

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE LILLE**

École Doctorale Sciences Pour L'Ingénieur

Spécialité

**Micro et Nanotechnologies, Acoustique et
Télécommunications**

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Par

Corentin DURAND

**Phénomènes de transport dans les nanostructures
semi-conductrices étudiés par Microscopie à Effet
Tunnel à Pointes Multiples**

Thèse soutenue le 4 décembre 2012 devant la commission d'examen composée de :

Gilles	DAMBRINE	Président du jury
Sébastien	GAUTHIER	Rapporteur
Amal	CHABLI	Rapporteur
Serge	BLONKOWSKI	Examineur
Rose-Marie	SAUVAGE	Examinatrice
Bruno	GRANDIDIER	Directeur de thèse

Résumé

Le développement des nanotechnologies passe par la mise au point de nouveaux instruments adaptés à la caractérisation de la matière à l'échelle nanométrique. Le Nanoprobe acquis par l'IEMN au début de ma thèse répond à cet enjeu. Cet instrument constitué d'une plateforme de Microscopie à Effet Tunnel à Quatre-Pointes (4T-STM) et surmontée d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB) a pour vocation d'effectuer des analyses, contrôles et tests de nanomatériaux et composants électroniques.

Après une description détaillée du fonctionnement de cet appareil (chapitre 2), une première étude a été réalisée pour déterminer l'influence de l'irradiation électronique sur des nanostructures semi-conductrices, à savoir ici des nanofils d'*InAs* (chapitre 3). Sous irradiation, les fils deviennent quasi-métalliques. Grâce à des mesures originales du transport dans des nanofils semi-suspendus, ce changement des propriétés électriques est attribué à la formation de défauts chargés à la surface des fils.

L'ionisation par impact est un phénomène responsable de la multiplication des porteurs dans les cellules photovoltaïques. Le quatrième chapitre démontre l'intérêt du Nanoprobe à caractériser ce phénomène sur un système modèle, une jonction *p-n* de silicium. Alors que deux pointes en contact polarisent la diode, une troisième injecte localement par effet tunnel des électrons possédant une énergie bien définie. La mesure de porteurs supplémentaires démontre le phénomène d'ionisation par impact avec une résolution spatiale inégalée jusqu'à présent.

Mots clés : Microscopie à Effet Tunnel Multi-Pointes, Microscopie Électronique à Balayage, Transport électronique, Nanofil, Ionisation par impact, Multiplication des porteurs.

Summary

The advent of nanotechnology involves the development of an instrumentation capable of investigating the matter at nanometer scale. The Nanoprobe acquired by IEMN at the beginning of my thesis brings technical solutions to this issue. This instrument consisting of a Four-Tip Scanning Tunneling Microscopy platform (4T-STM) topped with a Scanning Electron Microscope (SEM) is dedicated to perform analysis, inspections and tests on nanomaterials and electronic devices.

After a detailed description of this instrument (Chapter 2), a first study was conducted to determine the influence of electron irradiation on semiconductor nanostructures, *InAs* nanowires are treated here (Chapter 3). Under irradiation, the nanowires become quasi-metallic. Thanks to original transport measurements on freestanding nanowires, this change of the electrical properties is attributed to the formation of charged defects on the surface of nanowires.

The impact ionization is a phenomenon responsible for carrier multiplication in solar cells. The fourth chapter shows the ability of the Nanoprobe to characterize this phenomenon in a typical model, a silicon *p-n* junction. While 2 tips in contact polarize the diode, a third one locally injects tunneling electrons that have a well defined energy. The measurement of supplementary carriers proves that impact ionization occurs and can be measured with a spatial resolution never reached before.

Keywords : Multi-Tip Scanning Tunneling Microscopy, Scanning Electron Microscopy, Electronic transport, Nanowire, Impact ionization, Carrier multiplication.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Alain Cappy et Lionel Buchaillot, directeurs successifs de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire pendant ces travaux de thèse.

Je remercie Gilles Dambrine d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse, Sébastien Gauthier et Amal Chabli pour avoir consacré du temps et de l'intérêt à mes travaux en temps que rapporteurs, ainsi que Serge Blonkowski et Rose-Marie Sauvage, représentante de la DGA, mon support financier que je remercie également, pour en être examinateurs.

Je remercie infiniment Bruno Grandidier pour avoir dirigé mes travaux en tant que directeur de thèse, pour avoir suivi mon parcours dans la recherche depuis cinq années et pour m'avoir offert toutes ces opportunités qui ont forgé mon expérience. Grâce à lui j'ai pu effectuer un stage de 6 mois au Japon durant mon master, une expérience incroyablement enrichissante tant d'un point de vue personnel que professionnel, et j'ai ensuite participé à l'installation d'un STM de dernière génération, une expérience rare en tant que doctorant. J'admire son professionnalisme, son savoir, sa rigueur, mais également sa gentillesse, son dévouement, sa clairvoyance et sa bonne humeur. Je lui dois beaucoup et je ne le remercierai jamais assez. Merci encore.

Je remercie aussi particulièrement Maxime Berthe, l'ingénieur avec qui j'ai travaillé pendant ces trois années sur l'installation et le développement du Nanoprobe de l'IEMN. Cela a été un réel plaisir et une chance de travailler avec lui, de pouvoir profiter de ses connaissances, de son expérience et des nombreux échanges personnels et professionnels. Merci Maxime. Toutes mes amitiés à Émeline, ta femme, et à Quentin, ton fils.

