/TC (pour *Substrate Generation / Tip Collection*) (Figure 6A1). Pour le cas inverse, on

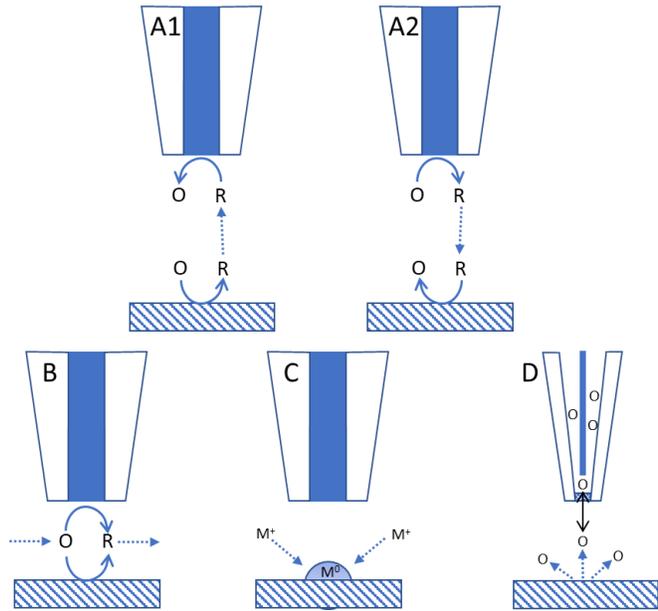


Figure 6. Autres modes d'opération SECM. A) génération-collection B) compétition C) direct D) potentiométrique. Reproduit de [10] avec permission. Copyright 2016 ACS publications

parle plutôt de TG/SC (*Tip Generation / Surface Collection*) (Figure 6A2). Lors de cartographie SECM en mode génération-collection, le courant de collection est mis en relation avec la position de la sonde et on observe l'augmentation de ce dernier au-dessus de la ou des zones de génération. À première vue, on pourrait croire ces modes équivalents mais ils diffèrent pour un paramètre crucial familier pour ceux qui ont de l'expérience avec les électrodes tournantes à disque-anneau : l'efficacité de collection. L'efficacité de collection est le ratio du courant de production des espèces électrochimiques analysées sur le courant de collection de ces mêmes espèces. Le ratio représente, en quelque sorte, la fraction de la réaction qui est réellement observée et est crucial dans les analyses de cinétique. Dans le cas d'analyses SG/TC, ce paramètre est très faible et dépend de plusieurs facteurs comme la différence d'aire entre la pointe et le substrat, la distance entre ces deux électrodes, et leurs géométries spécifiques (Figure 7). Afin de maximiser la collection des espèces en mode SG/TC, il est possible d'augmenter la taille de la sonde ou de diminuer la distance entre la pointe et le substrat. Plus difficilement, diminuer la taille de la région électrochimiquement active du substrat aura aussi pour effet d'augmenter l'efficacité de collection. Puisqu'en général, l'aire du substrat est beaucoup plus grande que l'aire de la pointe, l'efficacité de collection approche 100% en mode TG/SC. Les différences d'efficacité entre les deux modes de génération-collection sont schématisés à la figure 7. Cette technique est cependant limitée par la faible quantité

d'espèce redox produite par la pointe. Dans une situation idéale où les deux électrodes possèdent une sensibilité équivalente et sont toutes deux capables de détecter de bas courants (de l'ordre des pA), ceci n'est pas particulièrement problématique. Il est cependant possible de travailler dans une situation où la sensibilité du système est asymétrique et l'une des électrodes (généralement le substrat car plus grand) est beaucoup moins sensible. Dans de tels cas, seulement l'un des modes de génération-collection est possible.

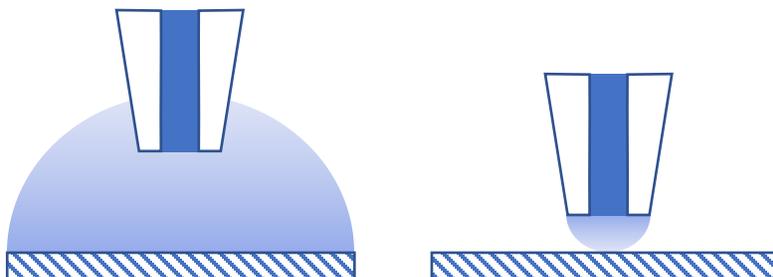


Figure 7. Schématisation des efficacités de collection pour les modes SG/TC (gauche) et TG/SC (droite).

Le mode de compétition (Figure 6B) est similaire au mode génération-collection, mais la différence est que le substrat et la pointe effectuent la même réaction redox, convertissant un médiateur redox en une autre espèce électrochimique. De ce fait, lors de l'imagerie en mode compétition, on met en relation le courant lu à la pointe et la position de cette dernière. Lorsqu'elle passe au-dessus d'une zone électrochimiquement active, il est possible d'observer une diminution du courant due à la baisse locale de la concentration de l'analyte observé. Cette réduction du signal obtenu peut être ensuite corrélée à l'activité du substrat, avec une réduction plus significative montrant un substrat plus actif. Cette technique est cependant prompte à produire une déplétion totale de l'analyte lors d'une mesure puisque celui-ci n'est jamais régénéré. Pour éviter cela, il est possible de pulser le potentiel à la pointe afin d'obtenir une réaction intermittente et laisser le temps à l'analyte de diffuser à partir du gros de la solution.

Les modes directs et potentiométriques, eux, sont des usages plus niches du SECM (Figure 6C et D respectivement). Dans le premier cas, en opposition aux modes d'utilisation vus plus haut, un bipotentiostat n'est pas nécessaire puisqu'il s'agit d'un mode ne comportant que les trois électrodes « classiques », c'est-à-dire une électrode de travail, une électrode auxiliaire, et une électrode de référence. Le substrat est ici une électrode de travail et la pointe une électrode auxiliaire. Ce montage permet d'effectuer certaines réactions électrochimiques comme la déposition de métaux ou la corrosion avec une très grande précision locale. Ce mode est donc particulièrement utilisé dans le milieu de la nanolithographie. Le second mode, lui, a l'avantage de ne pas comprendre de réactions faradiques et donc

évite la déplétion locale. Là où les autres modes d'opération dépendent de la lecture d'un courant redox, le mode potentiométrique, lui, mesure le potentiel de jonction entre l'espèce électrochimique en solution et une électrode ionique sélective (*ion-selective electrode*, ISE). Plus l'activité de l'ion d'intérêt est élevée (et donc par extension sa concentration), plus le potentiel de jonction est élevé. Puisqu'aucune réaction redox n'est effectuée, cela présente l'avantage de pouvoir caractériser des couples redox dont le potentiel de réduction de l'une des espèces redox se situe en dehors de la fenêtre de potentiel du solvant utilisé. Ce mode comprend un désavantage inhérent cependant : la nécessité d'utiliser une ISE. En effet, ces dernières sont, comme leur nom l'indique, spécifiques à un seul ion. La technique perd donc beaucoup de versatilité et, ce faisant, augmente aussi les coûts possibles liés aux analyses s'il est nécessaire d'utiliser plusieurs ISE. Un second désavantage est la taille. Il est de plus en plus courant d'utiliser des nanoélectrodes pour effectuer des cartographies SECM, et fabriquer une ISE de cette taille s'avère difficile et coûteux. La résolution possible s'en retrouve donc affectée.

#### 1.4 Impact de la géométrie

Une étude mathématique de modélisation de courbes d'approches a été effectuée par Astrauskas *et al.* en 2019.[11] L'impact de quatre géométries d'électrodes ainsi que l'impact de la valeur du facteur RG sont mentionnés. Le facteur RG est le ratio entre les diamètres internes et externes d'une microélectrode. Ce dernier est discuté plus en détail à la page 11. Les géométries étudiées sont circulaire planes, encastrée, en saillie, ou conique en saillie. Dans tous ces cas, la réaction étudiée est la réduction de l'oxygène en milieu aqueux sur une ultramicroélectrode (UME) de platine. Pour les simulations, les conditions suivantes ont été imposées : la concentration d'O<sub>2</sub> est nulle à la surface de l'électrode ( $C=0$ ), la concentration d'O<sub>2</sub> ne varie pas sur la profondeur loin de l'UME et à la surface isolante ( $\frac{\partial C}{\partial z} = 0$ ), une symétrie radiale est assumée ( $\frac{\partial C}{\partial r} = 0$ ), et finalement au-delà de  $r = RG$  la concentration d'O<sub>2</sub> reste égale à sa concentration initiale ( $C = C^0$ ). Pour les électrodes non-planaires, une hauteur H est ajoutée pour prendre en compte l'encastrement ou la saillie de l'électrode. Pour l'UME conique, l'angle latéral  $\alpha$  a été ajouté, ainsi que sa normale  $\vec{n}$ . Ces conditions sont schématisées à la figure 8.

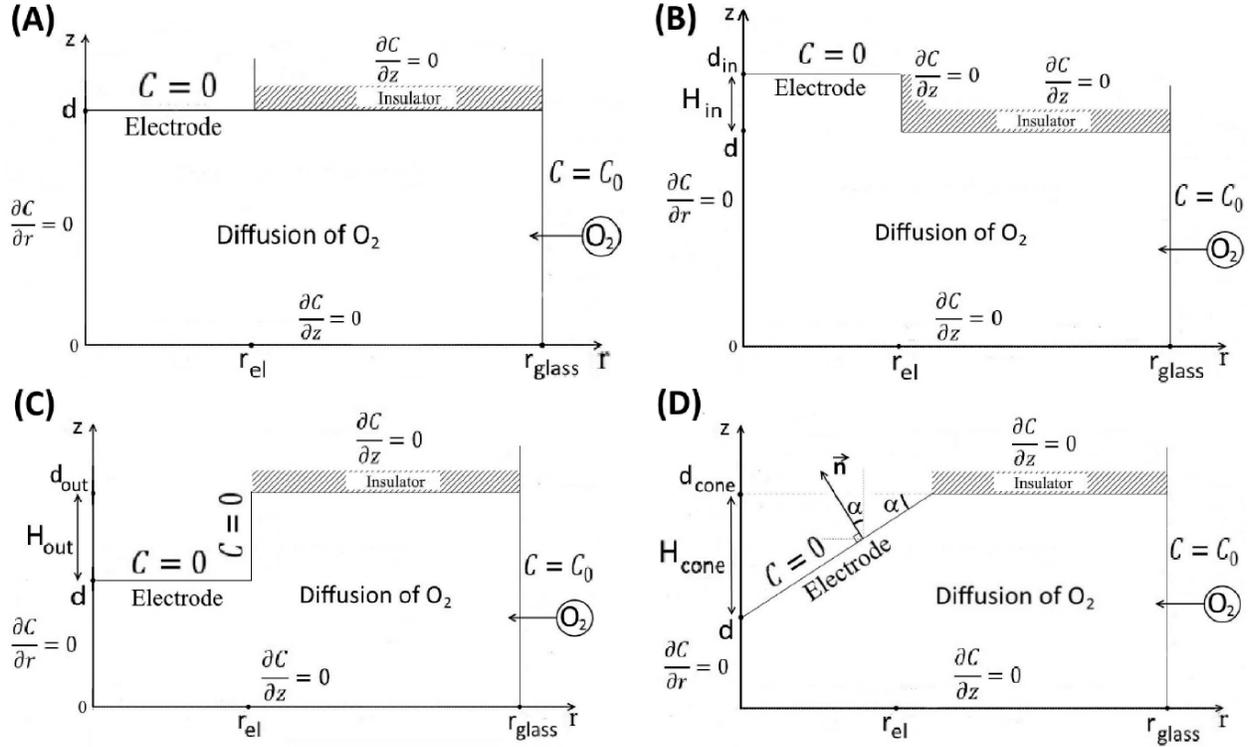


Figure 8. Conditions limitantes pour la simulation de la diffusion d'O<sub>2</sub> près d'une microélectrode a) planeaire b) encastrée c) en saillie d) conique. [11] Obtenu avec permission de John Wiley and Sons (USA).

Les courants ont pu être simulés grâce à ces conditions en utilisant la méthode de différence finie (*finite difference method*), et en appliquant l'équation de diffusion. Cette méthode de simulation permet d'observer les changements de concentration d'une espèce redox neutre à des points arbitrairement placés dans les environs de l'électrode à divers temps  $t$ . [12] Les équations suivantes ont été utilisées afin de modéliser les courants :

$$i(t) = 2\pi nFD_{O_2} \int_0^{r_{el}} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=d} r dr \quad (7)$$

$$i(t) = 2\pi nFD_{O_2} \int_0^{r_{el}} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=d} r dr + 2\pi nFD_{O_2} r_{el} \int_d^{d_{out}} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_{el}} dz \quad (8)$$

$$i(t) = \frac{2\pi nFD_{O_2}}{\tan \alpha} \int_0^{r_{el}} \frac{\partial C}{\partial \bar{n}} r dr \quad (9)$$

Dans tous les cas  $n=4$  puisque c'est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction de l'oxygène [13]. L'équation 7 est utilisée pour l'UME planeaire ainsi que pour l'électrode encastrée, à la différence que pour cette dernière,  $z = d$  est remplacé par  $z = d_{in}$  pour prendre en compte les propriétés

spécifiques à cette géométrie. L'équation 8 représente une électrode en saillie, et la somme des deux intégrales représente les contributions au courant total par la surface principale de l'électrode et par sa surface exposée en périmètre. L'équation 9 représente la géométrie conique et tiens compte des facteurs spécifiques  $\alpha$  et  $\vec{n}$ .

Dans le cas d'une électrode encastrée, il a été démontré qu'à grande séparation par rapport au substrat ( $d \gg r$ ), le courant mesuré est grandement diminué dû à la faible accessibilité de la surface de l'électrode. En cas de feedback négatif, le courant diminue jusqu'à être nul conformément aux attentes pour une électrode plane. Dans le cas d'une électrode en saillie, l'inverse est observé. Le courant initial est augmenté dû à la plus grande aire de surface, et n'atteint jamais une valeur nulle, puisqu'au contact de l'électrode avec le substrat les « murs » de la microélectrode restent en contact avec la solution. Ce comportement est similaire mais moins prononcé pour les électrodes ayant une saillie conique. Des différences plus marquées ont été observée pour l'électrode en saillie, où l'écart avec une électrode plane atteint 100% pour  $H_{out} = r_{el}$ . Dans des conditions similaires pour les deux autres types d'électrodes ( $H_{in} = r_{el}, \alpha = 45^\circ$ ), des écarts de 60% et 50% ont été notés pour les électrodes encastrées et conique respectivement.

Astrauskas *et al.* ont aussi effectué une analyse de l'influence du facteur RG (*Ratio Glass*). Le RG est le ratio entre le diamètre interne d'une électrode et son diamètre externe, ou en d'autres mots : le ratio entre la taille de la microélectrode et la taille totale de la pointe, incluant la gaine isolante. Ce rapport permet de tenir en compte la facilité des analytes en dehors du plans de l'électrode à diffuser vers cette dernière (Figure 9) [14]. Un RG d'une valeur de 1 représente une couche isolante infiniment mince ( $d_{\text{électrode}} = d_{\text{électrode+isolant}}$ ) et donc une diffusion très facile. L'inverse se produit lorsque la gaine isolante s'épaissit. Des valeurs de RG allant de 4 à 32 ont été testées. Pour ce qui est de l'électrode encastrée, l'influence s'est avérée minime. En effet, la différence totale ne diminue que de quelques points de pourcentage. À

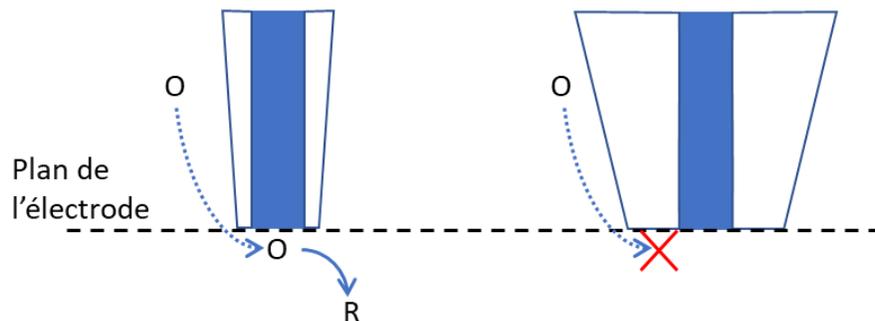


Figure 9. Schéma de diffusion des espèces "hors-plan" pour une électrode ayant un faible RG (gauche) et un RG plus élevé (droite).

l'opposé, une grande différence est observée pour les deux électrodes en saillie. Une différence d'environ 30 à 40% est observée, avec une plus grande différence pour une UME conique. Ceci peut s'expliquer par une plus grande influence de l'accessibilité des murs de l'électrode pour le gros de la solution. La diffusion vers ses derniers se retrouve plus grandement empêchée à grand RG, et inversement facilitée à bas RG. Ces différences ne sont pas observées pour une électrode encastrée puisque l'accès à la surface électrochimiquement active est déjà restreint.

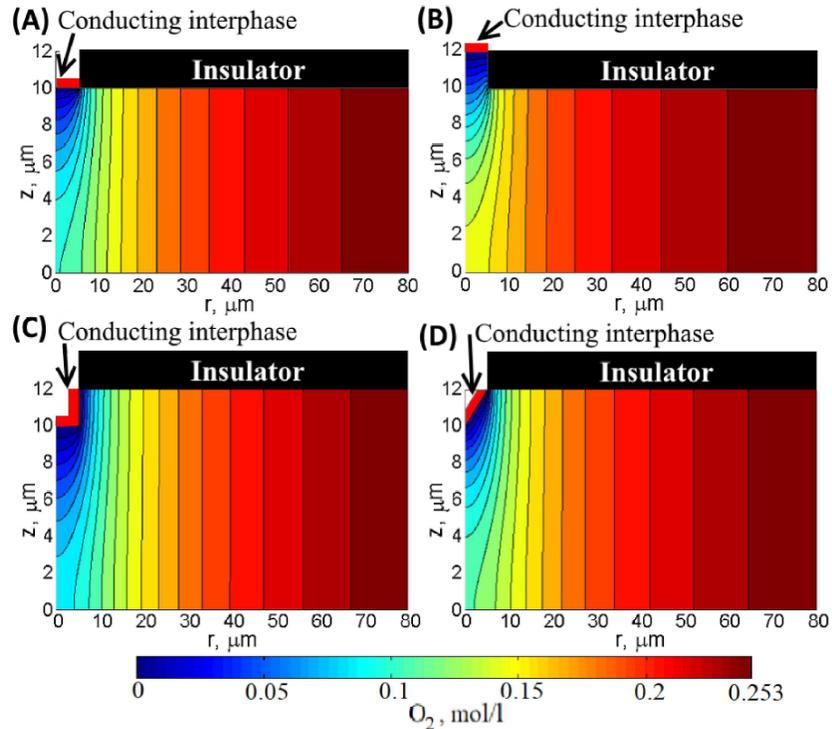


Figure 10. Simulation des isolignes de la diffusion d'O<sub>2</sub> à la surface de différents types de microélectrode. A) planaire B) encastrée C) en saillie D) conique. [11] Obtenu avec permission de John Wiley and Sons (USA).

Finalement, une analyse des isolignes est effectuée (Figure 10). Des profils de concentration d'analyte sont simulés dans les environs de l'électrode afin de pouvoir caractériser un comportement général. En comparant la figure 10B à la figure 10A, on peut voir que l'électrode encastrée possède plus d'isolignes sur l'axe  $z$ . Ceci indique une meilleure sensibilité envers la variation de l'analyte d'intérêt près d'une surface, mais l'usage est restreint puisque si l'encastrement est trop profond très peu d'analyte a la possibilité de se rendre jusqu'à l'électrode. Cela diminue grandement l'efficacité de l'électrode, et ce problème est amplifié pour les nanoélectrodes puisque leur efficacité de collection est déjà diminuée. À l'inverse, à la figure 10C, on peut voir que la sensibilité de l'électrode en saillie est diminuée, et que dû au grand nombre d'isolignes à proximité du « mur » la majorité de l'activité électrochimique ne survient pas

à la surface principale de l'électrode. Une électrode conique (10D) présente, quant à elle, une sensibilité accrue en comparaison à une électrode planaire, mais présente aussi un courant accru, ce qui pourrait nuire dans certains cas, notamment lors de mesures en situation de feedback négatif.

### 1.5 Exemples de SECM

Le SECM se distingue principalement des autres microscopies électrochimiques à balayage de sonde, comme la microscopie électrochimique à force atomique (EC-AFM) ou la microscopie électrochimique à effet tunnel (EC-STM) par le type de pointe utilisée et par sa versatilité. L'EC-STM est une technique assez répandue permettant d'obtenir des informations électrochimiques sur un substrat au niveau atomique ou moléculaire [15]. Afin de pouvoir avoir une résolution à l'échelle atomique, cette technique se base sur l'effet tunnel entre la pointe STM et l'échantillon. Les réactions électrochimiques, elles, sont observées uniquement au substrat et la pointe STM est isolée le plus possible en laissant son apex libre. Ceci est une précaution nécessaire, car la présence de courants faradiques entre la pointe et le substrat obscurcit le courant de l'effet tunnel qui est beaucoup plus faible. Il est donc impossible d'utiliser un effet de feedback comme il est commun de le faire pour le SECM. Une autre limitation de l'EC-STM est que le substrat ne peut pas être isolant. De par sa nature même, l'effet tunnel requiert que ce dernier soit conducteur afin qu'il y ait un courant. Une dernière différence entre l'EC-STM et le SECM est l'échelle à laquelle on travaille typiquement. Dans le premier cas, la fenêtre d'analyse est typiquement inférieure à 1 nm alors que pour le second, il est typique d'avoir une fenêtre allant de plusieurs centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Le SECM regarde donc, par exemple, l'activité totale d'une nanoparticule ou groupe de nanoparticules alors que l'EC-STM cherche à observer l'activité spécifique d'une seule facette ou arrangement d'atomes de la même nanoparticule. L'EC-AFM, lui, consiste plutôt à observer les changements de topographie d'un substrat lorsque celui-ci effectue une réaction électrochimique [16]. Cela implique que, comme l'EC-STM, cette technique est limitée aux substrats conductifs. Contrairement au SECM et EC-STM, la pointe est inerte et ne mesure que la topographie, et un montage ne contenant que trois électrodes est utilisé. Les utilisations principales de l'EC-AFM sont dans le domaine de l'électrodéposition et de la corrosion. L'intérêt des mesures AFM dans ce domaine vient principalement du fait qu'on observe un gain ou une perte de matériel au substrat qui peut être plus facilement observé avec un AFM. Cependant, puisque la pointe est inerte, la réaction électrochimique étudiée est globale et non locale. Il est donc impossible d'obtenir des informations sur l'activité électrochimique des sites les plus actifs alors que de telles mesures sont la routine en SECM. Ce type d'activité locale est plus pertinent

lors d'études de corrosion que d'électrodéposition cependant. L'électrodéposition est aussi utilisée en SECM notamment en mode direct (Figure 6C), mais cette utilisation relève plus de la nanolithographie.