Merci à Renaud Leturcq, Philippe Caroff, Jean-Philippe Nys et Dominique Deresmes. Merci de m'avoir fait profiter de votre savoir scientifique et technique qui sont une véritable source de connaissances et qui ont beaucoup contribué à ma formation.

Je tiens à remercier toutes les personnes m'ayant aidé lors de mes travaux, Christophe Krzeminski, Younes Makoudi, Tao Xu, Yannick Lambert,

Christophe Delerue, Didier Stiévenard, Florence Senez, Thierry Melin, Yannick Coffinier, François Vaurette, David Guérin, Christophe Boyaval ainsi que tous les autres membres de l'IEMN pour leur accueil chaleureux.

Je remercie également tous mes proches, ma famille, en commençant par mes parents, Odile et Daniel, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes choix, tout comme mon frère et mes sœurs, Constance, Romain, Tif, Apo, et Mémé. Merci Augustin, beaucoup. Merci à tous mes copains de classe à qui je parle souvent de mon expérience, Pierre, Serpé, Svanou, Thibaut, François, Yannick, Pauline et tous les autres, une très longue liste. Merci à tout le groupe B, Bleuzaille, Pierre mon coloc, Marine, Karima, Luc, Marion, la famille Lefèvre, Nico, Nordin, Cousin, Sabsab, Adé, Enri, Pierre, Jéré, Caro et tous les autres pour tout le soutien que vous m'avez apporté et tous ces moments passés.

Enfin et surtout, merci à ma Lilypuce, Leslie, pour m'avoir toujours encouragé, même dans les moments difficiles, même si l'on est loin, pour tout le soutien et toutes les choses que tu m'apportes.

... à *Lily*.

Table des matières

Introduction	15
1 La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))	19
1.1 Introduction	19
1.2 L'Effet Tunnel	20
1.2.1 Introduction	20
1.2.2 Le phénomène physique (1D)	20
1.2.3 Le courant tunnel à travers une barrière de vide	23
1.3 Le Microscope à Effet Tunnel	25
1.3.1 La résolution spatiale	26
1.3.2 Un Microscope Électronique à résolution atomique	29
1.4 Vers les évolutions de la technique	31
1.4.1 La Spectroscopie à Effet Tunnel (STS)	31
1.4.2 Extension des domaines d'application	34
1.5 Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes	45
1.5.1 Introduction	45
1.5.2 Utilisation de pointes multiples	45
1.5.3 Validité de la loi d'Ohm aux petites dimensions	49
1.5.4 Anisotropie de la conductance	52
1.5.5 Contributions physiques au transport électronique	56
1.5.6 Transport par effet tunnel	61
1.5.7 Déterminer l'énergie des porteurs de charge	64
1.5.8 Mesure des chutes de potentiel à l'échelle locale	68
1.5.9 Taille ultime des points de contact	72
1.6 Conclusion	78
2 Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)	81
2.1 Introduction	81
2.2 L'enceinte ultra-vide	81

TABLE DES MATIÈRES

2.2.1	La chambre de préparation	83
2.2.2	La chambre d'analyse	86
2.3	Les pointes du microscope	93
2.3.1	La fabrication des pointes en tungstène pour la Micro- scopie à Effet Tunnel	93
2.3.2	Les pointes du Nanoprobe	95
2.3.3	La préparation sous ultra-vide	96
2.4	L'observation de la matière et des objets	99
2.4.1	Le Microscope Électronique à Balayage (MEB)	99
2.4.2	Les Microscopes à Effet Tunnel (STM)	113
2.4.3	Avantages de la combinaison MEB-STM	121
2.5	Les mesures de transport électrique	125
2.5.1	Les mesures de transport multi-pointes	125
2.5.2	Le système de mesure du Nanoprobe	129
2.5.3	La gestion des contacts	135
2.6	Conclusion	138
3	Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T- STM	141
3.1	Introduction	141
3.2	Préparation des échantillons de nanofils d' <i>InAs</i>	142
3.2.1	La croissance des nanofils d' <i>InAs</i>	142
3.2.2	Structures FET de nanofils d' <i>InAs</i>	146
3.2.3	Connexion de nanofils d' <i>InAs</i> à plat avec le Nanoprobe	147
3.2.4	Mesures de transport sans substrat par 4T-STM	149
3.2.5	Pertinence des contacts électriques	151
3.2.6	Manipulation des nanofils	153
3.3	Influence de l'irradiation électronique sur la conduction des nanofils d' <i>InAs</i>	154
3.3.1	Introduction	154
3.3.2	Vers une forte métallicité des nanofils sous irradiation .	155
3.3.3	Origine physique de la modification du transport	161
3.4	Importance de la chimie de surface	167
3.4.1	Introduction	167
3.4.2	Les traitements de surface	168
3.4.3	Influence de ces chimies de surface sur les propriétés de transport des nanofils d' <i>InAs</i>	174
3.5	Conclusion	178