Le SECM est donc une technique versatile permettant l'analyse d'échantillons dans divers domaines, que ce soit de la corrosion, un échantillon biologique, ou encore l'étude de la cinétique d'une réaction [10]. La technique se distingue des autres SPM électrochimiques par sa capacité à travailler avec une plus grande gamme de substrats, et par sa capacité à observer des réactions faradiques entre la pointe et l'échantillon. Cette dernière capacité permet d'observer l'électrochimie locale d'un substrat. Pour illustrer cette versatilité, ainsi que les capacités typiques de la technique, trois exemples sont présentés ici survolant plusieurs domaines distincts : l'analyse de nanoparticules, la corrosion, et la science forensique. L'étude de nanoparticules et de corrosion sont des utilisations assez courantes du SECM, et l'analyse d'empreintes digitales est utilisée comme exemple d'innovation avec la technique dans un domaine peu commun.

Dans le premier cas, Kim *et al.* ont utilisé des nanoparticules de platine immobilisées sur HOPG afin de déterminer les conditions nécessaires à la prise d'images SECM avec une résolution de l'ordre des nanomètres. [17]. Dans un premier temps, l'oxydation de l'hydrogène est observée en mode SG/TC à hauteur constante, et ensuite l'oxydation du ferrocenyl methyl trimethylammonium ( $\text{FcTMA}^+$ ) en mode TC/SG, aussi à hauteur constante (Figure 11). Afin d'obtenir ces résultats, plusieurs modifications ont dûes être faite au système utilisé, comme l'isoler dans une chambre isotherme servant aussi de cage de Faraday, et modifier le potentiostat pour éliminer les délais de signal.

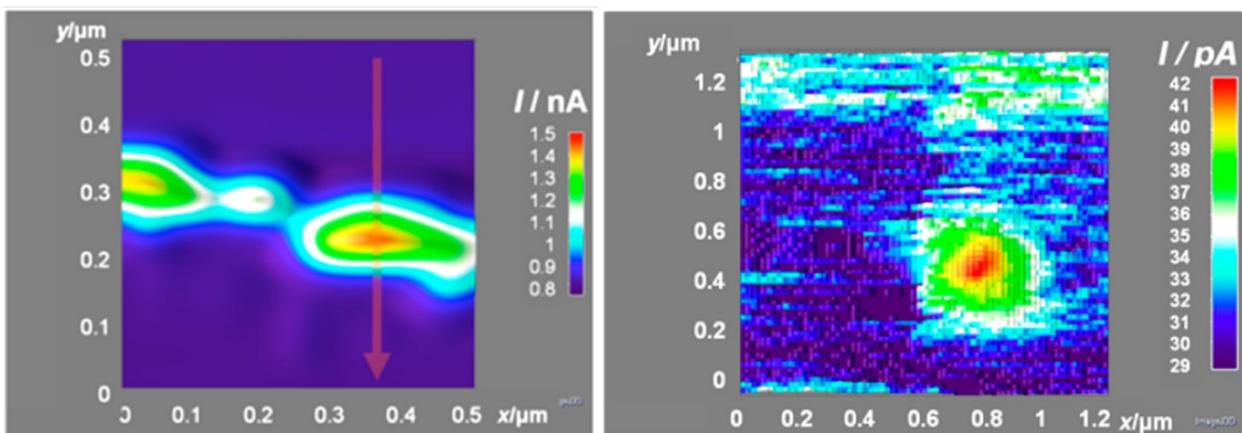


Figure 11. Oxydation de  $\text{H}_2$  par SG/TC (gauche) et oxydation de  $\text{Fc(TMA)}^+$  par TG/HC (droite) sur nanoparticules de Pt immobilisées sur HOPG. [17] Reproduit avec permission. Copyright 2016 ACS publications

Pour ce qui est de l'étude de corrosion, Xavier *et al.* ont étudié les effets de l'ajout de nanoparticules de nitrure de titane avec mercaptopropylmethylmethoxysilane (MPMDMS/TiN) à un revêtement de polyuréthane (PU) sur la corrosion d'un alliage aéronautique d'aluminium (AA7055). Pour ce faire, des mesures SECM ont été prises à l'aide d'une pointe de 20  $\mu\text{m}$ , sur une bandelette d'aluminium d'environ 0.5x1 mm exposée à une solution saline pendant des temps allant de 1 à 30 jours [18]. Pour la cartographie, la réduction des ions  $\text{Al}^{3+}$  est effectuée à la pointe. Cette étude a pu déterminer qu'incorporer 3% m/m des nanoparticules de MPMDMS/TiN à du polyuréthane afin de créer un matériau composite permet de diminuer la dissolution de l'alliage revêtu

par un facteur d'approximativement 3 (Figure 12). Cette étude ne prend pas en compte le changement de géométrie de la sonde au fur et à mesure du balayage, qui augmente la surface électrochimiquement active et donc le courant lu. Cependant, compte tenu l'échelle relativement large de l'étude, cet effet semble être minime.

Finalement, pour la science forensique, Tian *et al.* utilisent le SECM afin de cartographier des empreintes digitales sanglantes (*blood fingerprints*, BFM) qui sont à peine visibles par les méthodes optiques traditionnelles (Figure 13) [19]. Pour ce faire, des BFM sur une membrane de poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) sont tenues au potentiel de circuit ouvert alors qu'une pointe SECM en platine d'un diamètre de 25  $\mu\text{m}$  est balayée à une distance d'environ 20  $\mu\text{m}$ . La cartographie est basée sur la différence de feedback avec le médiateur redox  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  lorsque la pointe est entre deux crêtes d'une BFM (au-dessus du PVDF seul) et lorsqu'elle se situe au-dessus d'une crête contenant du sang, et plus précisément de l'hémichrome. Dans le premier cas, le médiateur redox est réduit en  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  à la pointe, mais le substrat de PVDF est isolant et on observe un feedback négatif. Dans le second cas, le médiateur réduit peut réagir avec les ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'hémichrome, les réduisant ainsi en  $\text{Fe}^{2+}$  et se régénérant. On observe

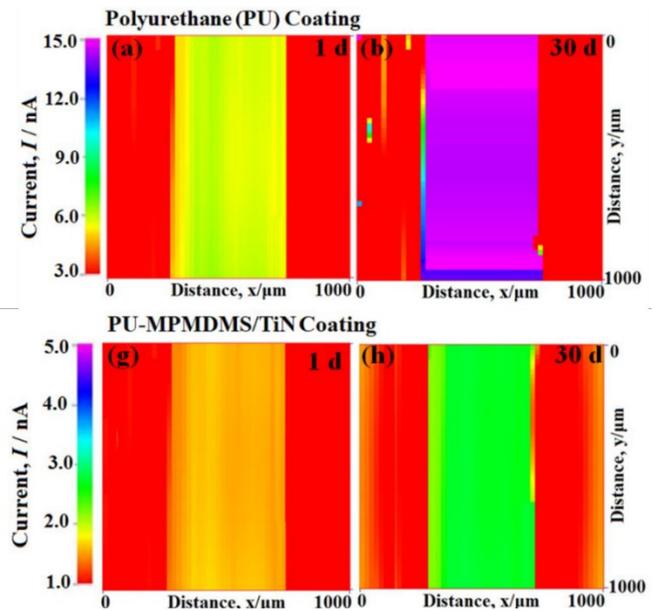


Figure 12. Différences des courants dû à l'Al dissout sur une bandelette d'AA7055 revêtue de polyuréthane (haut) et d'un composite PU- MPMDMS/TiN 3% m/m (bas) après 1 jour dans une solution saline (droite) et 30 jours dans la même solution (gauche). [18] Reproduit avec permission. Copyright 2022 Springer Nature.

donc un feedback positif tant qu'il y a de l'hémichrome présent. Cette alternance entre un feedback positif et négatif permet un contraste de 3 à 4 nA entre les régions isolantes et actives des BFM.

Ces trois exemples montrent des résolutions assez différentes. Ces différences en résolution sont dues à une combinaison de plusieurs facteurs comme : la taille de l'électrode, la distance de cette dernière avec le substrat, la vitesse de balayage, ou même la réaction électrochimique observée et les conditions réactionnelles. Pour ce qui est de la taille de l'électrode, il est intuitif de dire qu'une plus petite pointe améliorera la résolution. Des pointes plus petites ont tendance à être utilisées en milieu académique où la visibilité des détails est importante. Cependant, pour une même fenêtre d'analyse de l'échantillon, réduire la taille de la pointe a tendance à augmenter le temps d'analyse. En milieu industriel (corrosion, etc.), une vue d'ensemble est préférée et les fenêtres d'analyse sont assez larges, et donc un plus grand diamètre peut être utilisé. Il est aussi à noter que les plus grandes pointes sont plus faciles à utiliser et manufacturer, et une composante économique est aussi à considérer dans ces scénarios. La distance avec l'échantillon joue indirectement sur la résolution. En effet, plus loin du substrat, le gradient des espèces électrochimiques analysées est plus uniforme et certains détails peuvent être perdus. La vitesse de balayage, elle, influence la résolution lors de la création de l'image en elle-même. Plus cette dernière est rapide, plus la portion de l'échantillon couverte par un seul pixel est grande. On peut donc observer un floutage des caractéristiques observées. Pour ce qui est des conditions expérimentales, les variables sont multiples et peuvent être par exemple : le niveau de dispersion des nanoparticules analysées, le potentiel d'analyse, etc. Dans de tels cas, le niveau de base du courant analysé peut être trop élevé dû à une trop grande quantité d'analyte en solution dispersée uniformément. Il en résulte donc une perte des détails. Un bon exemple de ce dernier type de perte de résolution est la figure 28f.

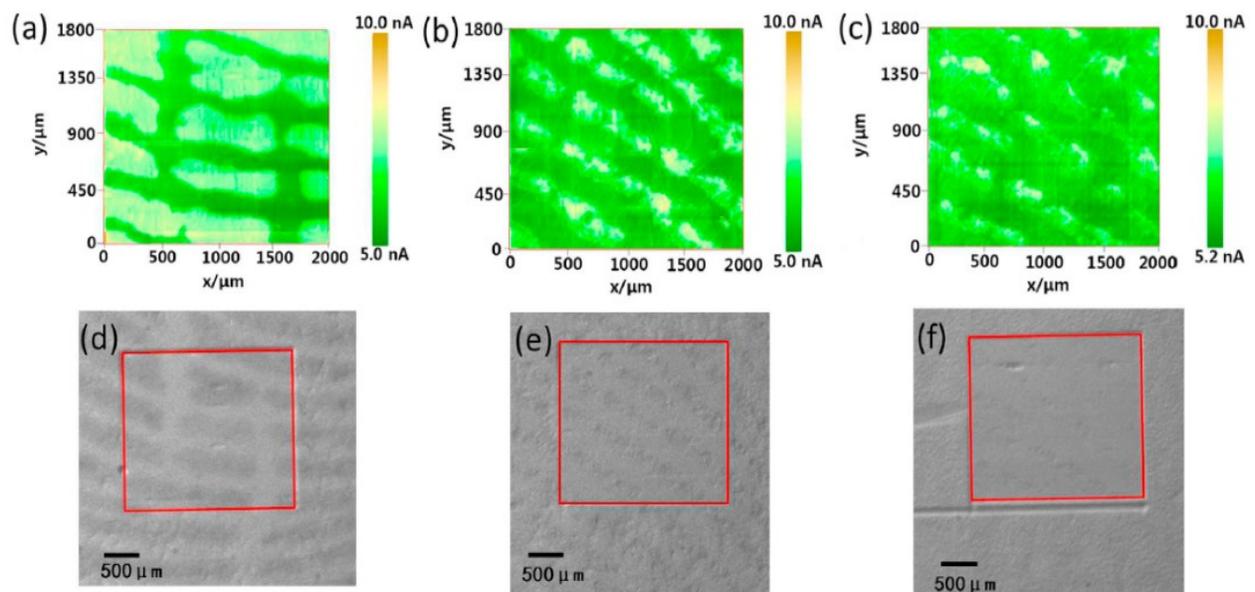


Figure 13. Images SECM (haut) et optiques (40x) (bas) de BFM à diverses concentrations de sang. a), d) 10%; b), e) 1%; c), f) 0.1%. Le rectangle rouge représente la zone approximative de la cartographie SECM. [19] Reproduit sous licence Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0.

## CHAPITRE 2

### La microscopie à force atomique (AFM) et le couplage AFM-SECM

Ce chapitre vise à donner au lecteur une bonne compréhension de l'AFM, une technique qui bien qu'assez répandue peut être étrangère à l'électrochimiste moyen. Les principes de base sont abordés, ainsi que la théorie et les spécificités nécessaires à la compréhension des systèmes AFM à diapason. Finalement, ce chapitre aborde les spécificités du couplage AFM-SECM, ses avantages et quelques usages.

#### 2.1 L'AFM, en général

La microscopie à force atomique est une autre technique dans la famille des microscopies à balayage de sonde. Généralement, une pointe métallique à bout sphérique de petite taille ( $<1$  nm) est attachée à un cantilever, et la déviation de la pointe est mesurée [20]. Cette dernière peut provenir d'une force attractive entre le substrat analysé et la pointe lorsque la distance entre ces deux éléments est supérieure à environ 0.3 nm, ou d'une force répulsive lorsque plus proche [21]. Le distance exacte dépend des forces interatomiques de van der Waals, et peut être modélisée avec une loi de Lennard-Jones [22].

Une discussion plus approfondie sur le potentiel de Lennard-Jones sort cependant du cadre de ce travail. En balayant un substrat avec une sonde AFM, on mesure la force appliquée sur la sonde sur l'entièreté de la surface analysée. En gardant la force mesurée constante tout au long du balayage on obtient une carte topographique de l'échantillon. Pour ce faire, on varie potentiel qu'il est nécessaire d'appliquer au cristal piézoélectrique de l'axe z (la hauteur) afin de déplacer la pointe pour garder le signal mesuré constant [23]. Ce signal mesuré dépend du mode d'utilisation de l'AFM. Avec un système à laser (« *beam bounce* »), le signal est la déflexion de la pointe alors qu'avec un diapason le signal peut être un changement de fréquence, de phase, ou d'amplitude. Ces deux modes d'opération sont discutés dans les paragraphes suivants. Cette méthode de rétroaction présente l'avantage de garder une hauteur et une force constante entre la pointe AFM et le substrat, ce qui permet d'éviter d'endommager les substrats plus fragiles et d'éviter que le levier dévie trop et brise. La technique est souvent utilisée pour étudier des nanoparticules [24], des cellules et autres substrats biologiques [25], et des matériaux en monocouche [26].

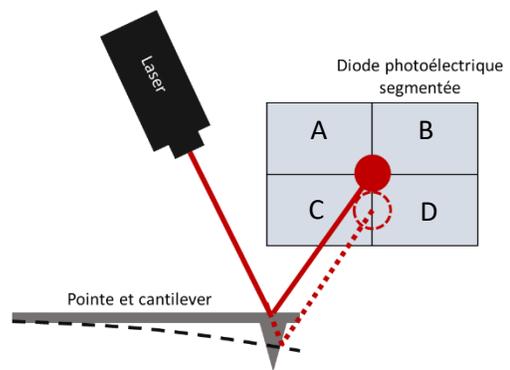
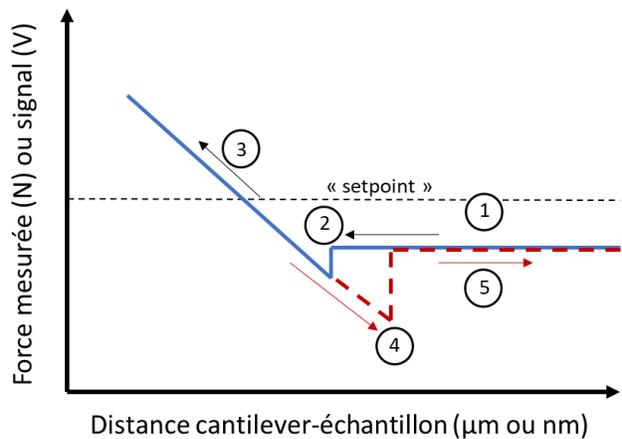


Figure 14. Schéma de fonctionnement d'un AFM avec détection au laser. Les pointillés représentent la déviation du cantilever et le déplacement subséquent du laser sur le détecteur.

Les méthodes les plus courantes de mesure de cette déviation sont à l'aide d'un laser, ou d'un diapason (*tuning fork*). La mesure au laser, pour commencer, consiste à pointer un laser vers le dessus du cantilever afin que celui se reflète vers une diode photoélectrique segmentée [27]. La distorsion du cantilever entraîne un déplacement de la réflexion du laser sur la diode photoélectrique, ce qui cause une illumination inégale des segments de la diode photoélectrique (Figure 14). La détection au laser permet l'usage de trois techniques de balayage : les modes statiques, dynamiques, et thermal. Seulement les deux premiers modes seront discutés ici, le mode thermal n'étant pas pertinent à la compréhension de l'AFM, ou aux travaux montrés plus bas.

Les modes statiques n'impliquent pas d'oscillation du cantilever, et placent la pointe AFM en contact direct avec l'échantillon. Ces derniers sont les modes de contact et de friction. Le mode contact, comme son nom l'indique, met la pointe en contact direct avec l'échantillon. La pointe peut donc tracer directement la topographie de l'échantillon et le signal résultant dépend du déplacement vertical du laser sur le détecteur ((A+B)-(C+D) à la figure 14). De la même façon, lors d'un scan en mode contact, la pointe éprouve une friction avec l'échantillon dont l'intensité dépend des propriétés du matériau analysé. Cette friction induit une torsion dans le cantilever qui déplace le laser horizontalement. Le mode friction est la cartographie de cette valeur donnée par (A+C)-(B+D). Puisque les quatre segments de la diode sont indépendants, ces deux modes peuvent être effectués simultanément.

Un autre aspect important du mode contact est la prise de courbes force-distance (Figure 15). En premier lieu, la pointe se situe loin de l'échantillon et aucune force n'est exercée entre les deux (1). À très faible distance, la pointe se retrouve soudainement et brusquement attirée par l'échantillon, ce qui la fait « sauter » vers la surface, et le contact est établi (2). Alors que le système continue de diminuer la distance, la force appliquée augmente de façon linéaire en fonction de la rigidité du cantilever (3).



Lorsque la sonde se rétracte, elle reste en contact avec l'échantillon dû à la même force attractive qui l'a fait sauter lors de l'approche jusqu'au moment (4) où la rigidité du cantilever prend le dessus et le contact est brisé brusquement. La pointe AFM continue alors de monter

sans interactions (5). Ces courbes sont importantes car elles permettent de visualiser le comportement d'une pointe AFM donnée. Lors d'un balayage AFM en mode contact, un point de mesure (*setpoint*) est déterminé arbitrairement. Il correspond à la force appliquée par l'AFM par défaut, et celle-ci est maintenue constante lors d'une mesure. Le déplacement de l'axe z requis pour maintenir le setpoint constant reflète donc la topographie de l'échantillon et est enregistré comme tel [28].

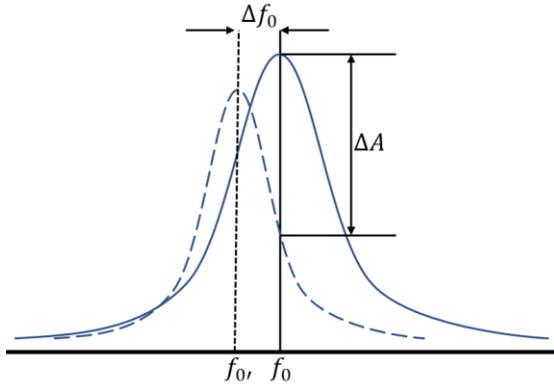


Figure 16. Schéma montrant le déplacement de la fréquence naturelle de résonance  $f_0$  lorsqu'une pointe AFM approche une surface, ainsi que le changement d'amplitude observé.

Les modes dynamiques, eux, reposent sur l'oscillation constante de la sonde. Les modes dynamiques sont les modes intermittents (*tapping*), résonants, et *PeakForce Tapping*. [27, 28] Ce dernier est plus récent et a été développé par la compagnie Bruker. Dans les deux premiers cas, on induit une vibration dans le cantilever à sa fréquence de résonance naturelle et on note les effets de la proximité de l'échantillon sur l'amplitude ou la phase de la vibration du cantilever. En effet, alors que la pointe s'approche de la surface de l'échantillon, les forces d'attraction entre ces derniers diminuent la

fréquence de résonance naturelle du système en plus de diminuer l'amplitude maximale (Figure 16). Ces changements peuvent être décrits mathématiquement par un modèle d'oscillateur harmonique amorti :

$$F_0 = m^* \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + b \frac{\partial z}{\partial t} + k_z \quad (10)$$

$$F_0 = kA_0 \quad (11)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (12)$$

$$\tau_0 = \frac{m^*}{b} \quad (13)$$

$$A(\omega_e) = \frac{A_0}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega_d}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + \frac{1}{(\omega_0 \tau)^2} \left(\frac{\omega_d}{\omega_0}\right)^2}} \quad (14)$$

$F_0$  est la force motrice,  $m^*$  est la masse effective du cantilever,  $z$  est le déplacement de ce dernier,  $t$  le temps,  $b$  le coefficient d'amortissement,  $k$  est la constante de rappel,  $A$  est l'amplitude,  $\omega$  est la fréquence de résonance et  $\tau$  est le temps de relaxation. Les indices 0 et e représentent les valeurs initiales et/ou naturelles et les valeurs effectives, respectivement. En combinant les équations 10 à 13, on obtient l'équation 14 qui représente le comportement vu à la figure 16. Il est à noter que le comportement observé ici n'est présent qu'en cas de force attractives. En cas de forces répulsives, par exemple lorsque la pointe entre en contact avec l'échantillon, l'effet inverse se produit et la fréquence d'oscillation augmente. Cependant, puisqu'on observe toujours à la fréquence originale  $f_0$ , une diminution de l'amplitude  $\Delta A$  est tout de même observée.

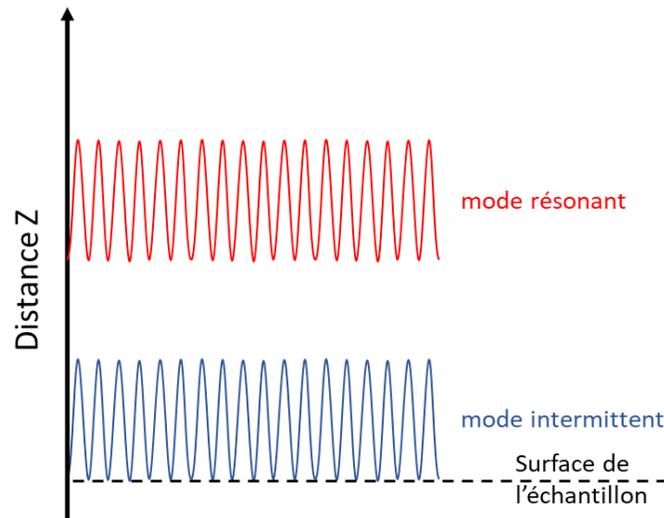


Figure 17. Schéma montrant les différences entre le mode résonnant et le mode intermittent.