4	Ionisation par impact par 4T-STM	181
4.1	Motivations	181
4.1.1	Apport des nanostructures dans les cellules photovoltaïques	181
4.1.2	Augmentation du rendement des cellules solaires	182
4.1.3	La multiplication de porteurs par ionisation par impact	185
4.2	Mesure de l'ionisation par impact avec le Nanoprobe	187
4.2.1	Injection de porteurs chauds par courant tunnel	187
4.2.2	Une source d'électrons haute résolution	187
4.2.3	Principe de la mesure	187
4.3	Un système modèle : une diode <i>Si</i>	190
4.3.1	Introduction	190
4.3.2	Propriétés de la jonction	190
4.3.3	Fabrication des échantillons	194
4.3.4	Préparation de la surface des échantillons	198
4.3.5	Caractéristique $I(V)$ des diodes	204
4.4	Résultats expérimentaux	205
4.4.1	Génération de paires $e^- - h^+$ multiples sur une diode $p^{++} - n$	205
4.4.2	Topographie et cartographie des courants	208
4.4.3	Cartographie de la multiplication des porteurs à différentes énergies	213
4.4.4	Quelques aspects supplémentaires	214
4.5	Conclusion	218
	Conclusion	221
	A Liste des communications	225
	B Liste des publications	227
	C Errata	247

Introduction

En 1947, John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain inventèrent le premier transistor, composant de base de l'électronique actuelle. Depuis, la miniaturisation des dimensions des composants a conduit naturellement à une amélioration de leurs performances, puisque l'information circule plus rapidement entre deux composants dont la distance est réduite. Cela entraîne aussi une diminution de leur consommation, une diminution de leur poids et bien sûr du volume que les systèmes occupent. Malheureusement, nous sommes arrivés à la limite de cet axe de progrès.

Lorsque les dimensions d'un système se rapprochent de la longueur d'onde de l'électron, les lois de la Physique changent. On assiste à l'apparition des phénomènes quantiques, des phénomènes vus comme perturbateurs, créant des effets non-désirés. L'un des exemples les plus marquants est l'effet tunnel. A ces dimensions, les électrons deviennent capables de traverser des matériaux isolants. Dans les transistors, ceci implique de nombreuses fuites du courant à travers le système, augmentant ainsi les pertes, l'échauffement et la consommation d'énergie, ce qui peut avoir des effets destructeurs sur le composant.

Nous avons donc besoin d'une rupture technologique. Au lieu de voir ces nouveaux phénomènes comme éléments perturbateurs, il est préférable de les exploiter. Cette rupture technologique est certainement réalisable grâce aux nanostructures. Depuis ces vingt dernières années, les recherches menées sur les nano-objets ont montré leur fort potentiel applicatif dans de nombreux domaines. Grâce aux nanotechnologies, de nouvelles batteries, des capteurs plus sensibles au pH et aux rayons ultra-violets sont apparus avec l'élaboration de nanofils, par exemple [1]. Pour la production d'énergie électrique à partir de la lumière, les nanocristaux ont montré qu'ils pouvaient apporter un accroissement significatif des performances de nos cellules solaires [2]. Pour la consommation d'énergie, les nanofils permettent de réaliser simplement des transistors à électrons uniques [3] qui ne dissipent que très peu de puissance et qui sont très prometteurs pour la détection de charge ultra-sensible. Très récemment, l'utilisation de nanofils a permis de donner la première preuve

Introduction

expérimentale de l'existence des fermions de Majorana [4], particule qui présente un fort potentiel pour la réalisation d'un système capable d'exécuter des calculs quantiques.

L'essor des nanotechnologies ne peut toutefois se faire sans le développement ou l'amélioration de techniques de croissance et de techniques de caractérisation. Ainsi, pour analyser les propriétés de transport électrique des nano-objets, il est nécessaire de les connecter sans modifier leurs propriétés, ce qui requiert des outils adaptés à la taille et à la chimie de ces objets. Au début des années 2000, des plateformes de nanocaractérisation constituées de microscopes à effet tunnel à pointes multiples ont commencé à apparaître dans les laboratoires de recherche. En novembre 2009, le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes conçu par la société Omicron Nanotechnology a été délivré à l'Institut d'Électronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologie (IEMN-UMR 8520), laboratoire situé sur le campus de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. La mise au point d'un tel instrument était un défi que j'ai voulu relever pour ensuite étudier la physique du transport de nanostructures.

Ce type de plateforme étant basé sur la Microscopie à Effet Tunnel, le premier chapitre de cette thèse retrace l'évolution de cette microscopie. Il commence par donner la description théorique de l'effet tunnel jusqu'à donner une description d'un STM. Cette technique a beaucoup évolué depuis son invention en 1982. En effet la communauté scientifique a vu dans cet outil le potentiel de résoudre des phénomènes physiques à l'échelle du nanomètre. Quelques exemples de techniques d'analyse développées autour du STM sont donnés dans la suite du chapitre, avant de terminer par un état de l'art de la Microscopie à Effet Tunnel Multi-Pointes.

Le second chapitre détaille le Nanoprobe. Il commence par décrire l'enceinte ultra-vide du microscope ainsi que les moyens de caractérisation qu'il offre et leurs performances. La pointe est l'élément crucial de cet instrument, les techniques de fabrication et de préparation y sont détaillées. La complexité d'un appareil de mesure de ce type fait qu'il est nécessaire de prêter une attention particulière à l'électronique de contrôle pour pouvoir contrôler précisément le déplacement et la connexion des pointes. La fin du chapitre contient par conséquent un descriptif du système de contrôle des microscopes à effet tunnel, pour non seulement imager des nanostructures, mais aussi étudier leurs propriétés de conduction.