Un autre facteur important, notamment lors du choix de sonde AFM à utiliser, est le facteur de qualité  $Q$ . Le facteur  $Q$  correspond à la capacité du système résonant à conserver son oscillation, et des valeurs allant de quelques centaines à quelques milliers sont typiques. Un facteur  $Q$  plus élevé indique une meilleure rétention d'énergie et est préférable en milieu liquide, où l'effet d'amortissement est beaucoup plus prononcé que dans l'air. Le facteur  $Q$  peut être calculé en fonction de la fréquence de résonance du système, ou en fonction de l'amplitude maximale observée  $A_r$ , selon les équations 15 et 16 respectivement:

$$Q = \omega_0 \tau \quad (15)$$

$$Q = \frac{A_r}{A_0} \quad (16)$$

Le mode résonant consiste à balayer la pointe au-dessus de l'échantillon et de faire varier la hauteur du cantilever de façon à maintenir une amplitude maximale, ou à minimiser le décalage de phase. Puisqu'il s'agit d'une interaction à « grande » distance, seulement les forces attractives sont impliquées et la pointe n'entre pas en contact avec l'échantillon, ce qui est un avantage pour les substrats fragiles comme les échantillons biologiques. Ce mode est cependant susceptible aux interférences électriques et magnétiques si le montage est approprié pour la cartographie de ces deux forces. C'est donc pourquoi le mode intermittent est plus souvent utilisé pour cartographier la topographie. Ce dernier

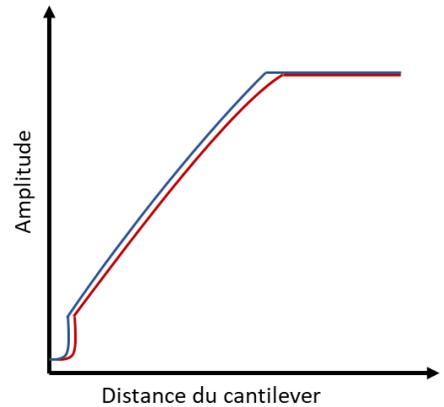


Figure 18. Forme typique d'une courbe d'approche en mode intermittent à l'aller (bleu) et au retour (rouge).

est similaire au mode résonant, mais la sonde AFM est placée plus bas pour qu'elle puisse toucher l'échantillon à son point minimal. Le cantilever oscille donc entre un bref contact et une position hors-contact. La figure 17 résume les différences entre les modes résonants et intermittents. Il est aussi possible d'obtenir une courbe d'approche en mode intermittent en traçant l'amplitude contre la distance du cantilever (Figure 18), cependant puisqu'aucune force n'est mesurée les informations obtenues sont strictement topographiques, et aucune autre information sur l'échantillon comme sa dureté ne peut être mesurée.

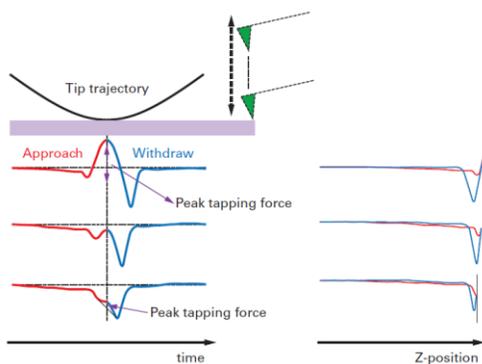


Figure 19. Principe de fonctionnement du mode Peak Force Tapping. [28] avec permission. Copyright 2011 Bruker corporation

Enfin, le dernier mode dynamique qui sera exploré ici est le mode *Peak Force Tapping* (PFT) introduit par Bruker en 2011. [28] Cette approche promet de combiner les avantages des mode statiques et dynamiques en éliminant leurs inconvénients respectifs. Pour ce faire, la sonde est oscillée selon un signal sinusoïdal entre 1 et 10 kHz, typiquement de 2 kHz, et l'action du piézo de l'axe z est dictée par la prise de courbes d'approches (Figure 19). En modulant la hauteur maximale mesurée lors d'une approche (peak tapping force), donc la force appliquée par la pointe sur l'échantillon, il est

possible de garder intact des échantillons fragiles comme des échantillons biologiques. Pour ce faire, une

valeur appropriée est choisie puis un algorithme s'assure d'actionner le piézo de l'axe z afin de faire rétracter la sonde. Le fait que la pointe ne produit qu'un contact intermittent permet aussi d'éviter l'apparition de forces latérales de frottement qui pourraient déchirer l'échantillon tout en permettant d'avoir un contrôle direct sur la force appliquée.

## 2.2 Une autre façon de faire de l'AFM : le diapason (tuning fork)

En plus des systèmes AFM « classiques » dotés d'un système de détection à photodiode, une autre méthode de détection se fait de plus en plus populaire : l'utilisation d'un diapason. Deux types de systèmes à diapason seront expliqués ici, soit le système à sonde Akiyama de NANOSENSORS™, et le système *Normal Force Feedback* de Nanonics Imaging Ltd. Dans les deux cas, il s'agit de systèmes qui n'utilisent pas de laser ou autre source d'émission ce qui permet l'utilisation avec des échantillons photosensibles ou encore le couplage

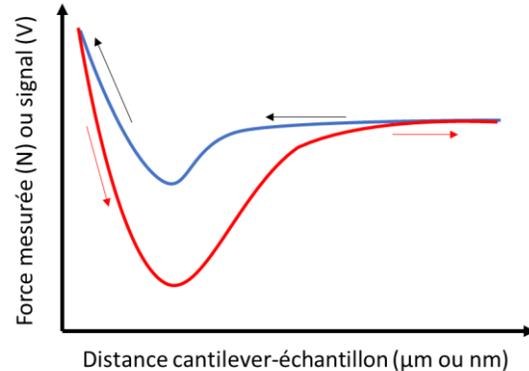


Figure 20. Comportement typique d'une pointe AFM selon l'équation de Sader et Jarvis. Notez l'absence de saut au contact.

avec des techniques de microscopie sensibles à la lumière comme la microscopie optique de champ-proche à balayage (NSOM, Near-field Scanning Optical Microscopy), la spectroscopie Raman exaltée par une pointe (SERS, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy), ou encore comme la microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas du système de Nanonics, il est aussi possible d'obtenir des mesures AFM d'un échantillon submergé à l'aide de sondes spécifiques (voir plus bas).

Les systèmes à diapason se basent sur le principe de l'AFM à modulation de fréquence (FM-AFM) afin de déterminer la force appliquée sur l'échantillon. Ce principe est de plus en plus adopté pour les modes dynamiques depuis les travaux Giessibl en 1997 [22] de Sader et Jarvis en 2004 [29] qui ont modélisé la relation entre les forces observées entre une pointe AFM et un échantillon, et le changement de fréquence de résonance qui en résulte. Le premier essai, par Giessibl, donne l'équation suivante qui est valide pour toute la gamme de fréquences et assume que le changement de fréquence est beaucoup plus petit que la fréquence de résonance naturelle :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{res}} = -\frac{1}{\pi ak} \int_{-1}^1 F(z + a(1+u)) \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du \quad (17)$$

$\Delta\omega$  est le changement de fréquence de résonance,  $\omega_{res}$  est la fréquence de résonance naturelle du système,  $a$  est l'amplitude de l'oscillation,  $k$  est la constante de ressort du cantilever ou, dans notre cas, du diapason, et  $F$  est la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. À partir de cette équation, Sader et Jarvis ont pu dériver les équations suivantes pour mesurer la force et l'énergie d'interaction entre la pointe et l'échantillon, respectivement :

$$F(z) = 2k \int_z^\infty \left( 1 + \frac{a^{\frac{1}{2}}}{8\sqrt{\pi(t-z)}} \right) \Omega(t) - \frac{a^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2(t-z)}} \frac{d\Omega(t)}{dt} dt \quad (18)$$

$$U(z) = 2k \int_z^\infty \Omega(t) \left( (t-z) + \frac{a^{\frac{1}{2}}}{4} \sqrt{\frac{t-z}{\pi}} + \frac{a^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2(t-z)}} \right) dt \quad (19)$$

avec  $\Omega = \Delta\omega/\omega_{res}$ , et où  $t$  est le temps. Ces équations ont été obtenues par, entre autres, transformée de Laplace et le lecteur est invité à consulter le travail original pour plus de détails sur la démarche mathématique complète. Ces équations permettent d'obtenir la force ou l'énergie d'interaction à une distance donnée et sont valides peu importe l'amplitude d'oscillation ou encore la nature de la force mesurée et donnent une courbe d'approche d'allure générale similaire à celle présentée à la figure 20.

Cependant, ce comportement n'est pas toujours un reflet de la réalité. En effet, tel que vu plus haut, un saut au contact est souvent observé (Figure 15). La présence d'un tel phénomène réduit grandement la sensibilité des mesures à basses valeurs de séparation entre la pointe et l'échantillon et rend la mesure d'une force attractive impossible. Un second problème se présente, cette fois lorsque l'on rétracte la pointe AFM. Cette dernière reste adhérente à l'échantillon puis est brusquement relâchée, causant ainsi de fortes vibrations qui s'atténuent graduellement (Figure 21). Ces vibrations doivent s'atténuer complètement et un retour à la ligne de base doit être atteint avant d'effectuer l'approche suivante. Ceci est particulièrement un problème lors de prises de mesures en mode dynamique puisque la fréquence de mesure est limitée par le temps nécessaire pour que les vibrations s'atténuent.

Ces deux problèmes ont une même source : une faible constante de ressort. En effet, lorsque celle-ci est trop basse elle ne peut pas surmonter la force attractive entre la pointe et le substrat. Ces phénomènes sont particulièrement importants sur les systèmes à cantilever. Les systèmes à diapason, eux, sont plusieurs ordres de magnitude plus rigides et permettent d'observer un comportement plus idéal.

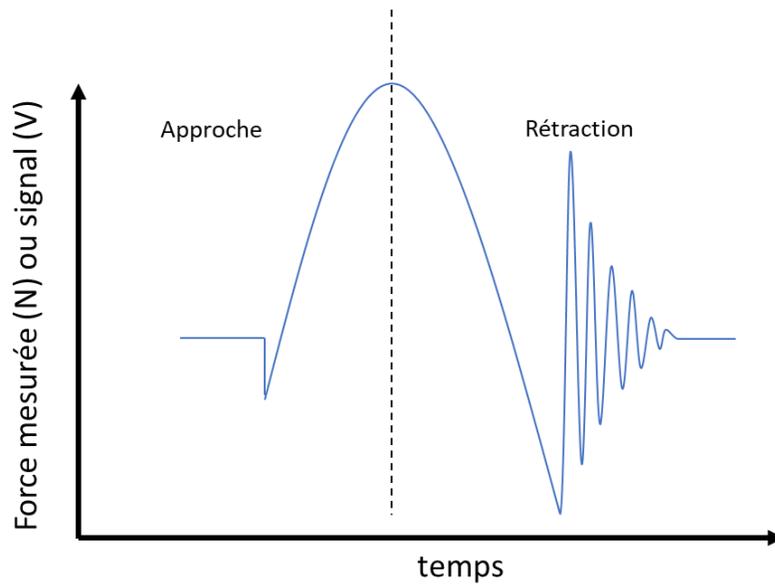


Figure 21. Comportement typique d'une sonde AFM à cantilever lors d'un cycle d'approche vers un échantillon suivi d'une rétraction rapide.

Les sondes Akiyama (A-probe) consistent en un enchaînement d'un diapason en quartz puis d'un cantilever flexible en silice reliant les deux branches du diapason (Figure 22). Ce montage peut être décrit comme l'enchaînement de deux oscillateurs [30]. Le premier, le diapason, vibre à sa première fréquence de résonance induite par effet piézoélectrique. Cette vibration en plan des fourches du diapason entraîne une vibration hors-plan du second oscillateur, le cantilever. À l'approche d'une surface, la fréquence de résonance du diapason est altérée par la perte d'amplitude des vibrations du cantilever et le système se comporte comme prévu pour un système intermittent.

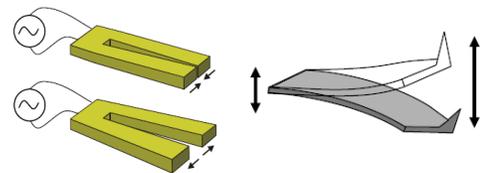


Figure 22. Photo d'une sonde Akiyama (haut) et déplacements observés du diapason (bas-gauche) et du cantilever (bas-droite). Pris du guide officiel A-Probe sur [akiyamaprobe.com](http://akiyamaprobe.com)

Les sondes produites par Nanonics, elles, sont plus simples. Un cantilever court est monté directement sur l'une des branches du diapason qui lui est vertical (à l'opposition des A-Probes qui sont un montage horizontal) (Figure 23, gauche). Puisque dans ce cas la pointe et le diapason vibrent dans le même plan, le système est moins complexe et ne nécessite qu'un seul point d'attache. Il s'agit ici d'un avantage car cela permet d'attacher au diapason plus qu'une pointe AFM tout en gardant les capacités de mesure topographiques de l'instrument. Par exemple, il est possible d'y attacher une sonde NSOM ou encore une sonde SECM (Figure 23, droite). Cette dernière substitution est ce qui a été utilisé pour l'ensemble des mesures présentées à la section 3.

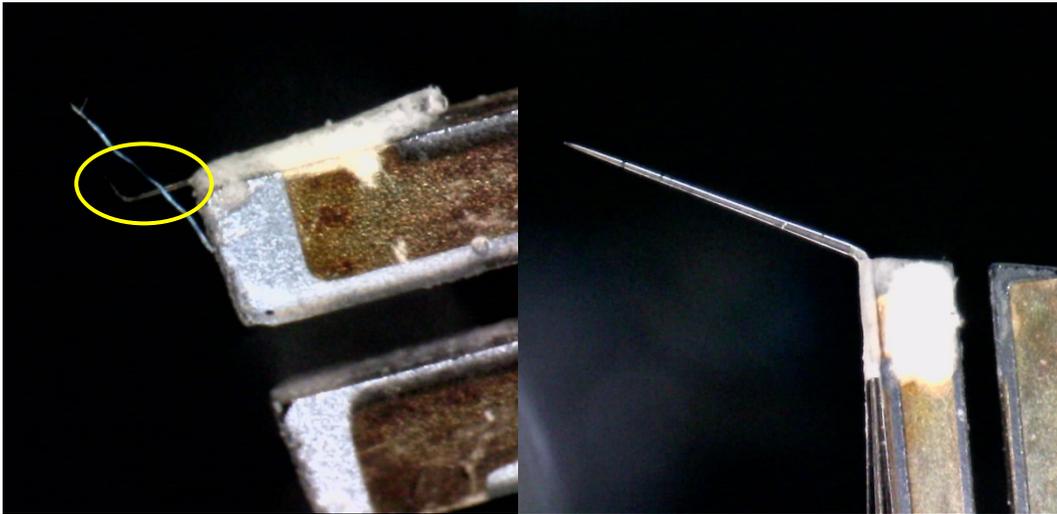


Figure 23. Photos des sondes AFM (gauche, encerclée pour clarté) et AFM-SECM (droite) produites par Nanonics

### 2.3 Le couplage AFM-SECM

Ce couplage attire l'intérêt de la communauté scientifique depuis plusieurs années, notamment avec les travaux de Julie Macpherson et Christine Kranz au début des années 2000 [31, 32]. La technique n'en était qu'à ses débuts, et nécessitait la mise en place de systèmes pratiquement entièrement faits sur mesure. Dans le cas de Macpherson *et al.*, une pointe AFM-SECM a été produite en attaquant un filament de platine à l'acide (« *etching* ») afin de produire une pointe d'une taille de quelques microns [31]. Ce fil a ensuite pu être aplati afin de servir de cantilever pour un AFM à laser, puis isolé avec une peinture isolante qui a été électrodéposée. Cette méthode de fabrication aboutit en une électrode conique d'une taille allant de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Le tout a été utilisé afin d'imager la diffusion du chlorure d'iridium ( $\text{IrCl}_6^{3-}$ ) au travers d'une membrane poreuse. Ces images ont été prises en mode contact, ce qui est une grande limitation pour le type de mesures SECM qui peuvent être prises. Cela limite le tout à un substrat isolant, car sinon un court circuit serait observé et aucune information électrochimique ne

peut être obtenue. Puisqu'il s'agit d'un AFM à laser, les méthodes oscillantes ne sont pas possibles, car le milieu liquide amortit les vibrations.

Kranz *et al.* effectuent plutôt le couplage AFM-SECM en modifiant une pointe AFM [32]. La pointe AFM est en premier lieu métallisée par pulvérisation cathodique sous vide (« *sputtering* ») avec de l'or. Cette méthode permet un assez bon contrôle de l'épaisseur de la couche d'or déposée. Le tout est ensuite isolé en effectuant quelques cycles de déposition de nitrure de silicium. La pointe peut ensuite être soigneusement usinée par un faisceau d'ions focalisés (« *focused ion beam* », FIB) jusqu'à l'obtention d'une pointe AFM encadrée par une électrode en or (Figure 24). Ceci vient contourner le problème de court-circuit de la méthode vue au

paragraphe précédent, mais en amène un autre propre à ce type de sonde : la convection. En effet, la présence d'une pointe AFM au centre de l'électrode influence la diffusion des ions vers l'électrode et influence donc le courant mesuré.

Une étude des effets de convection causés par la présence d'une pointe AFM distincte ou encore d'une géométrie non idéale a été effectuée par Davoodi *et al.* en 2008 [33]. Des profils de concentration aux abords de l'électrode y sont simulés avec et sans présence de convection, et la proportion du courant due à la convection est mise en relation avec la vitesse de balayage en Hz. Il est démontré qu'en bas de 4 Hz, pour une sonde comportant une pointe AFM distincte, l'effet de la convection est minime avec une proportion du courant total inférieure à 2%. Pour une sonde à géométrie inclinée, ce seuil est diminué à 2 Hz. Puisque nous nous concentrons sur l'utilisation d'électrodes disques qui n'ont pas de pointe AFM distincte, l'influence des effets de convection sur nos mesures au chapitre suivant ne sera pas abordée. De plus, la vitesse de balayage que nous utilisons est assez basse pour pouvoir négliger l'effet entièrement.

Cette forme d'électrode tombe dans la catégorie des électrodes encastrées (« *recessed* »), qui contient plusieurs variations d'une géométrie similaire (une pointe en saillie permettant un contact AFM et une électrode placée plus haut en retrait). Ces variations peuvent jouer, notamment, sur la position de la

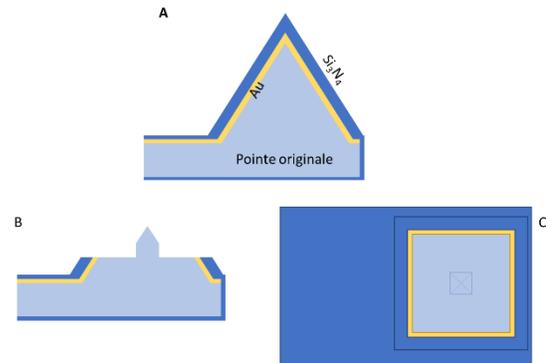


Figure 24. Représentation de la pointe AFM-SECM obtenue par Kranz *et al.* [32]. A) vue en coupe de la pointe revêtue avant usinage. B) Vue en coupe du résultat final C) vue du dessus du résultat final. Reproduit avec permission. Copyright ACS publications 2001.

pointe ou la forme de l'électrode. Ce type de géométrie de sonde reste assez courant et continue d'être étudié. Par exemple, en 2015, Eifert *et al.* ont étudié les effets d'appliquer un angle de biais au cadre en or de façon à ce que ce dernier soit incliné vers l'intérieur de la pointe ou vers le gros de la solution [34]. Dans cette étude, il a été trouvé qu'une électrode inclinée vers l'intérieur de 80° ne détecte que 68% du courant qui serait détecté par une électrode planaire. Dans l'autre direction, il a été montré qu'une inclinaison vers l'extérieur de 13° entraîne en un courant plus élevé de 17% par rapport à une électrode planaire. Cette étude montre aussi une amélioration notable dans la manufacture de sondes AFM-SECM depuis 2001 en comparant directement avec les travaux de Kranz *et al.* Une première amélioration est le temps d'usinage. Cette dernière provient principalement des avancées dans le domaine de l'usinage FIB. Ces avancées sortent cependant du cadre de ce travail et ne seront pas discutées ici. Une deuxième amélioration est amenée en changeant le matériau isolant. En effet, l'utilisation de parylène-C au lieu de nitrure de silicium a permis d'amincir l'électrode et la pointe.

Il est aussi possible de fabriquer des sondes AFM-SECM à l'aide de nanotubes de carbone (« *carbon nanotubes* », CNT) à mur unique ou multiple [35, 36]. Dans le premier cas, Burt *et al.* ont utilisé des CNT à mur unique afin de produire des nanofils d'or qui ont ensuite été isolés à l'aide de nitrure de silicium puis usinés par FIB afin d'obtenir une électrode disque de géométrie bien définie [35]. Ces pointes se sont montrées plutôt résilientes et ont pu subir dix heures d'utilisation continue en conditions d'oxydation et de réduction. Pour ce qui est des CNT à murs multiples, Patil *et al.* utilisent plutôt un CNT non métallisé comme électrode. Pour ce faire, un CNT est placé à l'extrémité d'une pointe AFM qui a été métallisée, puis le tout est isolé à l'aide de parylène. Une fois recouverte, l'extrémité du CNT est exposée par FIB. Cette méthode de fabrication produit des électrodes de très petite taille, ce qui permet une excellente résolution, mais leur géométrie est moins définie. De plus, puisqu'il ne s'agit que d'un seul CNT, ces électrodes sont particulièrement fragiles et un grand soin doit être pris pour que la pointe ne rentre pas en contact avec l'échantillon.

Plus récemment, Velmurugan *et al.* se sont penchés sur la fabrication de sondes AFM-SECM pour un système AFM à diapason [37]. Pour ce faire, des nanoélectrodes de platine isolées avec du verre de borosilicate ont été préparées à l'aide d'un étireur à laser (« *laser puller* ») puis polies par FIB. Par la suite, ces électrodes ont été collées à l'extrémité de diapasons en quartz à l'aide d'un nanomanipulateur et d'adhésif durci à l'aide d'un faisceau d'électrons à une énergie de 15 KeV. La sonde a ensuite été taillée pour enlever le gros de la pipette, puis une zone de connexion a été formée par FIB. Le tout a ensuite pu

être monté sur un adaptateur fabriqué par impression 3D et utilisé sur un appareil commercial. Cette étude est d'un intérêt particulier, car même s'il n'est pas mentionné par nom les schémas pointent vers l'utilisation d'un système Nanonics. Cette marque d'AFM est utilisée dans ce travail (voir section 3.1). Cette étude montre donc un chemin possible vers le recyclage de sondes commerciales, dans un futur plus ou moins lointain. Pouvoir recycler les sondes commerciales est un avantage considérable en termes de coût, ou même en termes de temps perdu à attendre une livraison. Ce gain de temps est particulièrement notable puisque Nanonics est situé en Israël et les commandes peuvent prendre plusieurs mois à arriver.

Somme toute, une grande partie de la recherche est dédiée à la création et caractérisation de pointes AFM-SECM afin de prendre des images statiques. D'un point de vue plus pratique, l'AFM-SECM est surtout utilisé pour de l'imagerie électrochimique à haute résolution, dans des domaines similaires à ce qui est effectué pour le SECM classique. Que ce soit pour l'étude de nanoparticules, de sites de corrosion, etc. Des exemples sont montrés à la section suivante.