L'utilisation des matériaux III-V à faible énergie de bande interdite a permis d'augmenter les performances de nos composants dans de nombreux domaines. Ils permettent de fabriquer des transistors ayant des fréquences de commutation bien au-delà du GHz en maintenant la consommation d'énergie faible. Ils se prêtent parfaitement à l'évaluation des performances du Nano-

probe. Le troisième chapitre est donc consacré à l'étude des propriétés de transport électrique de nanofils d'*InAs*. Nous y étudions l'impact de l'irradiation électronique sur les fils en montrant l'intérêt de bénéficier d'un positionnement précis et reproductible sur des nanostructures semi-suspendues.

Dans le dernier chapitre nous étudions le phénomène d'ionisation par impact, source de la multiplication des porteurs dans les cellules solaires. Il montre que le Nanoprobe apporte des solutions techniques simples et efficaces pour étudier ce phénomène à une échelle encore jamais atteinte. A partir d'un système modèle simple, une jonction *p-n* en silicium de taille nanométrique, nous démontrons la possibilité de générer plus d'une paire électron-trou à partir d'un électron chaud, ce qui laisse présager de l'intérêt de cette technique pour caractériser d'autres systèmes plus enclin à améliorer les performances des cellules solaires.

Chapitre 1

La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

1.1 Introduction

Le développement des technologies de fabrication d'objets miniaturisés a créé le besoin d'observer et de caractériser la matière à des dimensions de plus en plus réduites. La limite de résolution des microscopes optiques vient de la longueur d'onde de la lumière observable. Puisque le photon (visible) correspond à des longueurs d'onde plus grandes que quelques centaines de nanomètres, l'homme a cherché à utiliser d'autres types de particule pour augmenter le pouvoir de résolution des microscopes.

L'utilisation de l'électron a donné naissance à la Microscopie Électronique. La longueur d'onde de ces particules peut être de l'ordre de quelques centaines, voire quelques dizaines de picomètres. L'effet tunnel est un phénomène physique permettant de transférer des électrons entre deux électrodes qui ne sont pas en contact. De plus, ses propriétés s'avèrent exploitables avec les technologies de la fin du vingtième siècle pour la conception d'un microscope capable d'avoir une résolution suffisante pour imager des atomes uniques.

La première partie de ce chapitre revoit les bases théoriques de l'effet tunnel. Il décrit le phénomène physique à une dimension pour aboutir au calcul du courant tunnel entre deux électrodes. C'est à partir de la dépendance du courant tunnel en fonction de la distance entre électrodes que G. Binnig et H. Rohrer [5] ont développé le tout premier Microscope à Effet Tunnel (STM), dont l'année 2012 marquera le trentenaire. Les bases de son fon-

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

tionnement sont décrites dans la seconde partie du chapitre, expliquant dans un premier temps comment il est possible d'obtenir une résolution spatiale aussi petite que l'atome. Les éléments clés de l'instrument pour parvenir à une telle résolution seront ensuite détaillés.

Les besoins de caractérisation à l'échelle du nanomètre grandissant, la communauté scientifique a cherché à développer de nouvelles techniques de mesure en utilisant la résolution du STM. La plus directe est la Spectroscopie à Effet Tunnel, traitée dans la troisième partie de ce chapitre. Celle-ci ne nécessite pas de modification de l'instrument de base, mais en y ajoutant d'autres moyens de caractérisation, il devient possible d'élargir l'éventail des études physiques des matériaux. Cette partie conclut sur le fait que pour caractériser le transport électronique de nano-objets, l'ajout de plusieurs pointes au STM offre des perspectives alléchantes. Ce type de microscopie s'est récemment développé et un état de l'art est dressé dans la quatrième et dernière partie du chapitre.

1.2 L'Effet Tunnel

1.2.1 Introduction

En 1905, Albert Einstein pose l'idée du "quanta d'énergie", appelé photon. Il dit que l'énergie de ces "grains de lumière" est liée à leur nature ondulatoire par la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu \tag{1.1}$$

h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde associée. S'en suivent les travaux de Louis De Broglie, qui en 1924 généralise cette théorie à toute particule de matière, ce qui lui valut le prix Nobel cette même année. Ces découvertes sont à l'origine de nombreuses avancées technologiques, parmi elles, la Microscopie Électronique. En effet les électrons ont une longueur d'onde bien plus petite que la lumière visible. En remplaçant l'utilisation du photon par l'électron il devient donc potentiellement possible d'accéder à des objets aux dimensions bien plus petites.

1.2.2 Le phénomène physique (1D)

L'effet tunnel est un phénomène qui résulte directement de cette dualité onde-corpuscule. Une particule d'énergie E devient capable de traverser une barrière d'énergie $\Phi_0 > E$, à condition que l'épaisseur de la barrière soit assez fine.

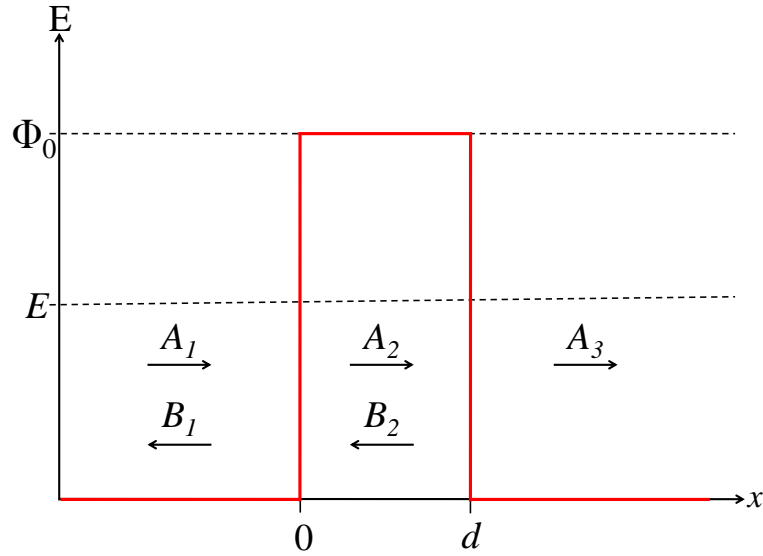


FIGURE 1.1 – Schéma d'une barrière tunnel 1D de largeur d dans la direction x . Une onde électronique d'amplitude A_1 arrive sur la barrière de hauteur Φ_0 . Une partie de l'onde est réfléchie (B_1), l'autre est transmise (A_2). Cette dernière se réfléchit partiellement (B_2) alors qu'une partie est transmise (A_3).

Le schéma de la figure 1.1 représente une telle barrière. Deux électrodes métalliques de travail de sortie Φ_0 sont séparées par une barrière de vide. Les électrons d'énergie $E < \Phi_0$ et de masse m possèdent une fonction d'onde ψ_1 , ψ_2 et ψ_3 dans les trois régions de l'espace, respectivement, solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (1.2)$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et $V(x)$ la variation du potentiel le long de l'axe x . Dans chaque région de l'espace, cette équation devient :

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} &= E\psi_1 \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + \Phi_0\psi_2 &= E\psi_2 \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial x^2} &= E\psi_3 \end{aligned} \quad (1.3)$$

Les solutions de ces équations sont de la forme :

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

$$\begin{aligned}
 \psi_1(x) &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \\
 \psi_2(x) &= A_2 e^{\alpha x} + B_2 e^{-\alpha x} \\
 \psi_3(x) &= A_3 e^{ikx}
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

où les coefficients A_i et B_i représentent respectivement les parties incidentes et réfléchies des ondes dans les régions $i = 1, 2, 3$ avec $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$ et $\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi_0 - E)}$.

En $x = 0$ et $x = d$, les fonctions d'onde et leurs dérivées sont continues. On obtient donc un système de 4 équations :

$$\begin{aligned}
 A_1 + B_1 &= A_2 + B_2 \\
 A_1 - B_1 &= -\frac{i\alpha}{k}(A_2 - B_2) \\
 A_2 e^{\alpha d} + B_2 e^{-\alpha d} &= A_3 e^{ikd} \\
 A_2 e^{\alpha d} - B_2 e^{-\alpha d} &= \frac{ik}{\alpha} A_3 e^{ikd}
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

La résolution de ce système d'équations nous permet d'obtenir la probabilité $\Gamma(E)$ qu'un électron traverse la barrière :

$$\Gamma(E) = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{\Phi_0^2}{4E(\Phi_0 - E)} \sinh^2(\alpha d)} \tag{1.6}$$

L'équation (1.6) montre que le coefficient de transmission $\Gamma(E)$ n'est pas égal à zéro, ce qui signifie que les électrons ont une probabilité non nulle de traverser cette barrière. Cette probabilité dépend exponentiellement de l'épaisseur d de celle-ci.

Si on considère que les deux électrodes sont en tungstène ($\Phi_0 = 4.5$ eV), et que l'énergie des électrons est négligeable devant Φ_0 , alors $\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi_0 - E)} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Ceci signifie que lorsque la barrière d augmente de 1 \AA , le coefficient de transmission décroît d'un facteur e^{-2} (par approximation de la fonction $\sinh^2(\alpha d)$). De ce fait, pour des largeurs d de quelques angströms, le coefficient $\Gamma(E)$ peut être simplifié ainsi :

$$\Gamma(E) \simeq \frac{16E(\Phi_0 - E)}{\Phi_0^2} \exp(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi_0 - E)}) \tag{1.7}$$

Cette expression du coefficient de transmission des électrons sert à calculer l'expression du courant tunnel. G. Binnig et H. Rohrer ont démontré expérimentalement cette dépendance exponentielle de $\Gamma(E)$ qui se retrouve dans la mesure du courant tunnel, en fonction de la largeur de la barrière de vide en 1982 [6].

1.2.3 Le courant tunnel à travers une barrière de vide

La figure 1.2 montre le schéma d'une barrière tunnel entre deux électrodes, A connectée à la masse et B polarisée par un potentiel $V < 0$ V. Elles sont séparées par une barrière de vide. Le coefficient de transmission Γ dépend donc de cette polarisation et devient alors $\Gamma(E, eV)$. Les deux électrodes A et B ont des travaux de sortie Φ_A et Φ_B respectivement et leurs densités d'états électroniques respectives sont ρ_A et ρ_B . E_{FA} et $E_{FB} = E_{FA} + e|V|$ sont les énergies des niveaux de Fermi des deux électrodes. Dans les calculs suivants, on considère $eV < 0$ et $E_{FA} = 0$.