### 2.3.1 Avantages du couplage AFM-SECM

Bien qu'extrêmement versatile, le SECM souffre de quelques désavantages comme la dépendance sur l'effet feedback afin de déterminer la distance entre la pointe et l'échantillon (section 1.2). Lors de mesures SECM non-couplées, on se retrouve dans l'une des situations suivantes : la sonde est balayée à hauteur constante et la proportion du courant dû au feedback varie avec la topographie de l'échantillon, ou on utilise le courant de feedback afin de cartographier la topographie de l'échantillon. Dans le premier cas, il est pratiquement impossible de différencier la proportion du courant due à l'analyte d'intérêt. Dans le second, aucun analyte ne peut être analysé puisqu'un changement de courant lu aurait un effet sur la distance réelle entre la pointe et l'échantillon qui, elle, pourrait être changée par la nécessité de garder un courant constant. En effet, la mesure de l'effet de feedback est le seul moyen de déterminer la séparation pointe-substrat. Cela présente deux inconvénients principaux. Le premier, mentionné plus haut, est la convolution des signaux des mesures électrochimiques et de l'effet de feedback. La boucle de rétroaction qui agit sur le positionnement de la sonde ne peut pas faire la différence entre une augmentation du courant mesuré due à une plus faible distance pointe-substrat et une augmentation due à l'observation d'une réaction électrochimique. Ensuite, la nécessité d'être en feedback implique une séparation maximale au-delà de laquelle il n'est plus possible de mesurer cette dernière. L'AFM permet d'introduire un contrôle indépendant de la position de la pointe, ce qui contourne ces limitations entièrement.

Un second désavantage, lié spécifiquement aux mesures faites à hauteur constante, est la perte de résolution et de sensibilité. En effet, puisque ces dernières sont faites à plus grandes distances du substrat, les couches de diffusion de sites actifs adjacents peuvent avoir l'air de se chevaucher. De plus, la concentration de l'espèce redox observée diminue en s'éloignant de la surface de l'électrode (en assumant ici le mode SG/TC), et le courant de collection observé en est diminué. Pour

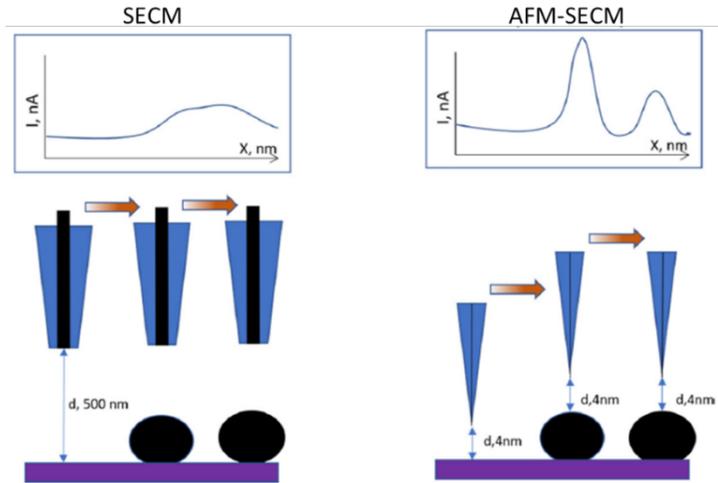


Figure 25. Différences entre les techniques SECM et AFM-SECM. [3] Reproduit avec permission, Copyright 2019 Elsevier B.V.

contrer ces désavantages, il est donc nécessaire d'introduire une méthode permettant de contrôler la distance pointe-substrat indépendante du feedback. Plusieurs microscopies à sonde ont été proposées pour compléter le SECM, mais seulement le couplage AFM-SECM sera exploré ici.

Un exemple pertinent de ce couplage a été effectué par Kolagatla *et al.* en 2019 (Figure 25) [3]. On peut voir que l'introduction d'un système AFM permet une résolution accrue, ainsi qu'une distance pointe-substrat fortement réduite. Cette nouvelle distance de quelques nanomètres possède un avantage certain, autre qu'une meilleure résolution. À une si faible distance, la diffusion des espèces redox entre leur génération au substrat et leur collection est, à toutes fins pratiques, instantanée. Là où, à des distances plus grandes, il était nécessaire de prendre en compte du temps de diffusion et du « lag » que ce dernier créé entre le changement de potentiel au substrat lors de la prise de CV, il n'est maintenant plus nécessaire de ralentir le balayage de potentiel pour compenser et les CV peuvent être pris très rapidement. Ceci est particulièrement un avantage si on veut effectuer, par exemple, une grille de CV afin de caractériser l'électrochimie locale d'un substrat à plusieurs potentiels donnés.

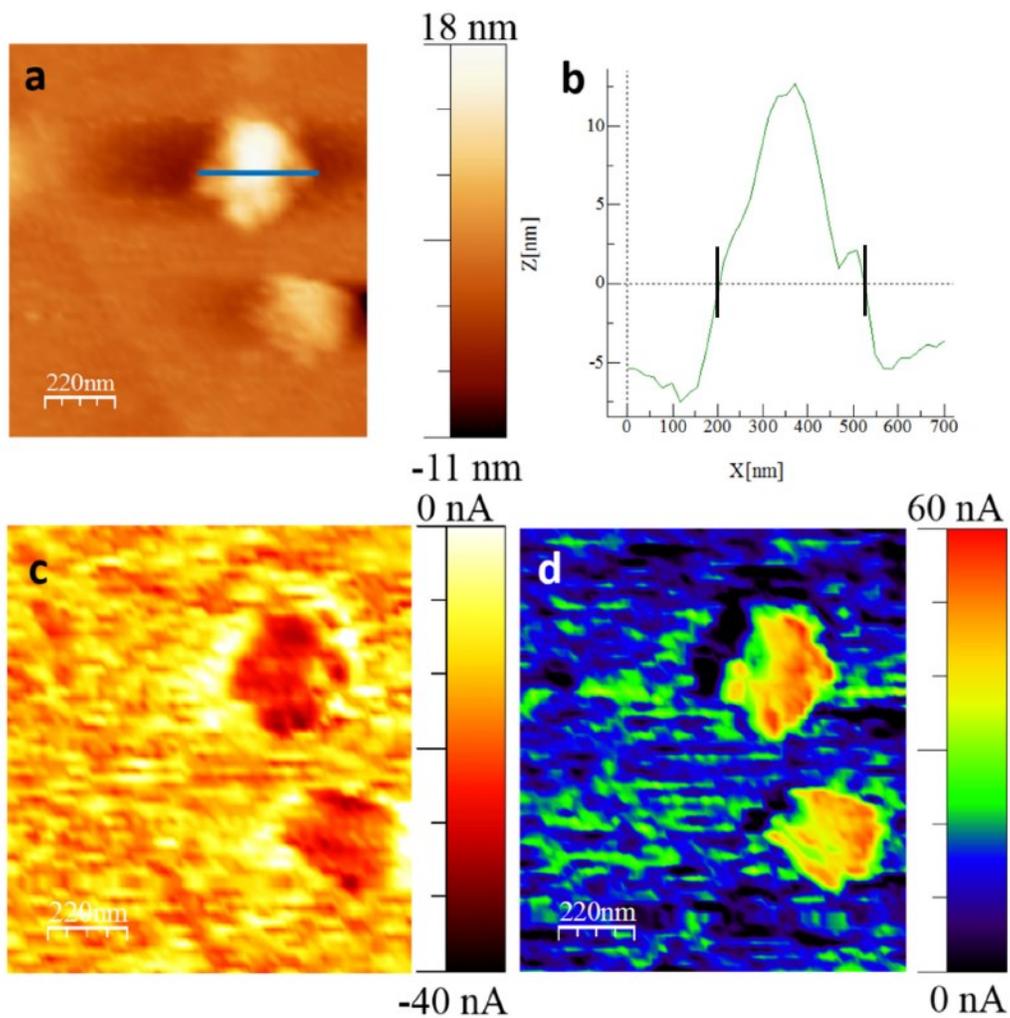


Figure 26. Topographie de nanoparticules de Pt sur HOPG (a), tranche de cette dernière (b), et cartographie de la réduction d'O<sub>2</sub> (c) et de l'oxydation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (d) dans une solution de HClO<sub>4</sub>. [3] Reproduit avec permission. Copyright 2019 Elsevier B.V.

Plus pratiquement, Kolagatla *et al.* ont effectué leurs expériences à l'aide d'un système Nanonics qui combine un AFM à diapason et un système SECM. Il s'agit du même système utilisé dans ce travail et ces spécificités seront discutées à la section 3. Ces derniers ont observé la réduction de l'oxygène et l'oxydation du peroxyde dans les environs de nanoparticules de platine sur HOPG, dans une solution de  $\text{HClO}_4$  (Figure 26). Bien que démontrant bien l'efficacité du système utilisé et du couplage AFM-SECM ainsi que les effets de la taille des nanoparticules et du potentiel appliqué sur les réaction observées, Kolagatla *et al.* ne semblent cependant pas avoir pris de courbes d'approche et ne tiennent pas en compte d'un possible feedback, qui est plus que possible à une très faible distance pointe-substrat. Découpler l'effet feedback n'est cependant pas compliqué, il suffit d'effectuer une courbe d'approche dans les conditions de mesure de la cartographie. Une fois celle-ci obtenue, il est possible de comparer le niveau de courant obtenu à la distance spécifiée par AFM lors du balayage de la surface et de soustraire cette valeur au signal obtenu. La difficulté est de bien caractériser la sonde obtenue, qui a souvent un comportement non-idéal.

#### 2.4 Autres exemples d'utilisation d'AFM-SECM

Des exemples récents de travaux à haut impact utilisant le couplage AFM-SECM sont les travaux de Qorbani *et al.* et de Du *et al.* sur les photocatalyseurs en monocouche [38, 39]. Dans le premier cas, le photocatalyseur étudié est le 2H- $\text{WeS}_2$  pour la réduction du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CH}_4$ . Pour ce faire, une sonde AFM en platine dont la pointe a été isolée de façon à ne laisser qu'un cône d'environ 25 nm de diamètre et 200 nm de hauteur a été utilisée. La réaction observée lors des mesures SECM est la réduction du  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$  en mode génération-collection à une distance 100 nm du substrat afin d'éliminer les effets du feedback. La technique utilisée pour

effectuer les mesures est le PeakForce SECM (PF-SECM). Cette méthode consiste à un amalgame des méthodes de PeakForce Tapping (voir plus haut), et de SECM standard [40]. Lors d'une mesure par PF-SECM, un scan est effectué en alternant à chaque ligne du balayage entre PFT et SECM (Figure 27). Il s'agit d'un mode permettant de facilement différencier les information AFM (topographie, dureté, conductivité

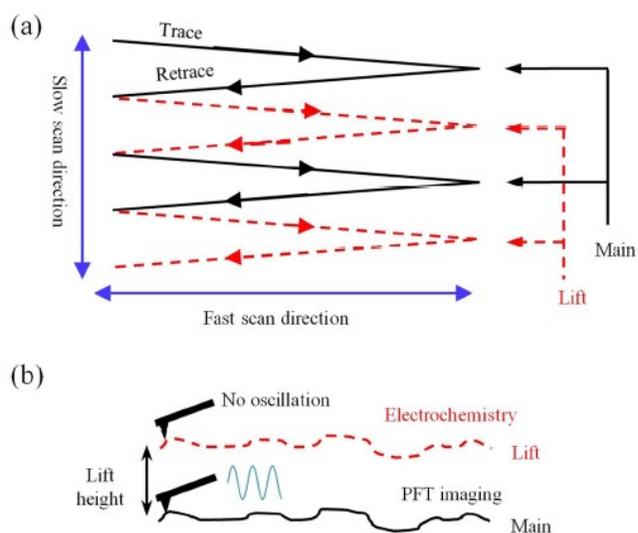


Figure 27. Schéma de fonctionnement de la technique PeakForce SECM. A) vue du haut du tracé de la pointe lors du balayage. B) Vue de profil montrant la variation de la hauteur de la pointe. [40] Obtenu avec permission de IOP publishing (UK).

si la pointe est conductrice, etc.) des informations électrochimiques. Puisqu'un profil topographique est enregistré, la pointe peut être gardée à distance constante de l'échantillon lors de la phase « lift » SECM. Cette dernière étape est très importante, car elle permet de découpler l'activité électrochimique de l'échantillon du courant dû à sa conductivité et autres effets produisant un effet sur le signal, comme le feedback.

Cette séparation est visible dans les travaux de Qorbani (Figure 28) [38]. On peut y voir que lors du balayage PFT le courant est non seulement plus élevé en général, mais qu'au centre du flocon observé celui-ci possède un écart à la ligne de base de 2.9 pA. Pour le balayage SECM, le courant se retrouve diminué, mais l'écart à la ligne de base est réduit considérablement dans la région non-active de l'échantillon où le courant devrait être nul. Cette diminution du courant démontre aussi un découplage de l'effet feedback lorsque qu'un balayage est effectué à hauteur constante et à une distance supérieure au diamètre de la pointe. Outre les particularités de cette méthode de couplage, la technique démontre une excellente résolution spatiale et électrochimique.

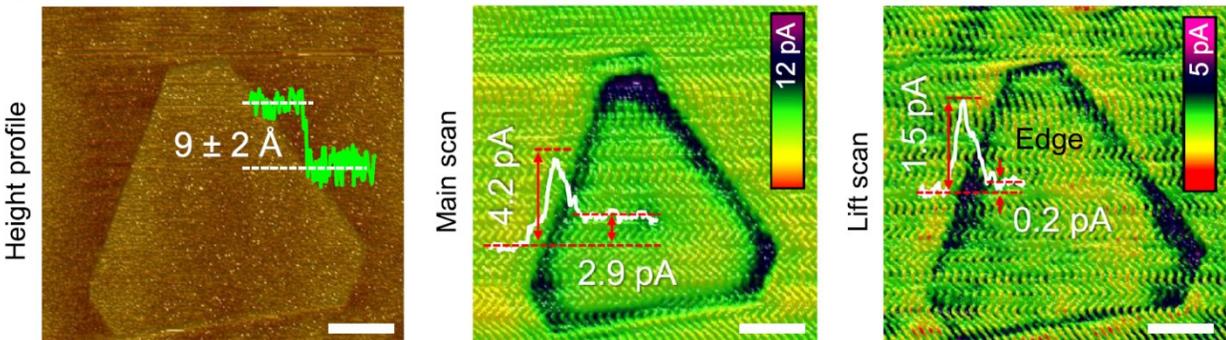


Figure 28. Carte topographique (gauche), et cartes du courant normalisé pour les scans durant les phases principales (« main », centre) et SECM (« Lift », droite) d'un flocon monocouche de 2H-WSe<sub>2</sub> [38]. La barre d'échelle représente 2µm. Utilisé sous licence Creative Commons. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Du *et al.*, de leur côté, ont investigué l'activité électrochimique de mono- et bicouches de MoS<sub>2</sub> en présence de ferrocène (Figure 29) [39]. Une sonde conique est utilisée avec un diamètre total de 200 nm et un diamètre de point de 25 nm, et est balayée en mode PF-SECM à une distance de 100 nm. Ici, les différentes intensités des signaux de feedback ont été étudiées afin de déterminer l'impact de l'ajout d'une seconde couche au substrat. Il a été trouvé que la présence de cette dernière provoque une hausse du signal d'environ 30%, avec une résolution spatiale d'environ 2 µm aux abords des cristaux en monocouche, et une seconde résolution d'environ 200 nm en observant les plus petits cristaux qui se sont formés au dessus du cristal principal (formant une bicouche). L'auteur définit ici la résolution comme étant la distance

observée entre le début de détection du signal et l'atteinte d'un plateau ou maximum dans le courant. Ce changement de résolution est expliqué une magnification de l'effet de feedback lorsque la pointe est plus près de l'échantillon. Cela résulte en une détection plus sensible en passant de la monocouche à la bicouche qu'en passant du substrat inerte à la monocouche, car la hauteur absolue de la pointe ne change pas pour compenser pour la topographie de l'échantillon. Si on adopte une définition plus généralisée de la résolution, c'est-à-dire en ne se limitant pas à la netteté des bordures des cristaux mais plutôt à la distance minimale permettant de distinguer deux points distincts dans le signal, on peut voir que la résolution de l'analyse est réellement plus élevée que ce qui a été signalé. Il est difficile d'estimer une valeur exacte avec la figure 29, mais cette résolution est en dessous des 200 nm.

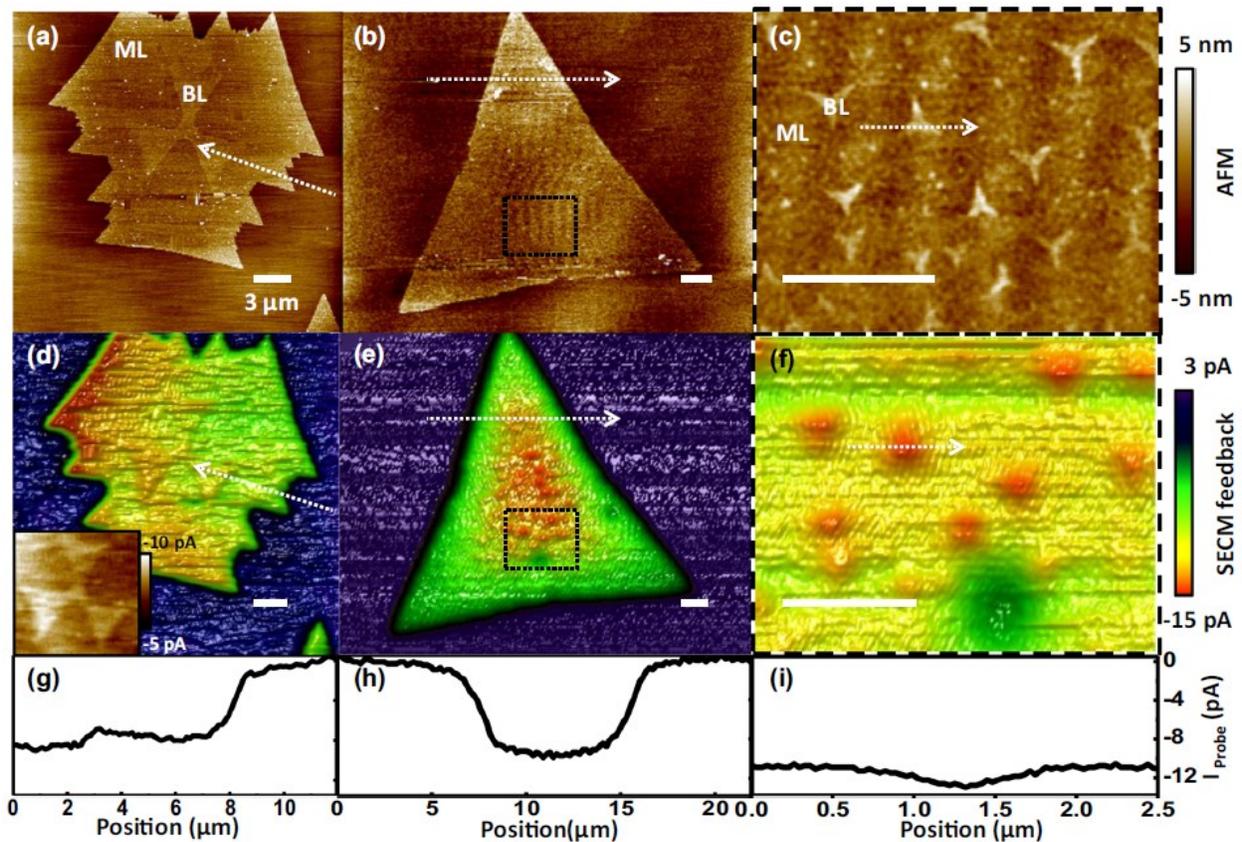


Figure 29. Images AFM (a-c) et SECM (d-e) de cristaux de MoS<sub>2</sub> en bicouche en mode feedback avec du ferrocène comme médiateur redox. g-i sont des tranches montrant le signal obtenu au-dessus de certains détails, notamment les bordures des cristaux. [39] Utilisé sous licence Creative Commons. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

## CHAPITRE 3

### Instrumentation, montage, et résultats

Ce chapitre couvre les caractéristiques de l'instrumentation utilisée, ainsi que les résultats obtenus. Ces derniers sont divisés en trois sections : la caractérisation d'une sonde AFM-SECM, différentes cartes obtenues et l'effet de la distance pointe-substrat, et finalement une preuve de concept ouvrant la voie vers la cartographie SECM vidéo.

#### 3.1 Le microscope AFM MultiView 2000 de Nanonics

Nanonics offre, avec le MultiView 2000 (MV2000), une option compacte tout-en-un pour une variété de microscopies à sonde. Contrairement à plusieurs systèmes avec lesquels il est nécessaire de fabriquer ses propres sondes SECM, ce système utilise des sondes préfabriquées par le même fabricant. Ceci permet de sauver du temps lors de développement de nouvelles méthodes et facilite l'usage par l'opérateur, avec l'inconvénient que ces dernières sont assez dispendieuses et nécessitent de planifier leur usage plusieurs mois à l'avance afin de compenser pour le temps de livraison considérable. Les sondes en elle-mêmes sont des sondes à diapason, et donc ne permettent que l'utilisation du mode intermittent. Une photo d'une sonde SECM pour MV2000 est montrée plus haut à la figure 23. Les sondes ayant un facteur  $Q > 1000$  sont préférées car plus rigides, ce qui est désirable lors de mesures en milieu liquide. En effet, l'introduction d'un milieu plus dense que l'air modifie les caractéristiques vibrationnelles de la sonde utilisée et diminue la fréquence de résonance du système. L'utilisation d'une sonde plus rigide permet de diminuer cet effet et garder une sensibilité plus élevée.

Le MV2000 en lui-même est modulaire, et la configuration utilisée comporte cinq modules distinct : un bloc d'alimentation, une unité de contrôle pour microscopie à pointe (contrôleur SPM), deux amplificateurs à haut-voltage (HV) pour piezo (*high-voltage piezo drivers*), une interface de traduction de données (Figure 30), et la tête AFM (Figure 31). Notre montage spécifique comporte aussi un ordinateur compact secondaire afin de faciliter la communication avec la carte FPGA (*field-programmable gate array*) et aussi permettre de contrôler certains paramètres de mesures avec le logiciel utilisé. Le contrôleur SPM



Figure 30. Modules composant le microscope AFM MV2000, excluant la tête AFM et l'ordinateur secondaire.

permet entre-autre de gérer les modes d'opération de l'AFM (contact ou intermittent), et gère la surveillance du signal venant de la pointe pour le transformer en données utilisables ou pour garder la séparation spécifiée. Ce module possède aussi une carte d'amplification de fréquence (lock-in amplifier) qui permet de garder le diapason à sa fréquence de résonance. Les amplificateurs HV prennent les instructions du contrôleur SPM et les traduisent en voltages pour activer les cristaux piézoélectriques des scanneurs inférieur et supérieur (dans la tête AFM). Ces modules sont aussi responsables de l'établissement de l'étendue d'action de ces derniers (X et Y ensemble, et Z séparément), et de la calibration de la pente de l'échantillon sur l'axe rapide du balayage. L'axe rapide du balayage est l'axe (x ou y) sur lequel la pointe AFM fait un aller-retour avant de changer de ligne (voir Figure 27, *fast scan direction*). L'interface de traduction de données permet la conversion digitale-analogique (CAN) et reçoit les signaux des autres modules afin de les envoyer vers l'ordinateur et vice versa. Cette interface possède aussi deux ports auxiliaires permettant d'enregistrer des signaux externes au choix, à la condition que ceux-ci peuvent être transmis par câble BNC. Dans notre cas, un port auxiliaire est utilisé afin de transmettre les valeurs du courant enregistré à la pointe directement au logiciel d'imagerie SECM.