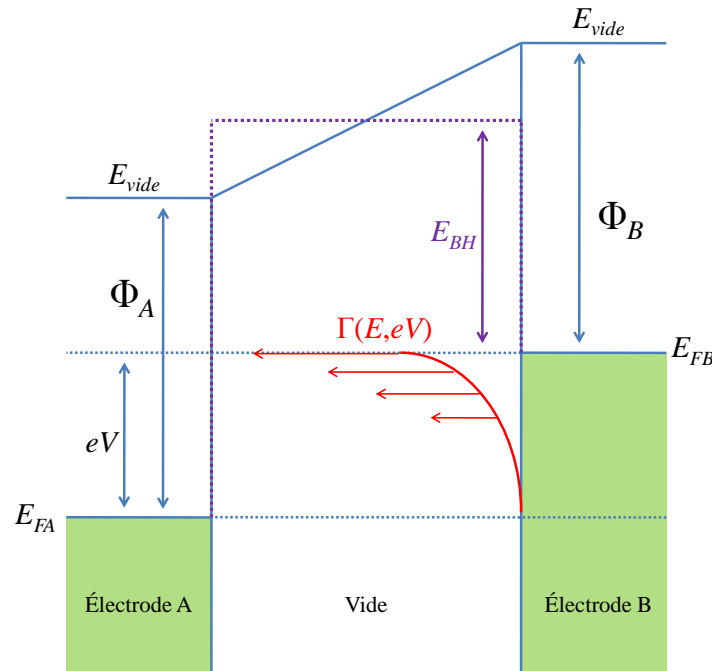


FIGURE 1.2 – Schéma d'une jonction tunnel. Si elle n'est pas polarisée, la hauteur de barrière vue par les électrons peut être approximée par une barrière rectangulaire de hauteur $\Phi = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{2}$, qui représente la valeur moyenne du travail de sortie des deux électrodes. Quand on applique une polarisation $V < 0$ V sur l'électrode B alors que A est à la masse, la barrière devient trapézoïdale. Si eV est petit devant Φ , la barrière vue par les électrons peut être considérée comme étant rectangulaire de hauteur $E_{BH} = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{2} - \frac{eV}{2}$ (courbe en pointillés violette).

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

Afin de simplifier le calcul du courant tunnel, plusieurs approximations peuvent être effectuées.

1 La température assumée est de 0 K. En réalité, en fonction de la température, les densités d'états électroniques ρ_A et ρ_B sont modifiées selon la distribution de Fermi :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \quad (1.8)$$

où E_f est le niveau de Fermi, k_B la constante de Boltzman et T la température. Si $T = 0$ K, cette fonction est une "fonction marche", simplifiant les calculs.

2 La polarisation entre les deux électrodes triangularise la barrière. Toutefois, étant donné que la polarisation est petite devant la hauteur de barrière, cette dernière peut être approximée à une barrière rectangulaire (Fig. 1.2) avec la caractéristique suivante :

$$E_{BH} = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{2} - \frac{eV}{2} \quad (1.9)$$

L'équation (1.6) de $\Gamma(E)$ reste ainsi valide pour le calcul du courant si l'on considère une hauteur de barrière E_{BH} .

3 Dans le cadre de la microscopie à effet tunnel, la distance d entre les deux électrodes est de l'ordre de quelques angströms. Ainsi, dans cette configuration, il a été démontré que l'équation (1.6) devenait l'équation (1.7). En prenant en compte l'approximation 2 (c.f. Eq. (1.9)), le coefficient de transmission $\Gamma(E)$ d'un électron allant de l'électrode B à l'électrode A devient :

$$\Gamma(E, eV) \approx \frac{16(E - eV) [E_{BH} - (E - eV)]}{E_{BH}^2} \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E_{BH} - (E - eV)]}\right) \quad (1.10)$$

Pour calculer le courant tunnel lorsqu'un potentiel V est appliqué à la jonction, il faut intégrer le coefficient de transmission $\Gamma(E, eV)$ des électrons traversant la barrière sur tous les états électroniques disponibles de l'électrode A entre les énergies E_{FA} et $E_{FB} = E_{FA} + e|V|$. A $T = 0$ K :

$$I = \int_0^{eV} \Gamma(E, eV) \rho_B(E - eV) \rho_A(E) dE \quad (1.11)$$

1.3 : Le Microscope à Effet Tunnel

En injectant l'équation (1.10) dans celle du courant tunnel (Eq. (1.11)) on obtient :

$$I \approx \int_0^{eV} \frac{16(E - eV) [E_{BH} - (E - eV)]}{E_{BH}^2} \times \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E_{BH} - (E - eV)]}\right) \rho_B(E - eV) \rho_A(E) dE \quad (1.12)$$

En assumant une polarisation faible devant la hauteur moyenne de la barrière, on obtient :

$$I \approx 16 \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{BH}}\right) \int_0^{eV} \frac{E - eV}{E_{BH}} \rho_B(E - eV) \rho_A(E) dE \quad (1.13)$$

Leo Esaki fut le premier à utiliser expérimentalement le courant tunnel lorsqu'il créa la première diode tunnel en 1958 [7], ses travaux ayant été récompensés par le prix Nobel en 1973. Dans la micro-électronique actuelle, l'effet tunnel est très souvent perçu comme étant un courant de fuite à l'intérieur des composants, dégradant ainsi leurs performances et limitant leur miniaturisation.

Néanmoins, il a ouvert le champ à une nouvelle instrumentation. En 1982, G. Binnig et H. Rohrer ont créé le premier Microscope à Effet Tunnel, communément appelé STM [8, 9], microscope capable d'atteindre la résolution atomique.

1.3 Le Microscope à Effet Tunnel

Le principe du Microscope à Effet Tunnel est basé, comme son nom l'indique, sur l'effet tunnel décrit précédemment entre deux électrodes métalliques ou semi-conductrices. Une pointe très fine sert de sonde au microscope. Elle constitue l'une des deux électrodes du système, tandis que l'autre est une surface atomiquement plate, dont la topographie est sondée par la pointe. Une telle jonction tunnel est représentée par la figure 1.3.

La première partie de cette section montre quelle résolution spatiale il est possible d'atteindre en fonction des paramètres de la jonction tunnel, la seconde décrit le principe de fonctionnement d'un tel microscope.

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

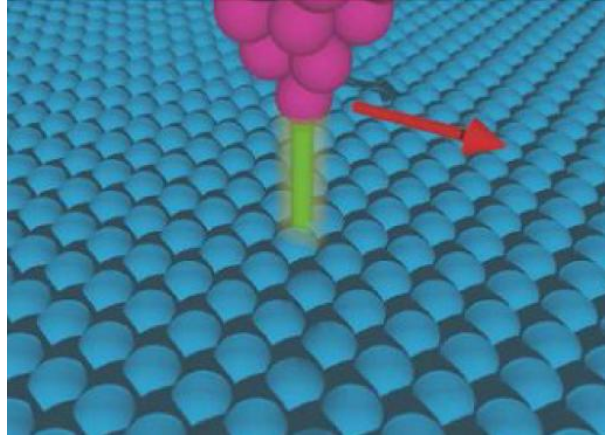


FIGURE 1.3 – Représentation schématique d'une jonction tunnel entre une pointe et une surface.

1.3.1 La résolution spatiale

Le calcul exact du courant tunnel est assez complexe pour des modèles réalistes de surface et de pointe. J. Tersoff et N. D. Lang font partie des premiers à avoir décrit analytiquement le courant tunnel [10, 11, 12, 13] (je conseille au lecteur le chapitre 1 de "Scanning Tunneling Microscopy" de J. A. Stroscio et J. Kaiser [14] pour plus d'informations). L'équation (1.11) permet d'obtenir le courant tunnel en fonction du coefficient de transmission $\Gamma(E)$ et de la densité d'états électroniques de la pointe et de la surface. Il correspond au couplage des différentes orbitales électroniques des deux électrodes interagissant pendant l'effet tunnel. Pour une distance typique entre la pointe et la surface (de 4 à 8 Å [12, 15, 16, 17]), le calcul du courant tunnel peut être traité en se basant sur l'approche hamiltonienne du phénomène. En utilisant une théorie de perturbation au premier ordre [14], la probabilité $P_{\mu\nu}$ pour qu'un électron passe d'un état ψ_μ d'une électrode à l'état ψ_ν de l'autre électrode est donnée par [18] :

$$P_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.14)$$

avec $M_{\mu\nu}$ l'élément de la matrice tunnel entre les orbitales électroniques ψ_μ et ψ_ν des deux électrodes et E_μ (E_ν) l'énergie de ψ_μ (ψ_ν). Le courant a alors l'expression suivante :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_f) \delta(E_\nu - E_f) \quad (1.15)$$

V étant le potentiel appliqué et e la charge de l'électron. La difficulté de ce calcul vient de l'élément de la matrice tunnel $M_{\mu\nu}$. En 1961, J. Bardeen [19]

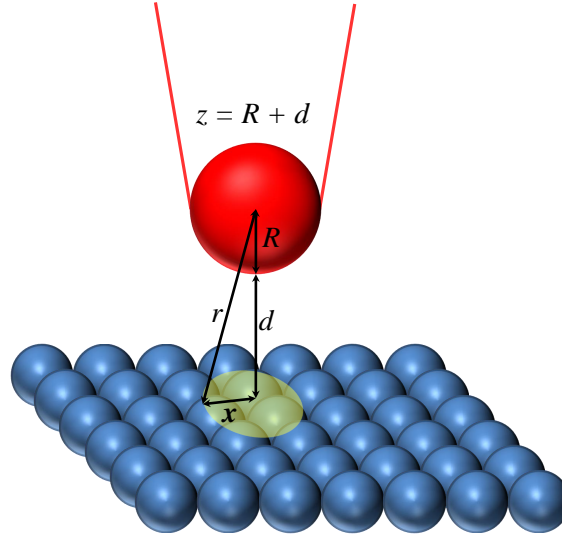


FIGURE 1.4 – Résolution latérale d'une pointe de STM.

montra que, sous certaines approximations, il peut être exprimé comme :

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) dS \quad (1.16)$$

Étant donnée la variation exponentielle du courant en fonction de l'épaisseur de la barrière (Eq. (1.13)), en admettant une pointe parfaite (dont l'apex est constitué d'un unique atome), on peut considérer que seul le dernier atome de la pointe contribue au courant tunnel. Si l'on suppose que cet atome a une fonction d'onde de type s , la répartition de la probabilité de présence de l'électron est de la forme :

$$|\psi|^2 = \frac{e^{-2\alpha r}}{r^2} \quad (1.17)$$

Dans le cadre de notre système pointe-surface schématisé par la figure 1.4, $r = \sqrt{x^2 + z^2}$.