Finalement, la tête AFM contient tous les éléments mobiles de l'instrumentation. On y retrouve deux scanneurs (supérieur et inférieur) activés par des piezos, un moteur pas-à-pas, et une vis de positionnement pouvant être immobilisée. Cette dernière permet d'effectuer une première approche grossière assistée d'un microscope, de façon à placer la pointe suffisamment près de l'échantillon pour



Figure 31. Tête AFM du MV2000.

que le moteur pas-à-pas puisse prendre le relais. Celui-ci effectue l'approche finale et met la pointe et l'échantillon en contact. Les deux scanners peuvent être utilisés individuellement ou conjointement afin d'obtenir une plus grande étendue de mouvement. Pour les mesures présentées dans ce travail, seulement le scanner supérieur a été utilisé, car il s'est avéré plus stable et fiable avec le montage utilisé. Le compartiment porte échantillon, lui, a la particularité de poser l'échantillon sur trois billes de saphire. Il est possible de faire vibrer ces billes pour déplacer l'échantillon de plusieurs millimètres de façon imprécise sans toucher au montage. Cet usage permet d'observer plusieurs sites d'intérêt rapidement, et sans risquer de briser les pointes. Le montage (voir section suivante) nous a cependant empêché d'utiliser cette fonction puisque les fils utilisés pour connecter l'échantillon étaient trop rigide pour permettre de tels mouvements sans intervention humaine.

## 3.2 Instrumentation, montage et conditions expérimentales

### 3.2.1 Instrumentation

Tel que mentionné plus haut, le système AFM utilisé est un MV2000 de Nanonics. Ce dernier est connecté à un bipotentiostat SP-300 de BioLogics. Lors de l'approche grossière, un microscope digital Dino-Lite Edge est utilisé. Chaque instrument est utilisé avec son logiciel propriétaire respectif : NWS11 (ver. 1.0 06.08.17), EC-Lab (ver. 11.32), et DinoCapture 2.0 (ver. 1.5.14.G). Les images MEB ont été prises avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM840 en détectant les électrons secondaires et avec un voltage d'accélération de 5.0 kV. Des mesures de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont aussi été obtenues avec le même instrument.

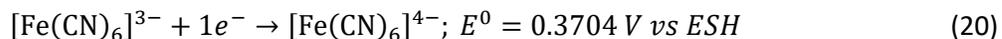
### 3.2.2 Logiciels de traitement de données

Les courbes d'approche ont été analysées avec le logiciel libre Flux (v. 1.0.2) développé par le groupe Mauzeroll à l'université McGill [41]. Les CV et autres données électrochimiques ont été traités avec OriginPro (v. 9.1.0). Les images MEB ont été traitées avec imageJ (v.1.53a). Les cartes SECM, et tranches de ces dernières ont été traitées à l'aide de WSxM 5.0 Develop (v. 10.2) [42]. Finalement, les cartes à cinq points de la section 3.5 ont été assemblées manuellement avec Python 3.11.1.

### 3.2.3 Solution analysée

Toutes mesures électrochimiques ont été effectuées dans une solution de ferricyanure de potassium ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) 10mM (ACS, Anachemia), avec du nitrate de potassium ( $KNO_3$ ) 0.1M (ACS) comme électrolyte

de support. Le couple ferri-/ferro- cyanure a été choisi car il s'agit d'un système bien étudié, simple, et réversible. L'équation 20 représente le couple redox [43]:



### 3.2.4 Montage et préparation de l'instrument

Afin de garder une simplicité des expériences, une grille de microélectrodes a été utilisée comme substrat (Metrohm DropSense G-MEAB222) (Figure 32). Cette grille consiste de plusieurs électrodes en or de 10 µm de diamètre espacées les unes des autres de 100 µm (centre-à-centre). Les électrodes sont formées par des trous d'environ 3 µm de profondeur dans une couche isolante de photoresist sur une électrode centrale circulaire. On retrouve sur la même bandelette une électrode auxiliaire contournant l'électrode centrale, et une petite (relativement au autres) électrode de référence. Ces deux électrodes sont elles-aussi en or. À l'autre extrémité de la bandelette, des traces permettant un contact électrique avec les électrodes sont présentes. Des fils d'argent ont été soudés à

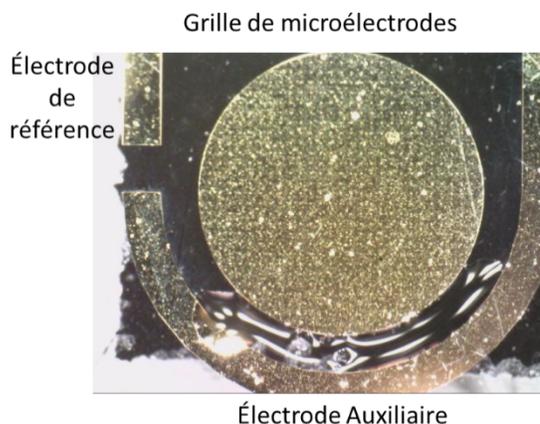


Figure 32. Photo de l'extrémité d'une bandelette d'électrodes montrant les trois électrodes actives.

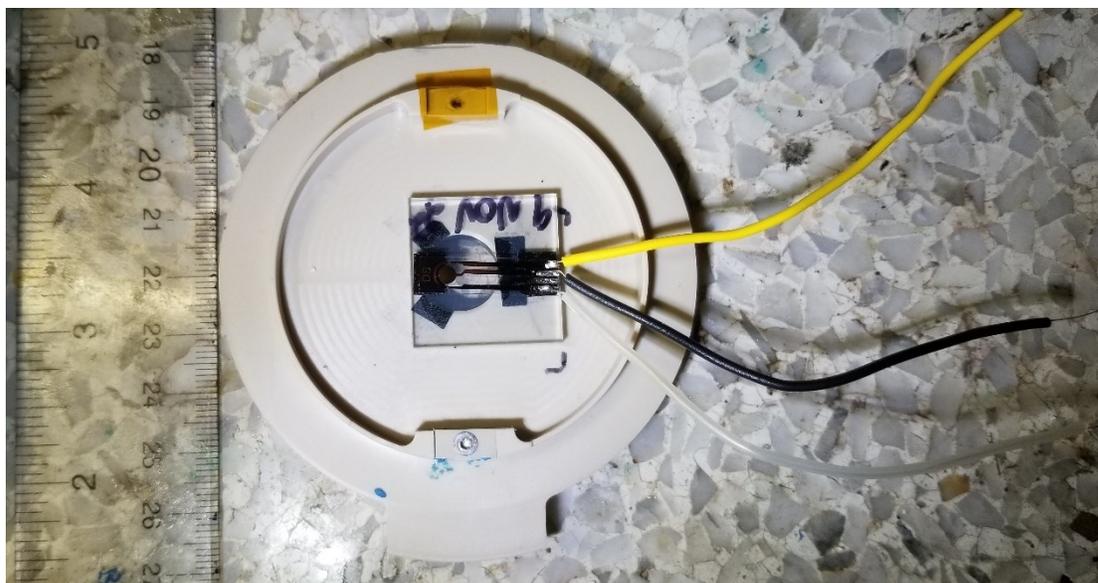


Figure 33. Photo de l'assemblage grille de microélectrodes – porte-échantillon. Connexions de haut en bas : électrode de référence, électrode de travail, électrode auxiliaire.

chaque trace afin de pouvoir connecter la bandelette au potentiostat, et les fils ont été isolés à l'aide d'une gaine thermorétractable.

Une fois les fils soudés, la grille de microélectrodes est montée dans un porte échantillon fabriqué pour l'utilisation d'échantillons submergés (Figure 33). Bien que non-strictement nécessaire dû à la quantité de liquide utilisée (une goutte déposée sur l'échantillon est suffisante), le poids additionnel du porte-échantillon permet de contrebalancer la tension dans les fils due aux connections et aide à garder le substrat immobile. Les pointes SECM utilisées sont des disques de platine avec un diamètre variant entre 80 nm et 180 nm selon le manufacturier. Pour ce qui est des connections, les électrodes de référence et auxiliaire sont partagées sur les deux canaux du bipotentiostat et la pointe SECM et le substrat constituent deux électrodes de travail.

Lors de la préparation initiale du montage, la sonde est premièrement approchée du substrat (sec) manuellement à l'aide de la vis de positionnement. Cette étape est facilité par l'usage du microscope digital qui nous permet de placer la pointe suffisamment près de la surface de l'échantillon en s'assurant de ne pas écraser cette dernière contre la surface et risquer de la briser. Le scanneur supérieur est ensuite soulevé dans son entièreté afin de déposer une goutte de la solution d'analyse sur l'échantillon puis est remis en place. La figure 33 montre le montage complété. Une fois submergée, la sonde est accordée à sa fréquence de résonance à l'aide de la fonction automatique de NWS11. Il est aussi possible d'accorder manuellement les sondes dans le logiciel, ce qui a été fait quelques fois afin de s'assurer de l'exactitude du mode automatique. La fréquence exacte de résonance des sondes utilisées varie de sonde à sonde entre 32 et 33 kHz. À ce stade, il est aussi nécessaire de choisir le type de feedback AFM observé. Il est possible d'utiliser le changement d'amplitude ou le décalage de phase de la sonde alors que celle-ci approche la surface. Il est généralement préférable d'utiliser le décalage de phase puisque ce mode est plus sensible, mais des problèmes techniques nous ont forcé à utiliser le changement d'amplitude. La sonde est ensuite mise en contact avec le substrat à l'aide du moteur pas-à-pas, puis rétractée très légèrement et ré-accordée. Cette étape est particulièrement importante puisque la fréquence de

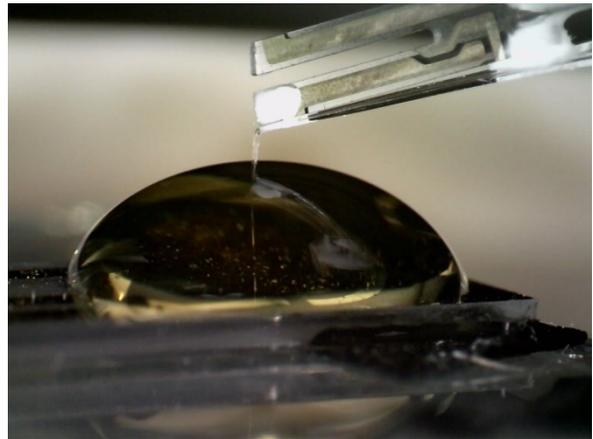


Figure 34. Photo du montage final avant la prise d'une mesure.

puis est remis en place. La figure 33 montre le montage complété. Une fois submergée, la sonde est accordée à sa fréquence de résonance à l'aide de la fonction automatique de NWS11. Il est aussi possible d'accorder manuellement les sondes dans le logiciel, ce qui a été fait quelques fois afin de s'assurer de l'exactitude du mode automatique. La fréquence exacte de résonance des sondes utilisées varie de sonde à sonde entre 32 et 33 kHz. À ce stade, il est aussi nécessaire de choisir le type de feedback AFM observé. Il est possible d'utiliser le changement d'amplitude ou le décalage de phase de la sonde alors que celle-ci approche la surface. Il est généralement préférable d'utiliser le décalage de phase puisque ce mode est plus sensible, mais des problèmes techniques nous ont forcé à utiliser le changement d'amplitude. La sonde est ensuite mise en contact avec le substrat à l'aide du moteur pas-à-pas, puis rétractée très légèrement et ré-accordée. Cette étape est particulièrement importante puisque la fréquence de

résonance de la sonde dépend de la profondeur à laquelle celle-ci est submergée. L'approche automatique submerge celle-ci de plusieurs centaines de microns additionnels depuis son premier accord et sa fréquence de résonance aura diminuée de quelques dizaines de kHz. Ré-accorder permet donc de maximiser la sensibilité du système. Un CV est pris à cette étape afin de caractériser la pointe. Les spécificités des CV analysés seront spécifiés dans les sous-sections suivantes. La pointe est finalement remise en contact avec l'échantillon et le système est opérationnel.

### 3.3 Courbes d'approches et autres méthodes de caractérisation des pointes

Avant de pouvoir produire une image SECM, il est important d'avoir caractérisé la pointe utilisée afin de pouvoir expliquer son comportement et afin de pouvoir analyser correctement les cartes produites. Pour ce faire, trois méthodes sont utilisées ici et montrées à titre d'exemple : la prise de CV, la prise d'une courbe d'approche, et la détermination directe de la géométrie par microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure 35 présente le balayage voltampérométrique linéaire (LSV, *linear sweep voltammogram*, équivalent à un demi cycle de CV) initial d'une sonde d'un diamètre nominal de 180 nm. Le balayage linéaire, de 0.4 V vs Au à -0.7V vs Au, a été effectué à une vitesse de 20 mV/s et correspond à la réduction du  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  en  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . La forme du LSV est loin de la forme sigmoïde idéale, mais correspond à la forme attendue selon les exemples fournis par le fabricant. Dû à l'amplitude inégale du bruit, il est difficile de juger s'il s'agit d'une seule courbe avec un plateau à partir de -0.6V, ou si un second plateau a lieu vers -0.32 V. À en juger par la valeur du courant mesurer, un seul plateau semble plus probable puisque ce courant correspond assez bien à ce qui est attendu pour une électrode de cette taille. Le courant à l'état stationnaire a été déterminé en faisant la moyenne du signal  $i$  entre -0.65 V et -0.7 V, pour une valeur de -48 pA. En utilisant cette valeur avec l'équation 4 (répétée ici), on arrive à un rayon de 70 nm ou encore un diamètre de 140 nm.

$$i_{\text{és}} = 4nFDC^0r \quad (4)$$

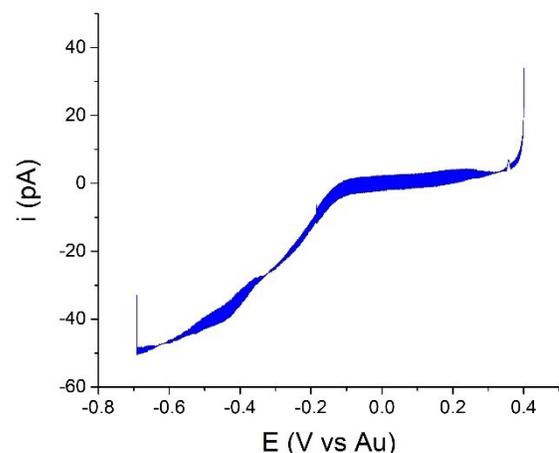


Figure 35. LSV initial d'une sonde de 180 nm de diamètre. Pris à 20 mV dans une solution de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  10mM.

$n$  a une valeur de 1,  $F$  est  $96\,485\text{ C mol}^{-1}$ ,  $D$  est de  $0.726 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  [44], et la concentration dans le gros de la solution est de 10mM tel que mentionné plus haut. Ce diamètre légèrement plus étroit que les spécifications du manufacturier est consistant avec ce qui est visible avec les autres sondes, mais reste suffisamment proche de la valeur nominale pour dire que la sonde ne comporte pas de défauts de fabrication.

Il est aussi possible d'observer que le LSV de la figure 35 est assez bruyant. Un tel bruit est normal pour les conditions expérimentales et l'instrumentation utilisée. Il s'agit ici du signal brut, non filtré. De fait, il n'est pas possible de se prononcer sur la fréquence de ce dernier, ni de donner une provenance possible. Un lissage de la courbe a été évité pour conserver toutes les informations dans le graphique.

Une fois son diamètre obtenu, il est possible d'effectuer une courbe d'approche. Dans un premier temps, une courbe en feedback positif a été effectuée. Afin de s'assurer de placer la sonde au dessus d'un substrat électrochimiquement actif, la couche isolante d'une bandelette à microélectrodes a été enlevée mécaniquement à l'aide d'alumine. Le substrat a été placé à un potentiel de 0.4V vs Au et la pointe à un potentiel de -0.6V pour s'assurer d'atteindre le courant limité par la diffusion, la pointe a été placée à 850 nm du substrat et a été approchée vers celui-ci à une vitesse de 10nm/s. Le positionnement de la sonde est effectué automatiquement par le logiciel AFM. La figure 36 montre les résultats de cette approche en valeurs absolues et normalisées (voir section 1.2 pour les définitions du courant et de la distance normalisée). Sur les figures normalisées, des courbes d'approches idéales sont incluses. Deux cas sont présentés : un RG de 1 et un RG de 100. Ces deux RG sont fournis à titre de comparaison, et il est possible de voir que le RG apparent de la nanoélectrode est inférieur à 1. Comme expliqué plus haut à la section 1.4, ceci est impossible puisque cela implique une épaisseur négative de la gaine isolante.

Puisque cette technique est basée sur la chronoampérométrie, et que le potentiel de la sonde est suffisant pour obtenir le courant à l'état stationnaire, il est aussi possible de déterminer le diamètre de l'électrode avec le courant initial lorsque la pointe est éloignée du substrat. Ce dernier est en moyenne de -54 pA, pour un rayon de 77 nm. Ces différences avec la détermination par CV sont minimes, et il est possible d'affirmer que ces deux méthodes sont consistantes entre-elles.

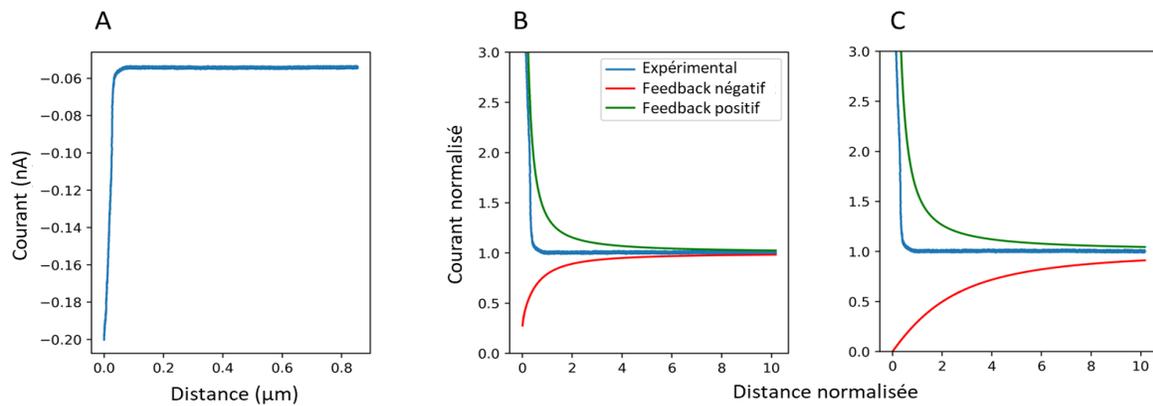


Figure 36. Courbe d'approche en feedback positif. A) Données brut, B) données normalisées et courbes d'approche idéales avec  $R_G = 1$ , C) données normalisées et courbes d'approche idéales avec  $R_G = 100$

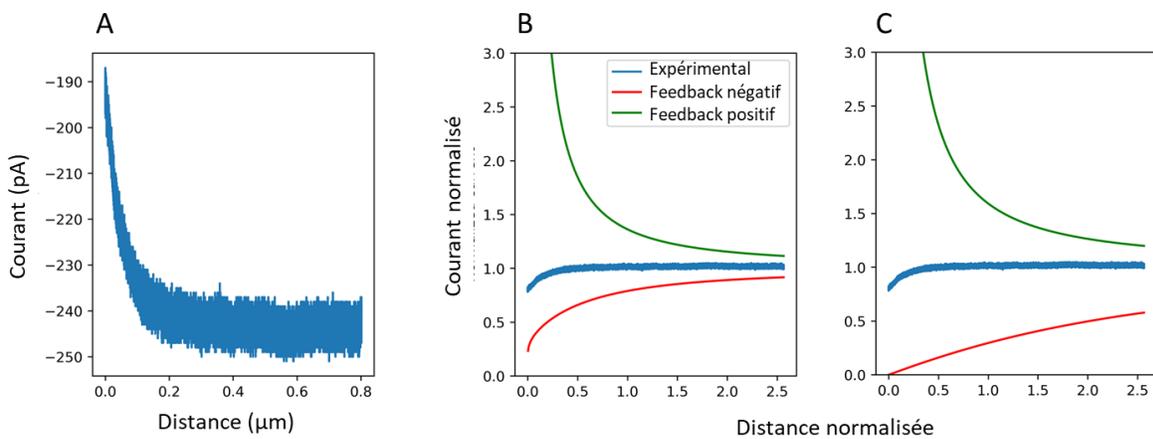


Figure 37. Courbe d'approche en feedback négatif. A) Données brut, B) données normalisées et courbes d'approche idéales avec  $R_g = 1$ , C) données normalisées et courbes d'approche idéales avec  $R_g = 100$

Lors de l'approche de la sonde, cette dernière a été accidentellement brisée et une seconde approche n'a pas pu être effectuée. La sonde brisée a cependant été utilisée tout de même pour la prise d'une courbe d'approche en feedback négatif afin de montrer un comportement différent. La même expérience a été répétée, à l'exception que le substrat a été débranché entièrement afin de créer une surface isolante. Un CV a été effectué, mais les donne des résultats inconsistants avec un rayon de 30nm. Ceci étant impossible, le CV a été omis de l'analyse. La détermination de la taille par chronoampérométrie étant préférable dans ce cas spécifique. Un courant à l'état stationnaire moyen de -243 pA est trouvé, pour un rayon de 347 nm, ce qui est plus raisonnable et correspond assez bien aux images MEB (Figure 39). La figure 37 montre les courbes chronoampérométriques brutes et normalisées obtenues pour l'approche en feedback négatif.

On remarque tout de suite que le courant n'atteint jamais 0 et ne diminue que d'environ 20%, ce qui pourrait être indicatif de deux problèmes : la sonde n'a pas atteint la surface, ou elle est en saillie et la majorité du courant passe par les parois du cylindre formé. Le premier cas est facile à diagnostiquer. En effet, puisque la distance entre la pointe et le substrat est déterminée par l'amplitude de l'oscillation de la pointe, il suffit de la mettre cette dernière en relation avec la séparation pointe-substrat (ou offset, Figure 38). Un offset négatif représente une distance éloignée de l'échantillon et, à l'opposé, un offset positif représente une distance qui dépasse la surface du substrat, et donc qu'on risque de briser la pointe en appuyant trop fort. Le signal de l'amplitude est en volts car il s'agit du signal brut, non transformé. La valeur absolue de l'amplitude des vibrations n'étant pas plus pertinente à cette analyse, elle n'a pas été calculée. On remarque premièrement que cette dernière atteint une valeur de 0, et donc que la surface est atteinte (même si seulement pour un point). Cependant, la surface semble se situer à un offset positif de 64 nm, au lieu de la valeur attendue de 0. Ceci indique que la surface est, dans ce cas, 64 nm plus basse que ce que l'appareil pense et qu'il est nécessaire de corriger la distance pointe substrat. Les figures 36 et 37 prennent déjà en compte ces décalages et sont corrigées.

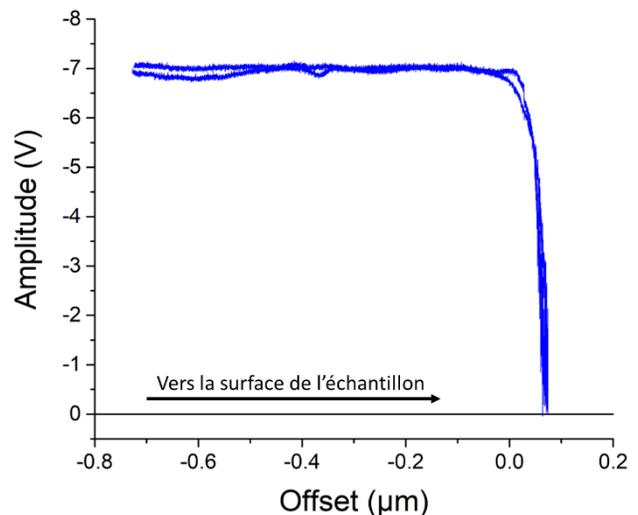


Figure 38. Amplitude de vibration de la sonde en fonction de sa distance avec l'échantillon

Cela laisse donc la seconde option, la sonde est en saillie. Une simulation poussée comme celle d'Atrauskas *et al.* (section 1.4) serait nécessaire afin de pouvoir déterminer avec précision la forme de l'électrode de façon numérique. Faute de temps, des mesures MEB ont été préférées afin de déterminer visuellement la géométrie de la sonde. Trois sondes ont été analysées d'une telle façon : la sonde utilisée pour effectuer les deux courbes d'approche montrées plus haut ( $d_{\text{nominal}} = 180\text{nm}$ ), la sonde utilisée à la section 3.5 ( $d_{\text{nominal}} = 80\text{nm}$ ), et une sonde usée mais intacte ( $d_{\text{nominal}} = 140\text{nm}$ ). La figure 39 montre les points de vue directement au dessus de l'électrode et d'un angle d'environ  $45^\circ$  afin d'avoir une meilleure vue de la gaine isolante et de la géométrie en saillie ou encastrée s'il y a lieu.

Dans le premier cas, on peut voir que l'électrode est effectivement brisée, mais a gardé une forme suffisamment ronde malgré tout et sera approximée comme telle. Cette sonde possède un diamètre interne d'environ 533 nm, pour un diamètre externe d'environ 797 nm. En calculant le ratio des diamètres internes et externes (voir section 1.4), un RG de 1.5 est obtenu. Suffisamment bas pour expliquer la diffusion d'espèces vers la sonde jusqu'à une très faible distance normalisée, mais pas assez pour expliquer l'étendue du phénomène observé. On observe aussi que la sonde est en saillie d'un côté, et encastrée de l'autre. En effet la gaine isolante, en se fracturant, a laissé un côté de l'électrode exposé sur environ 170nm (Figure 39B, moitié inférieure) tout en laissant l'autre encastré d'environ 130 nm. (Figure 39B, moitié supérieure) Cette protrusion de verre pourrait aussi expliquer partiellement la faible diminution du courant puisqu'elle toucherait la surface de l'échantillon avant l'électrode et laisserait un espace permettant la diffusion des ions ferricyanure vers la pointe puisque le côté opposé est à découvert. Néanmoins, ajuster la distance sonde-substrat de 130 nm ne déplace la courbe très peu. Il reste donc une seule avenue pour expliquer les différences observées avec les courbes d'approche théorique (pour les deux cas observés) : l'électrode n'est pas parfaitement perpendiculaire au substrat.

En effet, la plupart des simulations tiennent pour acquis que l'électrode et le substrat sont parfaitement alignés, et donc que les effets de feedback observés sont idéaux. En réalité, plusieurs facteurs peuvent créer un angle entre la sonde AFM-SECM et le substrat. Ces facteurs vont de la préparation de l'échantillon, à la hauteur de ce dernier, à la manufacture des pointes (Figure 40). Des précautions peuvent être prises pour limiter cet angle, comme l'ajout de blocs d'espacement au montage AFM pour s'assurer que la pointe soit la plus verticale possible (spécifiquement pour l'équipement Nanonics, ces blocs sont insérés dans la charnière séparant les deux scanners). Malgré tout, il est difficile, voir impossible, d'éliminer cet angle compte tenu de toutes les variables y contribuant. Quantifier cet angle est aussi difficile, puisqu'installer

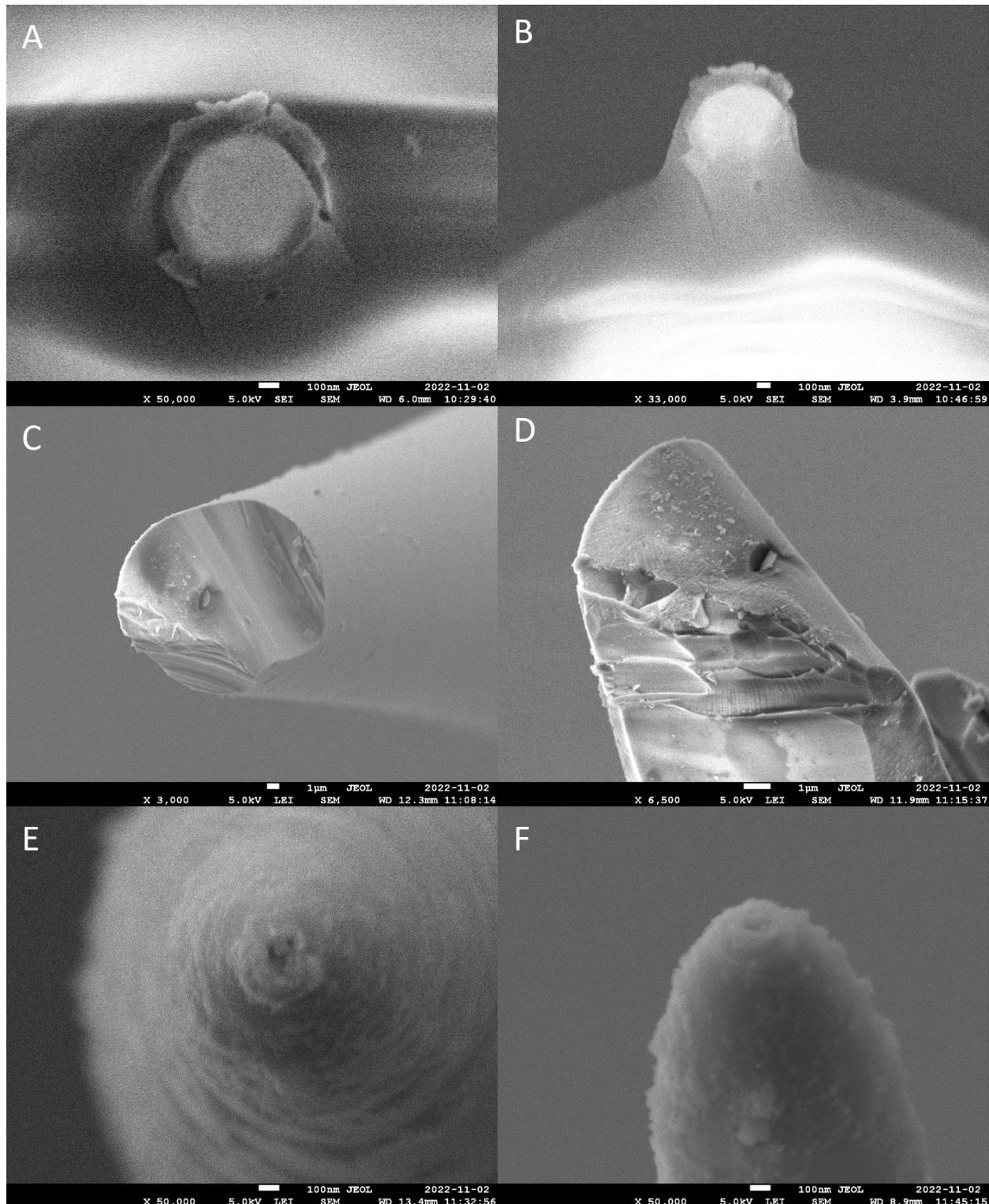


Figure 39. Images MEB de trois sondes AFM-SECM : A,B)  $d_{\text{nominal}} = 180 \text{ nm}$ , après avoir brisée lors de la prise des courbes d'approche. C,D)  $d_{\text{nominal}} = 80 \text{ nm}$ , brisée, utilisée pour la section 3.5. E,F)  $d_{\text{nominal}} = 140 \text{ nm}$ , intacte après utilisation.

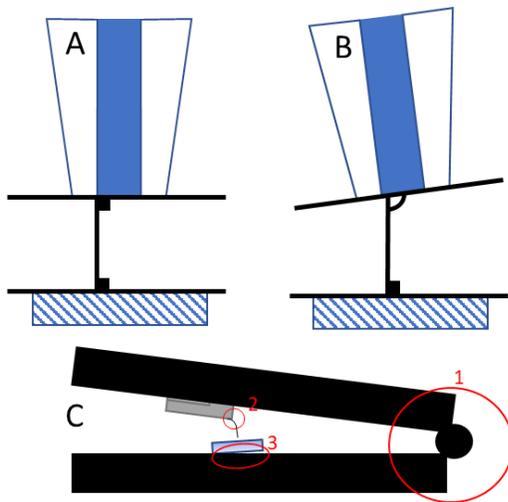


Figure 40. Représentation de quelques facteurs changeant la géométrie. A) Géométrie idéale. B) Géométrie réelle. C) Angles principaux du montage influençant la géométrie : 1) angle de la charnière des scanneurs 2) angle de la pointe avec le diapason 3) Échantillon qui n'est pas à niveau.

un microscope optique au montage est peu pertinent dû aux mesures en milieu aqueux. La présence de cet angle entre la pointe et le substrat impacte grandement les résultats. Il en résulte une différence de hauteur entre les différents points de l'électrode, et donc celle-ci se retrouve donc à mesurer un gradient de concentration plutôt qu'une concentration à un point fixe dans la couche de diffusion à la manière d'une électrode cônica. Ce changement en apparence minime impacte la capacité de la sonde à interagir avec le substrat via les mécanismes de feedback, que ce soit pour bloquer l'accès de l'analyte du gros de la solution à la microélectrode en feedback négatif ou encore diminuer sa capacité à détecter l'analyte recyclé en feedback positif. Il est aussi à noter qu'en feedback négatif avec une électrode inclinée, l'électrode ne touchera jamais la surface du substrat car la

gain isolante entre en contact en premier. Cette distance minimale est dépendante du RG, puisqu'une plus large gaine résultera en une plus grande distance. Cela se traduit aussi par un courant minimal plus élevé. Les effets d'un mésalignement de l'électrode et d'autres défauts ont été étudiés par Cornut *et al.* en 2011 [45]. Dans leur publication, les auteurs ont analysé les effets de l'inclinaison d'une sonde SECM lors d'une approche, d'une électrode encastrée, d'une électrode non-centrée dans la gaine isolante, et d'une électrode elliptique. Pour ce qui est de l'inclinaison de la sonde, des angles de 5° et 10° ont été simulés avec un RG=2 et ont montré un effet notable de réduction de sensibilité en comparant à un cas idéal. Cet effet est cependant moins prononcé que ce qui est observé aux figures 36 et 37. Pour ce qui est du feedback positif, cela est suffisant pour exclure l'inclinaison comme cause principale pour l'allure de la figure 36. Une électrode encastrée, ou bloquée, serait alors la meilleure hypothèse. Pour ce dernier cas, il est possible que le contact avec le substrat ait délogé un cristal et permis un meilleur feedback. Mais puisque la sonde a été brisée lors de l'analyse, il ne s'agit que d'une conjecture au défaut d'avoir une meilleure explication.

On remarque aussi que la figure 37 est très similaire à celle obtenue par Cornut *et al.* en cas de cinétique mixte des feedbacks positifs et négatifs. Un tel mélange des deux effets de feedback est assez commun lorsque les conditions ne sont pas idéales. Cependant, puisque le substrat était débranché lors de cette

approche, la présence d'un cycle de régénération du ferricyanure semble peu probable. Les différences restent principalement attribuées à la saillie de l'

Somme toute, il est nécessaire de développer un logiciel permettant de prendre en compte tous ces facteurs de déviation aux cas idéaux (géométrie, angle, etc.) afin de pouvoir caractériser pleinement les sondes AFM-SECM utilisées.

Pour ce qui est de la seconde pointe (Figure 39 C et D), il est évident que cette dernière est brisée. Ayant à l'origine un diamètre de 80 nm, celui-ci s'est élargi d'une circulaire à une forme oblongue de 1.92  $\mu\text{m}$  de long par 0.98  $\mu\text{m}$  de large. En plus de cela, l'électrode se retrouve en partie indentée à une profondeur d'environ 0.47  $\mu\text{m}$  (mesuré à l'aide de la Figure 39D). En plus de sa géométrie difficile, la gaine isolante n'est pas d'épaisseur égale autour de l'électrode, optant plutôt pour une forme vaguement triangulaire. Calculer un RG n'est donc pas pertinent dans ce cas, puisque le comportement de la sonde est complexe à prédire. Cette sonde ne peut pas donner de données quantitatives dû à ses problèmes de géométrie qui empêchent la formation d'un modèle, mais elle peut cependant toujours être utilisée pour des données quantitatives. Sa (comparativement) très grande taille lui confère une meilleure efficacité de collection et donc une meilleure sensibilité. Cela vient toutefois au dépend de la résolution spatiale. Puisque la sonde est si large (environ 12  $\mu\text{m}$  de la pointe à la base du « triangle »), les distorsions spatiales observées sur l'image AFM sont considérables si la surface totale analysée n'est pas assez large. De plus, la forme irrégulière de la pointe AFM-SECM produit des déformations non-circulaires de la topographie étudiée qui sont difficiles à corriger. Il est aussi possible, dû à la forme non-symétrique de la pointe, que celle-ci ne produise pas d'images identiques si on interchange les axes longs et courts lors du balayage. Cette hypothèse n'est cependant pas testée dans ce travail.

Finalement, pour ce qui est de l'électrode intacte (Figure 39 E et F), on peut bien voir la forme circulaire de l'électrode qui a un diamètre mesuré de 122nm. Ceci est proche du diamètre nominal de 140nm, mais en est assez éloigné pour justifier la caractérisation supplémentaire par CV et courbes d'approche. Sur la vue en biais (Figure 39 F), il est possible de voir un mince anneau de matériau isolant autour de l'électrode et le RG est facile à obtenir. Ce dernier a une valeur de 2.33. Si on prend cette valeur comme étant typique des nanoélectrodes utilisées, cela rend le comportement observé à la figure 36 encore plus étrange. Il est possible qu'un cristal (de ferricyanure ou d'électrolyte de support) se soit formé à la surface de l'électrode, bloquant ainsi la réaction jusqu'à ce que l'électrode soit en contact avec le substrat, au point auquel ce

cristal se serait délogé, ou la pointe aurait brisé. De tels cristaux sont communs et il est possible d'en observer plusieurs à la figure 39F. Ces derniers ont été confirmés comme étant des cristaux de ferricyanure de potassium par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*, EDX).

Pour l'instant, la caractérisation par CV semble être la plus fiable, donnant les résultats les plus près des valeurs théoriques. Cependant, cela ne permet pas de déterminer certains facteurs importants comme le ratio RG. Des études plus poussées sont donc nécessaires pour améliorer, notamment, la prise de courbes d'approche et la modélisation des pointes. L'usage de CV uniquement nous limite aussi grandement dans les géométries possible, puisqu'elle présuppose une électrode disque plane.

### 3.4 Cartographie et distance pointe-substrat

La caractérisation des pointes passée, il est maintenant possible de parler de la cartographie AFM-SECM. Le CV de caractérisation initial de la sonde utilisée est présenté à la figure 41. Le potentiel a été balayé à 50mV/s entre 0.4V et -0.550V vs Au. Puisqu'il s'agit d'un cycle assez bruyant, le courant à l'état stationnaire a été déterminé en faisant la moyenne des points entre -0.35V et -0.45V vs Au. Ce dernier a une valeur de -2.40 pA, ce qui nous donne un diamètre d'électrode de 7.4 nm. Ceci est bien en-dessous du diamètre nominal de la sonde, qui est de

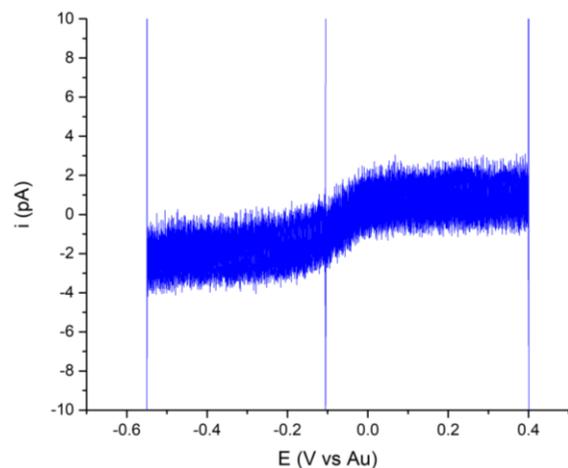


Figure 41. CV de caractérisation initiale d'une sonde de 80nm de diamètre nominal.

80nm. Cependant, une mesure si basse est consistante avec les CV obtenus avec une sonde utilisée plusieurs fois. L'explication la plus probable est la présence d'un cristal que le lavage de la sonde n'a pas pu déloger. La possible présence de ce cristal n'empêche cependant pas la prise d'images AFM-SEM.

La figure 42 compare deux cartes AFM-SECM prises avec cette pointe. Dans les deux cas, la sonde est à un potentiel de 0.4V vs Au, et le substrat est à un potentiel de -0.3 V vs Au. La partie gauche est une carte prise sans contrôle de la distance pointe-substrat avec une résolution de 64 x 64 pixels sur une surface de 22.81 x 22.81  $\mu\text{m}$ , alors que la partie droite a été prise avec une distance pointe-substrat nominale de 15 nm et une résolution de 128 x 100 pixels sur une surface de 37.33 x 29.17  $\mu\text{m}$ . Dans le premier cas, cela résulte en une résolution totale de 356 nm par pixel, alors que dans le second elle est de 289 nm par pixel.

Dans les deux cas, la résolution est assez large pour qu'il n'y ait pas de chevauchement des données électrochimiques entre chaque pixel. La résolution peut être changée dans le logiciel d'acquisition de données et va de 32 x 32 à 256 x 256. Cela impacte bien-sûr la clarté des images, mais aussi le temps de mesure. Puisque nous travaillons dans une gouttelette, nous avons préféré nous limiter aux résolutions basses et moyennes afin d'accélérer les mesures et limiter les effets de l'évaporation de la gouttelette. Le choix de la résolution est indépendant de la taille réelle de la surface.

Il n'est pas possible de donner une vitesse de balayage, puisque ce n'est pas un paramètre qu'il est possible d'entrer. À la place, le paramètre particulièrement plus obscure de « millisecondes par point » (ms/point) est utilisé. Ce paramètre influence la quantité de signal qui est accumulée avant d'en faire la moyenne pour chaque pixel. Ce paramètre devrait pouvoir être traduit directement en vitesse de balayage ( $\frac{\text{longueur de l'axe rapide}}{x \text{ ms/point} \times y \text{ pixels/ligne}}$ ), cependant le temps total d'analyse ainsi calculé est différent du temps réel d'analyse par plusieurs minutes. Donc, faute d'autre paramètre, seulement le ms/point sera donné. Celui est de 20 pour les deux cartes. Les mesures ont été faites en mode SG/TC dans une solution 10 mM de ferricyanure et 0.1M KNO<sub>3</sub>, le substrat réduisant l'analyte en ferrocyanure à un potentiel de -0.5 V vs Au pour s'assurer d'opérer à l'état stationnaire. La sonde, elle, a été placée à 0.4V vs Au pour s'assurer d'opérer dans le régime limité par la diffusion et non la cinétique. Les deux cartes ont été effectuées avec la même pointe, mais sur des jours différents et ne représentent pas la même microélectrode du substrat.

Une particularité du système Nanonics est que toutes les informations sont prises simultanément, contrairement aux exemples montrés à la section 2.4 qui utilisent la méthode PeakForce Tapping. Tout est

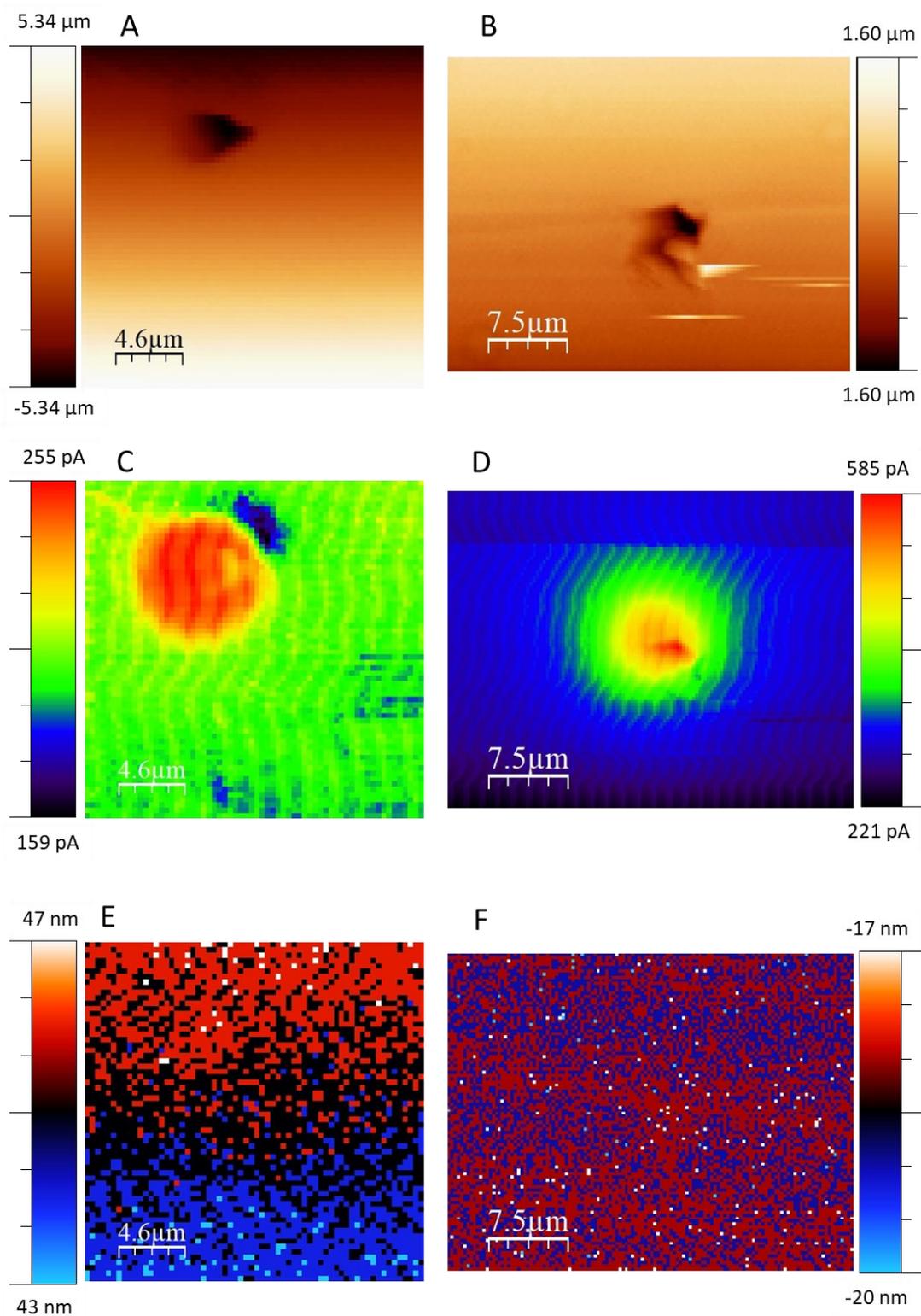


Figure 42. Comparaison de cartes AFM-SECM obtenues sans contrôle de la distance pointe-substrat (gauche) et avec une distance nominale de 15 nm. A,B) cartes AFM C,D) cartes SECM E,F) cartes de la distance pointe-substrat (offset); un offset positif est passé la surface de l'échantillon et un offset négatif s'éloigne de la surface.

pris en un seul scan. Les différentes informations peuvent donc être corrélées facilement entre les différentes cartes pour un balayage. En plus des informations topographiques, électrochimiques, et sur la distance pointe-substrat (offset) présentées à la figure 42 de haut en bas respectivement, l'instrument peut fournir des informations sur l'amplitude, l'erreur de signal, la phase, et un deuxième signal analogue provenant d'un instrument secondaire.

Pour ce qui est des images AFM, on voit que la forme de la microélectrode ne semble pas circulaire contrairement à ce qui est indiqué par le fabricant. Ceci est dû à deux effets. Premièrement, tel que mentionné plus haut, la géométrie exacte de la sonde influence l'image AFM obtenue et induit des distorsions. Dans notre cas, en plus d'être non-circulaire, les microélectrodes semblent plus petites qu'elles ne le sont en réalité. La deuxième cause est un effet des paramètres instrumentaux. En effet, il est possible de gérer à quel point l'instrument réagit à un changement brusque de topographie en changeant le gain du signal. Ce paramètre permet de trouver un équilibre entre vitesse de réaction et bruit total. Dans les cas de changement de hauteur approchant les limites de ce qui est possible avec l'instrument comme c'est le cas ici avec un changement de plusieurs  $\mu\text{m}$ , il devient difficile de trouver un équilibre parfait entre les deux sans causer plus de distorsions dues à réponse trop rapide de la part de la sonde, et donc une réaction un peu plus lente est préférée. Cela produit un effet de « lag », où la pointe ne suit pas parfaitement la géométrie réelle du substrat. Cette dernière prend plutôt un trajectoire en diagonale tant qu'elle n'a pas atteint la surface du substrat (fig 41). Il est donc difficile de savoir la distance sonde-substrat dans cette région, et il est impossible d'utiliser l'effet feedback dans ce cas parce que la sonde est à plusieurs fois son propre diamètre de la surface, bien en dehors de la zone de feedback. Pour

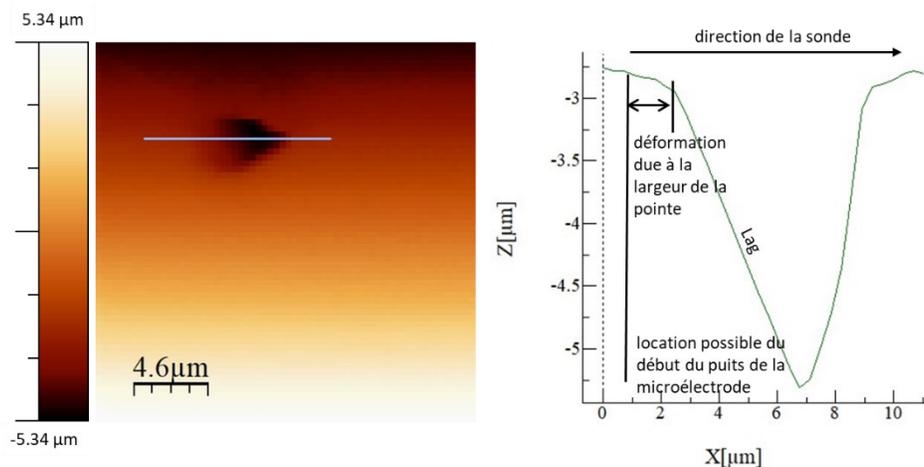


Figure 43. Démonstration de l'effet de « lag » AFM survenant lorsque la topographie étudié approche les limites intrumentales.

d'autres échantillons de taille réduite, des nanoparticules par exemple, cet effet peut être complètement éliminé et la distance pointe-substrat devient alors certaine.

En passant à l'analyse des cartes SECM (Figure 42 C,D), un premier effet à noter est la différence de forme versus les cartes AFM. Cet effet proviens principalement encore une fois des déformations dues à la géométrie de la pointe. Puisque l'électrode en elle-même est au centre de la pointe et entourée d'une gaine isolante, il est possible que la nanoélectrode soit au dessus d'une zone de génération qui n'est pas visible par AFM (Figure 44).

Cet effet est d'autant plus remarquable si une sonde brisée est utilisée, dû à sa plus grande taille. Cet effet

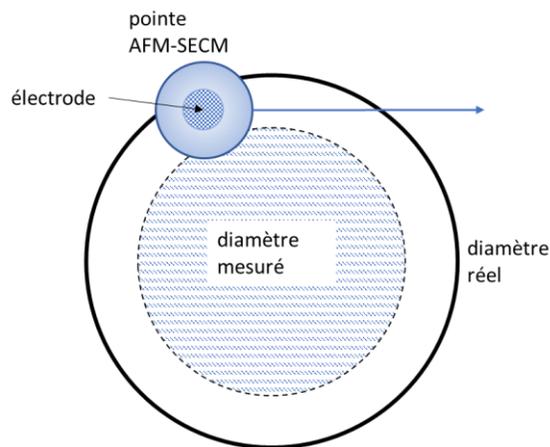


Figure 44. Schématisation de la différence entre la surface réelle et la surface visible par AFM, et de la surface visible par SECM.

est principalement ce qui est vu à la figure 42C. Un autre effet que l'on s'attend à observer est la diffusion des espèces redox autour de la zone de génération. Ceci n'est surprenant pas visible sans contrôle de la distance pointe substrat, le courant prenant plutôt une forme rectangulaire qui montre une détection soudaine suivie d'un plateau, puis un arrêt tout aussi soudain, le tout sur une largeur correspondant presque parfaitement au diamètre de l'électrode (Figure 45, gauche). À l'opposé, lorsqu'une séparation pointe-substrat est induite, il est possible d'observer une détection graduelle de l'analyte au fur et à mesure que la pointe s'approche du centre d'une microélectrode, suivie d'un déclin symétrique de l'intensité du signal alors que la sonde quitte la couche de diffusion (Figure 45, droite). Cet effet est probablement dû au fait que la séparation pointe-substrat est fixée pour l'un, alors qu'elle ne l'est pas pour l'autre. En effet, sans contrôle de la séparation, l'instrument cherche à placer la sonde le plus près possible de la surface pour maximiser la sensibilité des mesures AFM. Ceci est visible à la figure 42 E et F, où l'offset est nettement plus élevé sans contrôle de la séparation, et dépasse même à première vue la profondeur de l'échantillon dont la surface est par définition à un offset de 0. Cette impossibilité apparente est expliquée plus bas. Puisque le pointe est, pratiquement, en contact avec l'échantillon ou bien y est en grande proximité, cela place la sonde solidement en position de feedback négatif puisque le substrat est isolant à l'exception des microélectrodes. La concentration des espèces redox diffuses dans les abords de la microélectrode étudiée serait donc trop faible pour être détectée à cause de la perte de sensibilité due

aux effets de feedback. En forçant une séparation (c'est-à-dire un offset négatif), on contrebalance cet effet et la détection de la couche de diffusion devient possible.

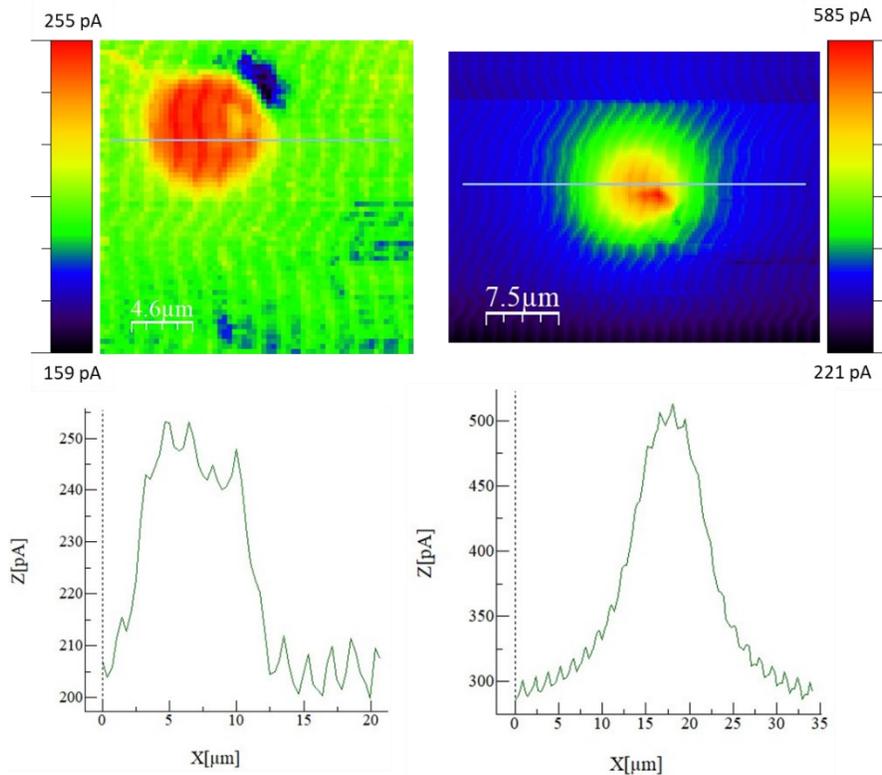


Figure 45. Différence dans les profils des courant obtenus sans (gauche) et avec (droite) contrôle de la séparation pointe-substrat.

Ces effets de diffusion et de distortion de l'image AFM causent aussi un désalignement apparent entre les cartes topographiques et électrochimique. Ce phénomène est une combinaison des effets de distortion et de diffusion. Les images correspondent cependant bien l'une à l'autre comme le montre la figure 46. On peut voir que le point d'activité maximale de la carte SECM s'alligne parfaitement avec l'électrode apparente de la carte AFM et en adopte les contours. On peut aussi observer grâce à cette superposition que la crevasse en dessous de l'électrode n'est pas électrochimiquement active, et résulte donc probablement d'une égratignure ou d'un défaut de fabrication.

Les derniers éléments de note sur les images sont les valeurs des minimums et maximums de courant. On observe en premier lieu que les minimums semblent particulièrement hauts, surtout qu'il est possible de détecter des courants beaucoup plus bas tel que montré à la figure 41. Une partie de ce phénomène est expliqué par la nécessité d'utiliser une échelle de courant fixe au potentiostat. En effet, pour avoir une détection simultanée de courants de quelques pA et de courants de quelques centaines de pA, il est

nécessaire d'utiliser les échelles de détection entre 10 pA et 1 nA. Chaque échelle successive permet la détection de courants plus élevés, au coût d'un bruit de fond de plus en plus élevé. Cela ne pose normalement pas de problème lors de mesures purement électrochimiques, mais puisque le courant est passé analogiquement du bipotentiostat à l'AFM, il n'est seulement possible que d'utiliser une seule échelle (1 nA). Un bruit de fond de quelques dizaines de pA est donc présent. Une seconde cause de ce bruit de fond assez élevé

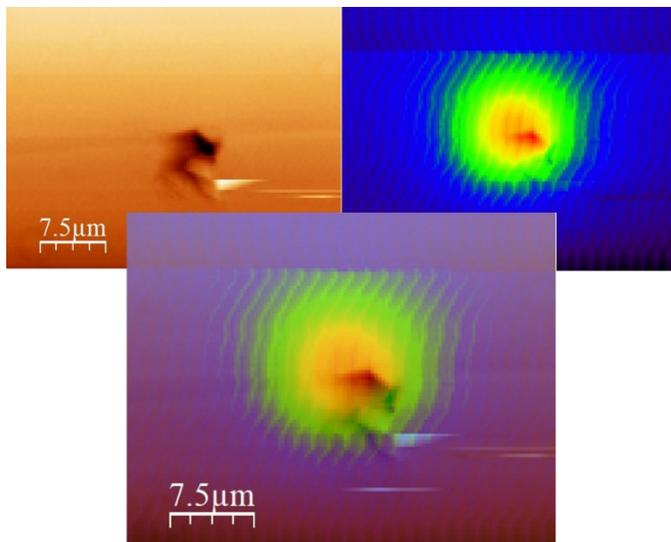


Figure 46. Superposition des cartes AFM et SECM prises avec une séparation nominale de 15 nm

est la présence d'ion ferrocyanure en solution. En effet, afin de pouvoir obtenir une image de qualité acceptable, plusieurs essais sont souvent requis. Dû à la nature du substrat utilisé, plusieurs ions réduits dans les essais précédents ne peuvent pas être régénérés lors des cycles de régénération de l'environnement électrochimique et se mélangent au gros de la solution. Ces ions restants contribuent à l'augmentation du courant minimal observé. Pour ce qui est des courants maximaux, ceux-ci semblent indiquer que la pointe est brisée. En assumant réduction totale du ferricyanure à la surface de l'électrode, et donc une concentration de 10 mM en ferrocyanure, on arrive à un diamètre de 792 nm sans contrôle de l'offset, soit un ordre de grandeur trop élevé. Et la situation empire avec contrôle de l'offset pour lequel on obtiens un diamètre de 1.8 µm. Cette analyse ne tiens cependant pas en compte les effets de feedback positif qui jouent certainement un rôle dans la production de courants si élevés. En rappel, la séparation pointe-substrat spécifiée pour cette expérience n'est que de 15nm, soit bien en dessous du diamètre nominal de la sonde et donc dans la zone de feedback. Il serait tentant, en observant la figure 36, de dire que l'effet de feedback peut être négligeable. Il s'agit cependant d'une autre sonde avec une géométrie spécifique du montage (Figure 40) qui est différente, et une telle extrapolation n'est pas possible. Puisqu'aucune analyse de courbe d'approche n'a pu être faite pour cette pipette, cet effet ne peut pas être quantifié ni découplé. À cause de cet effet, en plus de la géométrie incertaine de la sonde, il n'est pas nonplus possible de quantifier l'efficacité de collection du système.

Enfin, une dernière différence entre l'imposition ou non d'un offset fixe se voit en comparant les cartes de ce paramètre (Figure 42 E et F). En plus des valeurs plus hautes s'il n'est pas fixé, on peut voir que l'offset

augmente graduellement au fur et à mesure que le balayage avance, passant de 44 à 46 nm, avec quelques points à 43 et 47 nm. Cette augmentation est due à la compensation automatique de la pente de l'échantillon sur l'axe long pendant le scan. Il est mentionné plus haut que ces valeurs sont plus profondes que la surface de l'échantillon, et donc a priori impossibles. Cependant elles peuvent indiquer deux phénomènes. En premier lieu, et le moins probable des deux, le microscope AFM pourrait enfoncer la pointe dans l'échantillon avec plus de force que requis et donc la pointe serait à une profondeur « virtuelle » dépassant la surface de l'échantillon. Ensuite, et plus probablement, il est possible que la région analysée soit plus basse que la région initiale de contacte parce que le substrat n'est pas à niveau, et donc que le microscope ait ajouté 40nm de profondeur en extra pour compenser.

À l'opposé, avec une valeur fixe on peut voir que l'offset oscille principalement entre -18 et -19 nm, avec quelques points à -17 et -20nm. Il s'agit d'une séparation plus grande que celle spécifiée (15nm), ce qui est une bonne nouvelle dans le cadre de nos analyses. En effet, cela signifie qu'il est possible d'approcher encore plus la sonde du substrat sans crainte de briser cette dernière. Tel que mentionné plus haut, une distance diminuée permet d'augmenter l'efficacité de collection, en plus de grandement diminuer le temps requis pour qu'une espèce redox traverse la distance entre le générateur et le collecteur. Cette diminution peut atteindre un point tel qu'à toute fins pratiques, elle est instantanée. Ces deux facteurs sont cruciaux dans pour la méthode SECM vidéo proposée à la section suivante. On peut aussi voir que, une fois fixé, l'offset reste particulièrement stable au cours de l'analyse ce qui permet d'éviter d'abimer la sonde au milieu d'un balayage (à condition qu'il n'y ai pas d'obstacle soundain dont la topographie excède l'amplitude maximale des scanneurs). La figure 47 déplie les cartes du offset et le places en relation avec le temps pour faciliter la visualisation de sa stabilité. En observant ces graphiques, il est possible de tirer une dernière conclusion en rapport à l'offset : ce dernier n'est pas continu, mais prend plutôt des valeurs discrètes séparées de 1 nm. Il s'agit probablement ici des limites des piezo lorsque la gamme complète est utilisée pour l'axe Z. Il s'agit ultimement d'un facteur peu conséquent, mais il est pratique de savoir qu'une

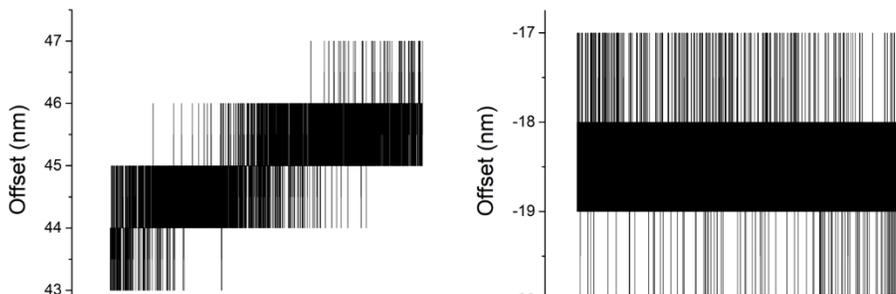


Figure 47. Offset en fonction du temps pour des balayages sans (gauche) et avec (droite) contrôle de la séparation pointe-substrat. Le temps est en unités arbitraires.

séparation entre 0 et 1 nm n'est pas possible, et que 2 nm semble être le minimum si on veut éviter que la pointe entre en contact avec le substrat.

### 3.5 Prise de CV à des points arbitraires et production de vidéos

La prise de vidéos par imagerie SECM est un domaine relativement récent et n'est exploré que par une poignée d'équipes de recherche au travers du globe. L'obtention d'un vidéo permet notamment de visualiser facilement la diffusion d'analytes dans leur milieu, ou encore d'observer l'activité électrochimique d'un substrat à plusieurs potentiels de façon rapide et succincte. Le problème au cœur du vidéo-SECM est la vitesse d'acquisition de données. En effet, puisqu'il est souvent nécessaire de produire un nombre suffisant de frames pour avoir une bonne résolution temporelle et qu'un balayage complet est requis à chaque image produite, les temps d'analyse peuvent s'étendre sur plusieurs heures. Pendant ce temps, plusieurs obstacles peuvent se présenter : le milieu aqueux s'évapore, la pointe peut se briser, l'instrument peut avoir un bug, etc. Il est donc nécessaire de trouver un moyen de contourner le besoin de faire des balayages pour effectuer une image.

L'approche utilisée ici est inspirée des travaux de Kathrin Eckhard [46]. Pour éviter d'avoir à prendre plusieurs images SECM, Eckhard *et al.* utilisent plutôt une impulsion de potentiel réduite de l'O<sub>2</sub> sur une électrode de platine en balayant la sonde au dessus du tout. En effectuant une corrélation avec le temps, il devient donc possible de visualiser la diffusion des espèces redox après une impulsion. Cette méthode est un exemple d'une méthode très répandue pour la prise de vidéos SECM de diffusion d'espèces générées au substrat. Le saut de potentiel effectué permet de gagner un temps considérable et est probablement la technique la plus répandue pour la prise de vidéos. Cependant nous voulons mesurer l'activité électrochimique d'un substrat à plusieurs potentiels. La méthode a donc été adaptée pour parvenir à cette fin.

L'idée originale était d'utiliser le mode nanolithographie de l'AFM Nanonics afin de prendre des CV à des intervalles réguliers lors d'un scan AFM. La prise de CV a été choisie pour sa versatilité versus la voltampérométrie en escalier qui, elle, serait plus rapide. La voltampérométrie en escalier requiert cependant de choisir les potentiels (et donc la résolution temporelle) avant l'analyse et risque donc de perdre de l'information. Un CV, lui, est continu et l'analyste peut donc choisir une résolution temporelle appropriée après l'acquisition de données.

Lors d'un balayage, le scan s'arrête momentanément à des points prédéterminés et l'AFM envoie un signal au bipotentiostat pour que celui-ci effectue un CV d'un cycle, puis le balayage se résume jusqu'au prochain moment de prendre un CV, et ainsi de suite. Avec cette méthode, la prise de CV constitue un obstacle majeur car ceux-ci doivent être rapide pour ne pas ajouter trop de temps à l'analyse. Avec une grille de 10 CV par 10 CV, avec chaque mesure prenant entre quelques dizaines de secondes et une minute, le temps total d'analyse peut déjà atteindre plusieurs heures. Il ne faut donc prendre que quelques secondes par CV. C'est pourquoi une faible distance pointe-substrat est si importante. En effet, si les ions diffusent entre le substrat et la pointe de façon instantanée, on évite le décalage du signal de détection. Ce décalage est causé par une vitesse de balayage de potentiel trop élevée lors de la prise d'un CV. Dans un tel cas, les ions produits à un potentiel donné prennent significativement plus de temps à diffuser jusqu'à l'électrode de détection que le potentiel de l'électrode génératrice n'en met à changer de façon significative. Le signal de détection prend donc du retard sur le potentiel de génération. Les CV ainsi produits peuvent donc ensuite être agrégés puis découpés à la résolution temporelle voulue de façon automatique via un script, puis assemblés en frames individuels et puis en vidéos. Cette technique proposée possède l'avantage de limiter la résolution temporelle maximale à ce qui est possible d'obtenir avec la bipotentiostat, et ce dans un très court laps de temps. Un second avantage est que toutes les données sont générées en un seul balayage AFM, tout en produisant des informations topographiques et électrochimiques.

Un bris d'équipement nous empêche cependant d'effectuer l'analyse telle que décrite, et donc il a été trouvé préférable de plutôt présenter une preuve de concept. Pour ce faire, dans un premier temps, un scan AFM-SECM a été effectué sur une plage de 80 x 80  $\mu\text{m}$  avec une résolution de 64x64 pixels, et 15

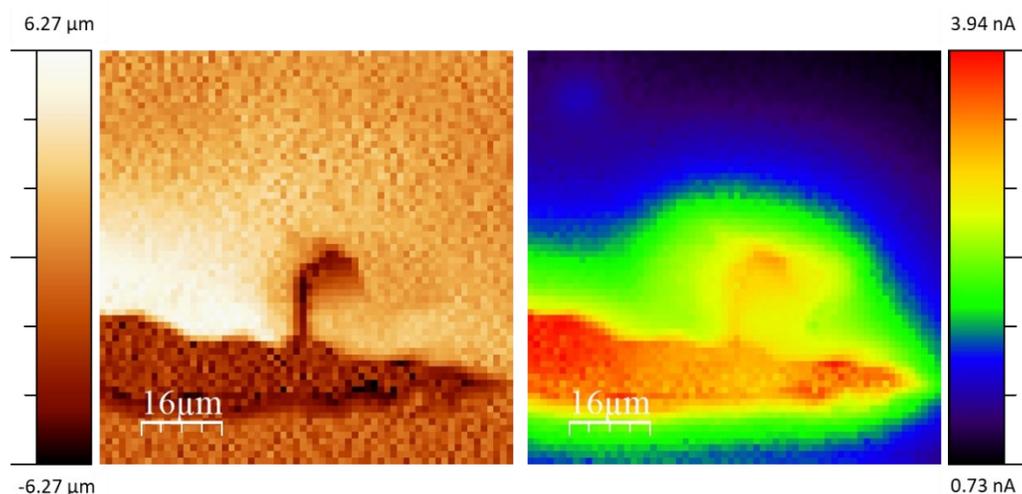


Figure 48. Cartographie AFM-SECM d'une région de 80 x 80  $\mu\text{m}$  autour d'une rayure

ms/point (Figure 48). Ces images ont été produites à l'aide d'une sonde brisée pour s'assurer d'avoir une bonne sensibilité et de maximiser le signal. Comme pour les images de la section précédente, le potentiel de la sonde est de 0.4V vs Au et celui du substrat est de -0.3 V vs Au. Il s'agit aussi du même type de grille de microélectrode, et donc les trois électrodes qui ne sont pas le pointe (référence, auxiliaire, et travail) sont en or. Ces images ont pour but d'obtenir une bonne idée de l'environnement électrochimique local avant de prendre des CV.

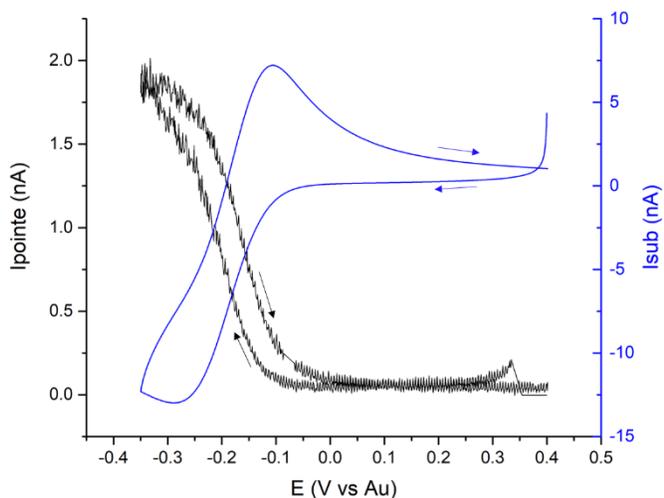


Figure 49. Comparaison des courants lus par le substrat et la pointe lors de la prise d'un CV.

Une fois l'image SECM générée, cinq emplacements ont été choisis arbitrairement pour permettre d'avoir un comportement électrochimique le plus différent possible entre chaque CV, et la pointe a été amenée à 15 nm du substrat. Lors de chaque CV, le potentiel du substrat est balayé entre 0.4 V vs Au et -0.35 V vs Au à une vitesse de 50 mV/s, alors que le potentiel de la sonde est maintenu à 0.4V. Il en résulte une augmentation graduelle du signal de détection alors que le substrat réduit de plus en plus la solution de ferricyanure à la manière d'une mesure par électrode tournante à disque-anneau. La figure 49 compare les courants de pointe et de substrat pendant la prise du CV.

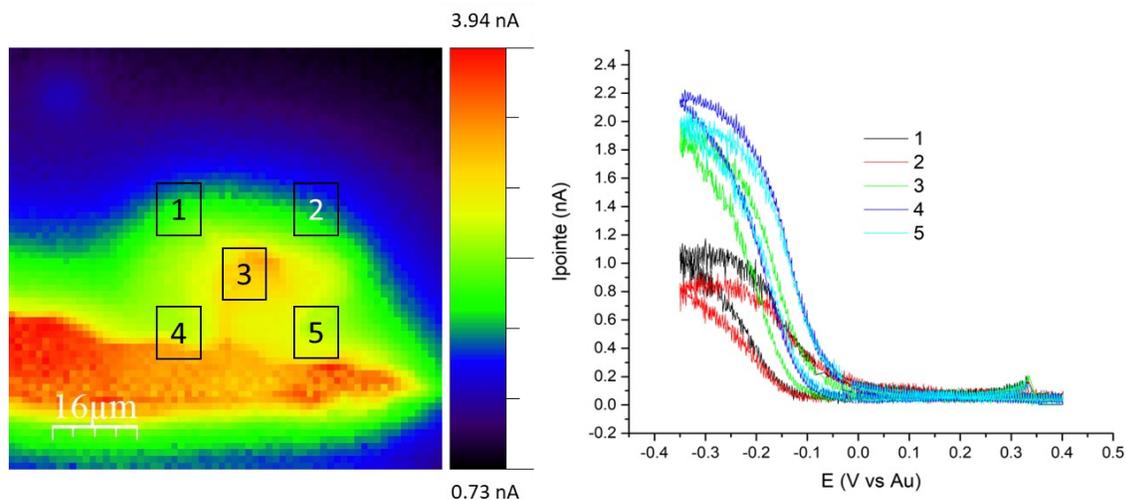


Figure 50. Emplacements des cinq CV effectués et signaux obtenus.

Les emplacements choisis pour les cinq CV sont indiqués à la figure 50. On peut aussi voir dans la seconde moitié de cette dernière figure les signaux détectés à chaque CV. Il est possible de classer visuellement les CV obtenus en deux catégories : ceux qui ont été pris au dessus d'une région active (points 3 à 5) et ceux qui ont été pris au dessus d'une section isolante et ne détectent que la diffusion (1 et 2). Dans le premier cas, le signal augmente plus rapidement et obtient une valeur maximale plus élevée dû à la concentration locale plus élevée en ferrocyanure, alors que l'inverse est vrai dans le second cas. On voit aussi une différence dans le début de la détection du signal. Celui-ci arrive peu après -0.05V vs Au dans le cas des points 3, 4, et 5 alors que celui-ci arrive près de 50 mV (ou 1 seconde) plus tard dans le cas des points 1 et 2. Cette différence peut être expliquée partiellement par le fait que les ions ont besoin de parcourir une plus grande distance pour ces deux points avant d'être détectés, en plus d'être en concentration moindre.

Maintenant qu'il a été démontré que des emplacements différents donnent des signaux différents, il est possible de découper les CV obtenus afin de les reconstituer en frames individuels qui peuvent par la suite être assemblés en vidéo. En commençant à 0 V vs Au, le courant a été sélectionné manuellement à chaque 50 mV de réduction, puis chaque tranche a été placée dans un fichier .csv (*Comma Separated Values*, un type

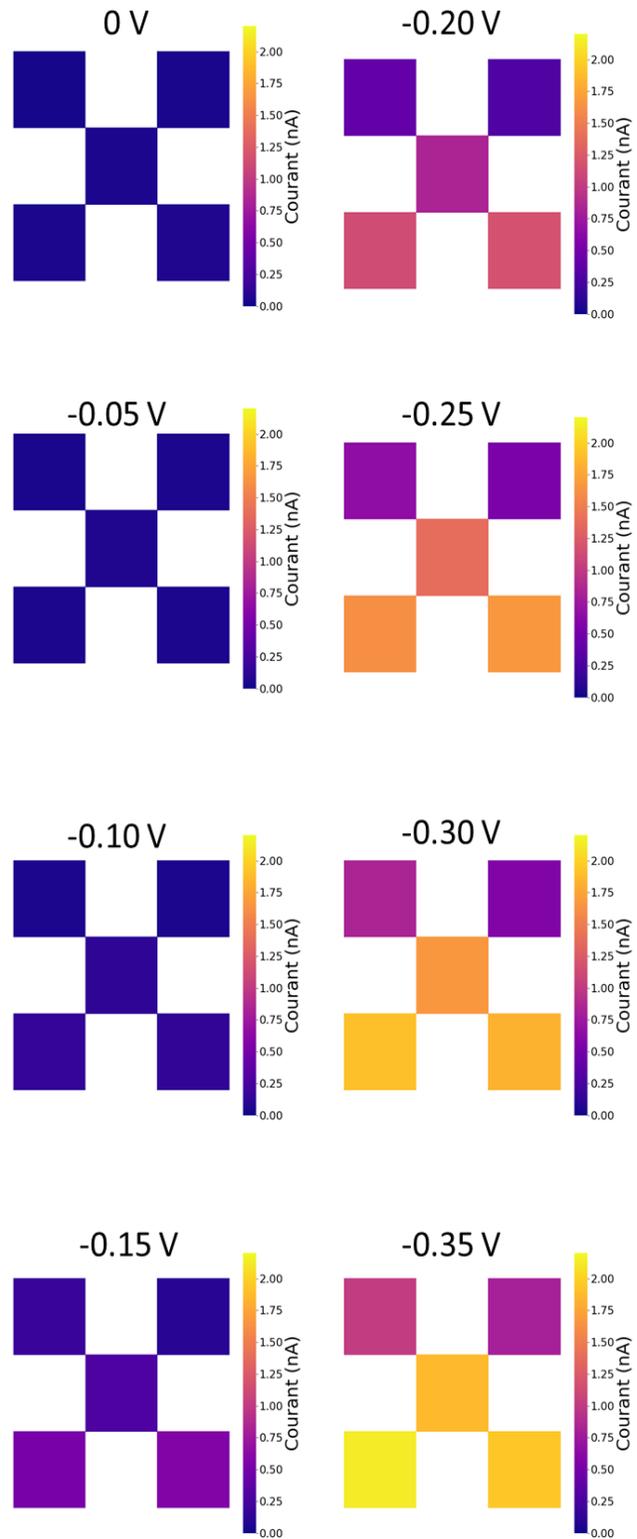


Figure 51. Frames individuels produits à l'aide des CV de la figure précédente, prêt à être assemblés en vidéo.

de fichier texte) en prenant soin de tenir en compte les espaces vides entre chaque emplacement. Les tranches ont ensuite été assemblées en frames individuels à l'aide d'un script en Python (voir annexe A). Les huit frames individuels générés sont montrés à la figure 51. Il est ensuite possible d'assembler ces frames en un vidéo à l'aide d'un script, ou encore de ressources gratuites trouvées en ligne.

Somme toute, il reste encore beaucoup de travail (et quelques commandes de matériel : nouvelles pointes, et une carte FPGA) pour implémenter une méthode complète de production vidéo-SECM qui soit rapide, répétable, et automatisée mais les mesures montrées ici démontrent que l'idée est non seulement saine, mais réalisable. Il ne suffit maintenant que d'investir le temps nécessaire afin de peaufiner le tout.

## CONCLUSION

La microscopie électrochimique à balayage (SECM) est une technique d'imagerie permettant d'observer les propriétés électrochimiques locales d'un substrat. L'utilisation générale est basé sur un principe de retour de signal qui peut amplifier le signal obtenu si le retour est positif, ou le diminuer si le retour est négatif. Les mesures ainsi obtenues sont hautement dépendantes de la géométrie de la sonde utilisée, et donc plusieurs techniques ont été développées pour caractériser ces dernières comme la prise de courbes d'approche.

La microscopie à force atomique (AFM), elle, est une méthode d'analyse de la topographie d'un substrat en analysant les forces d'attraction ou de répulsion entre celui-ci et la sonde. Combinée au SECM, l'AFM permet de placer une sonde SECM spécialement construite à une distance fixe de l'échantillon afin de découpler l'effet de retour de signal et avoir une vue plus vraie de l'activité électrochimique du substrat, en plus de minimiser la distance pointe-substrat.

Un voltampérogramme cyclique, et des courbes d'approche en feedback positif et négatif ont été effectuées afin de caractériser une sonde d'un rayon nominal de 80nm. Suite à ces analyses, un rayon réel entre 70 et 77 nm a été obtenu, ce qui semble être un écart raisonnable. Cependant, lors de la prise de la première courbe d'approche, la sonde s'est brisée et un comportement différent a été obtenu pour la seconde courbe d'approche. Dans les deux cas, un RG apparent inférieur à 1 est obtenu, ce qui est impossible et montre la nécessité de développer un modèle mathématique ou une simulation adéquate permettant de prendre en compte l'entièreté des défauts possibles de la sonde, comme un angle que celle-ci fait avec le substrat, ou si l'électrode est en saillie ou encastrée.

En effectuant quelques cartes AFM-SECM, il a été possible de déterminer les effets de fournir une distance pointe-substrat fixe. Celle-ci a été fixée à 15 nm et a permis d'observer la diffusion des ions ferricyanure autour d'une électrode en or de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. En plus, il a été possible d'estimer une distance pointe-substrat minimale de 2 nm en observant les variations de celle-ci lorsqu'elle est fixée. Il a aussi été possible d'observer une incertitude dans cette distance lorsque la topographie de l'échantillon change trop abruptement.

Néanmoins, malgré les quelques problèmes rencontrés, une méthode d'analyse vidéo-SECM est présentée, puis une preuve de concept a été effectuée. Pour ce faire, des CV ont été pris à cinq endroits dont l'activité diffère, puis ces CV ont été tranchés pour donner 8 images séparées de 0.05V. L'activité électrochimique observée correspond bien aux emplacements des CV individuels, montrant que la technique fonctionne et mérite d'être développée.

En conclusion, l'AFM-SECM n'est pas une technique facile, malgré l'utilisation d'un système commercial. Une grande familiarité avec le système utilisé est nécessaire afin d'obtenir des images de haute qualité, et souvent plusieurs essais sont nécessaires. Cependant, le tout reste une technique versatile permettant d'analyser divers substrats, comme des nanotubes de carbone ou des nanoparticules. En y mettant plus d'efforts de recherche et de développement, il sera possible de mettre à jour des méthodes d'analyses rapides et fiables dans divers milieux électrochimiques, que ce soit dans la recherche de nouveaux matériaux pouvant servir d'électrodes pour des batteries ou encore dans l'analyse de composition de matériaux pour la création de nouveaux électrocatalyseurs pour la production d'hydrogène par électrolyse.

## ANNEXE A

### Code pour la création de frames individuel

Ce script a pour but de créer des images individuelles à partir des courants sélectionnés manuellement et mis à l'avance dans un fichier .csv. Il génère une seule image à la fois, ce qui n'est pas un problème compte tenu la petite quantité de données présente, mais des fonction doivent être ajoutées si l'on désire automatiser le processus. Ces images sont ensuite assemblées manuellement en un fichier gif.

```
#Importe les librairies nécessaires pour la création d'images
import numpy as np
import pandas as pd
import seaborn as sns
import matplotlib.pyplot as plt

#importe le fichier csv avec les valeurs choisies et les places dans un
#dataframe pandas
df = pd.read_csv(
    'C:\\Users\\User\\Documents\\fichier_exemple.csv')

#extrait les valeurs d'une seule colonne au choix du dataframe df
#et en fait un array de dimensions 3x3.
zArray = df.iloc[:, 0].values.reshape(3, 3)

#reconvertis le array zArray en dataframe pour pouvoir créer un heatmap
iFrame = pd.DataFrame(zArray)

#prend le nouveau dataframe et le visualise. choisit la colormap "plasma",
#choisit les valeurs minimales et maximales de l'échelle pour s'assurer que
#chaque frame possède la même échelle, enlève les étiquettes d'axe en x et y,
#et force l'image à prendre une forme carrée
fig, ax = plt.subplots(figsize=(10, 10))
sns.heatmap(data=iFrame,
            cmap='plasma',
            vmin = 0,
            vmax = 2.2,
            xticklabels = False,
            yticklabels = False,
            square = True,
            cbar_kws = {'label' : 'Courant (nA)'}
            )
#change la taille de l'étiquette de l'échelle
ax.figure.axes[-1].yaxis.label.set_size(35)
```

## RÉFÉRENCES

1. Binnig, G., C.F. Quate, et C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930-933.
2. Bard, A.J., et al., *Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles*. Analytical Chemistry, 1989. **61**(2): p. 132-138.
3. Kolagatla, S., P. Subramanian, et A. Schechter, *Catalytic current mapping of oxygen reduction on isolated Pt particles by atomic force microscopy-scanning electrochemical microscopy*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **256**: p. 117843.
4. Binnig, G., et al., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 1982. **49**(1): p. 57-61.
5. Pohl, D.W., W. Denk, et M. Lanz, *Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$* . Applied Physics Letters, 1984. **44**(7): p. 651-653.
6. Ebejer, N., et al., *Localized High Resolution Electrochemistry and Multifunctional Imaging: Scanning Electrochemical Cell Microscopy*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(22): p. 9141-9145.
7. Forster, R.J. et T.E. Keyes, *6 - Ultramicroelectrodes*, in *Handbook of Electrochemistry*, C.G. Zoski, Editor. 2007, Elsevier: Amsterdam. p. 155-171.
8. Kwak, J. et A.J. Bard, *Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode*. Analytical Chemistry, 1989. **61**: p. 1221-1227.
9. Bard, A.J. et L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd Edition ed. 2001: Wiley.
10. Polcari, D., P. Dauphin-Ducharme, et J. Mauzeroll, *Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015*. Chem Rev, 2016. **116**(22): p. 13234-13278.
11. Astrauskas, R., et al., *Mathematical Modelling of the Influence of Ultra-micro Electrode Geometry on Approach Curves Registered by Scanning Electrochemical Microscopy*. Electroanalysis, 2019. **31**(11): p. 2214-2223.
12. Nann, T. et J. Heinze, *Simulation in electrochemistry using the finite element method: Part 1: The algorithm*. Electrochemistry Communications, 1999. **1**(7): p. 289-294.
13. Song, C. et J. Zhang, *Electrocatalytic oxygen reduction reaction, in PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*. 2008, Springer. p. 89-134.
14. Amphlett, J.L. et G. Denuault, *Scanning Electrochemical Microscopy (SECM): An Investigation of the Effects of Tip Geometry on Amperometric Tip Response*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(49): p. 9946-9951.
15. Feng, H., et al., *Application of Scanning Tunneling Microscopy in Electrocatalysis and Electrochemistry*. Electrochemical Energy Reviews, 2021. **4**(2): p. 249-268.
16. Chen, H., et al., *Application of Electrochemical Atomic Force Microscopy (EC-AFM) in the Corrosion Study of Metallic Materials*. Materials, 2020. **13**(3): p. 668.
17. Kim, J., et al., *Nanometer Scale Scanning Electrochemical Microscopy Instrumentation*. Analytical Chemistry, 2016. **88**(20): p. 10284-10289.
18. Xavier, J.R. et J. N., *Effects of incorporation of silanized titanium nitride on the electrochemical and mechanical properties of polyurethane in aircraft coating*. Journal of Polymer Research, 2022. **29**(7).
19. Tian, L., et al., *Direct detection of label-free blood fingerprints by SECM imaging*. Electrochemistry Communications, 2019. **102**: p. 89-93.

20. McClelland, G.M., R. Erlandsson, et S. Chiang. *Atomic Force Microscopy: General Principles and a New Implementation*. in *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*. 1987. Boston, MA: Springer US.
21. Bard, A.J. et L.R. Faulkner, *16.3 Atomic Force Microscopy*, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2001, John Wiley & Sons, Inc.: New York. p. 666-669.
22. Giessibl, F.J., *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*. *Physical Review B*, 1997. **56**(24): p. 16010-16015.
23. Nguyen-Tri, P., et al., *Recent applications of advanced atomic force microscopy in polymer science: A review*. *Polymers*, 2020. **12**(5): p. 1142.
24. Hoo, C.M., et al., *A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008. **10**(1): p. 89-96.
25. Li, Q.S., et al., *AFM indentation study of breast cancer cells*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2008. **374**(4): p. 609-613.
26. Zhang, K., et al., *Interaction Between Hydrophobic Au Nanoparticles and Pulmonary Surfactant (DPPC) Monolayers*. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2018. **14**(3): p. 526-535.
27. Rivoal, J.-C. et C. Frétygny, *Microscopie à force atomique (AFM)*. *Techniques de l'ingénieur Frottement, usure et lubrification*, 2005. **base documentaire : TIP574WEB**(ref. article : r1394).
28. Kaemmer, S.B., *Introduction to bruker's scanasyst and peakforce tapping afm technology*. Bruker application note. Bruker Nano Inc., Santa Barbara, CA, 2011.
29. Sader, J.E. et S.P. Jarvis, *Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy*. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(10): p. 1801-1803.
30. *Site officiel des sondes Akiyama*. [Cité en 2022 ; Disponible sur: <https://www.akiyamaprobe.com/>].
31. Macpherson, J.V. et P.R. Unwin, *Combined Scanning Electrochemical–Atomic Force Microscopy*. *Analytical Chemistry*, 2000. **72**(2): p. 276-285.
32. Kranz, C., et al., *Integrating an Ultramicroelectrode in an AFM Cantilever: Combined Technology for Enhanced Information*. *Analytical Chemistry*, 2001. **73**(11): p. 2491-2500.
33. Davoodi, A., et al., *Developing an AFM-Based SECM System; Instrumental Setup, SECM Simulation, Characterization, and Calibration*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008. **155**(8): p. C474.
34. Eifert, A., B. Mizaikoff, et C. Kranz, *Advanced fabrication process for combined atomic force-scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM) probes*. *Micron*, 2015. **68**: p. 27-35.
35. Burt, D.P., et al., *Nanowire Probes for High Resolution Combined Scanning Electrochemical Microscopy – Atomic Force Microscopy*. *Nano Letters*, 2005. **5**(4): p. 639-643.
36. Patil, A.V., et al., *Fabrication and characterization of polymer insulated carbon nanotube modified electrochemical nanoprobles*. *Nanoscale*, 2010. **2**(5): p. 734-738.
37. Velmurugan, J., et al., *Fabrication of Scanning Electrochemical Microscopy-Atomic Force Microscopy Probes to Image Surface Topography and Reactivity at the Nanoscale*. *Analytical Chemistry*, 2017. **89**(5): p. 2687-2691.
38. Qorbani, M., et al., *Atomistic insights into highly active reconstructed edges of monolayer 2H-WSe2 photocatalyst*. *Nature Communications*, 2022. **13**(1): p. 1256.
39. Du, H.-Y., et al., *Nanoscale redox mapping at the MoS2-liquid interface*. *Nature Communications*, 2021. **12**(1): p. 1321.
40. Nellist, M.R., et al., *Atomic force microscopy with nanoelectrode tips for high resolution electrochemical, nanoadhesion and nanoelectrical imaging*. *Nanotechnology*, 2017. **28**(9): p. 095711.
41. *Page web des logiciels du groupe Mauzeroll*. [Cité en 2022 ; Disponible sur: <http://bioelectrochemistry.mcgill.ca/software.html#Flux>].

42. Horcas, I., *et al.*, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(1): p. 013705.
43. Rock, P.A., *The Standard Oxidation Potential of the Ferrocyanide-Ferricyanide Electrode at 25° and the Entropy of Ferrocyanide Ion*. The Journal of Physical Chemistry, 1966. **70**(2): p. 576-580.
44. Konopka, S.J. et B. McDuffie, *Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry*. Analytical Chemistry, 1970. **42**(14): p. 1741-1746.
45. Cornut, R., *et al.*, *Accurate and Simplified Consideration of the Probe Geometrical Defaults in Scanning Electrochemical Microscopy: Theoretical and Experimental Investigations*. Analytical Chemistry, 2011. **83**(24): p. 9669-9675.
46. Eckhard, K., *et al.*, *Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(45): p. 5359-5365.