Comme $z \gg x$, r peut être approximé par :

$$r \approx z + \frac{x^2}{2z} \quad (1.18)$$

Donc :

$$|\psi|^2 \approx \frac{e^{-2\alpha z}}{z^2} e^{-\alpha \frac{x^2}{z}} \quad (1.19)$$

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

Cette fonction (1.18) est une gaussienne en x , dont la largeur à mi-hauteur en fonction de z est donnée par :

$$\Delta x \approx \sqrt{\frac{2z}{\alpha}} \quad (1.20)$$

La hauteur z de la pointe est :

$$z = R + d \quad (1.21)$$

R étant le rayon de courbure de la pointe et d la distance pointe-surface (Fig. 1.4). Pour une pointe de tungstène, nous savons déjà que $\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \Phi_0 \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Suivant les travaux de J. Tersoff et D. R. Hamann [10, 11], la hauteur z de la pointe peut être considérée égale à son rayon de courbure R (quelques nanomètres), grand devant une distance pointe-surface d typique (quelques angströms). La résolution latérale de la pointe devient :

$$\Delta x \approx 1.4\sqrt{R} \quad (1.22)$$

Considérant l'équation (1.22) et une pointe de rayon de courbure $R = 100 \text{ \AA}$, on obtient une résolution Δx de 14 \AA , ce qui ne permet pas l'obtention d'une résolution atomique. En réalité, une résolution atomique en STM est due au fait que le courant tunnel est induit par la présence d'une protusion de taille comparable à l'atome à l'apex de la pointe. Dans ce cas présent, si l'on considère que $d = 5 \text{ \AA}$, et $R = 5 \text{ \AA}$, on obtient une résolution spatiale $\Delta x \approx 4.4 \text{ \AA}$.

Certaines images de topographie obtenues possèdent une résolution supérieure, comme le montre la figure 1.5 dont les images (a) et (b) sont extraites de la référence [20]. Y. L. Wang *et al.* attribuent l'observation de 6 atomes supplémentaires dans la maille d'une surface de $Si(111) - 7 \times 7$ (Fig. 1.5(b), losange blanc), comparé à la topographie couramment obtenue (Fig. 1.5(a)), à la forme très fine de la pointe de tungstène (rayon de courbure de l'apex très faible) avec une polarisation adéquate entre la pointe et l'échantillon. Néanmoins, une telle résolution reste très difficile à obtenir avec ce type de pointe.

Des calculs plus approfondis [21, 22, 23, 24, 25, 26] ont été menés sur la contribution des orbitales p ou d . En utilisant une pointe de chrome, A. Li Bassi *et al.* [27] ont montré qu'il était possible d'obtenir une résolution équivalente (Fig. 1.5 (c) et (d)) à celle de Y. L. Wang *et al.* [20] (Fig. 1.5 (a) et (b)) de manière plus reproductible, bien que concernant la forme de l'apex, ces pointes sont de moins bonne qualité que celles en tungstène. Les

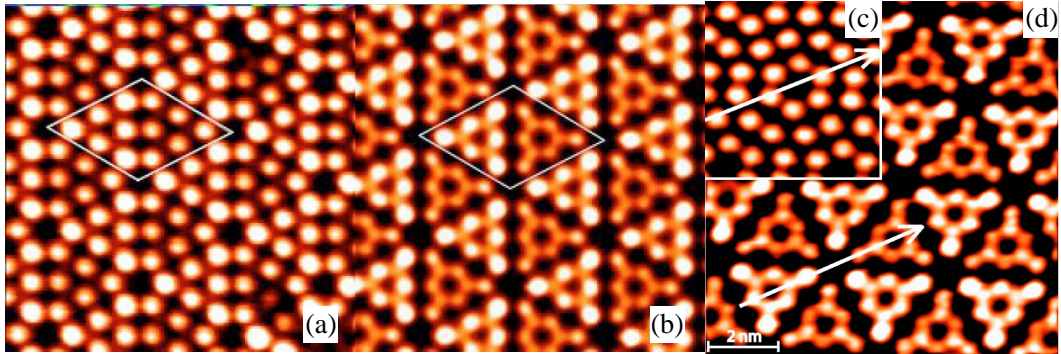


FIGURE 1.5 – Images STM à la résolution atomique de la surface $Si(111) - 7 \times 7$ avec une pointe de tungstène obtenues pour des conditions : (a) $V = -0.57$ V et $I = 0.3$ nA et (b) $V = -1.5$ V et $I = 0.41$ nA. Images de la même surface avec une pointe de chrome (c) $V = 1$ V et $I = 0.5$ nA et (d) $V = -1.5$ V et $I = 2.2$ nA. Images (a) et (b) extraites de la référence [20] et (c) et (d) de la référence [27].

auteurs expliquent ce phénomène par la structure électronique du chrome avec la contribution des orbitales d au courant tunnel.

1.3.2 Un Microscope Électronique à résolution atomique

Récapitulons les informations vues dans les paragraphes précédents.

1 La variation exponentielle du coefficient de transmission $\Gamma(E)$ en fonction de la largeur de la barrière tunnel d (c.f. Eq. (1.7)) se retrouve dans l'expression du courant tunnel (c.f. Eq. (1.13)). Cette dépendance du courant fournit une précision suffisante pour qu'il puisse être utilisé comme signal de contre-réaction pour détecter des variations de la distance d entre deux électrodes à l'échelle atomique.

2 D'après la section précédente, le faisceau d'électrons du courant tunnel entre une pointe et une électrode intervient sur une surface suffisamment faible pour pouvoir distinguer deux atomes voisins, une pointe peut donc nous servir de sonde pour observer la matière à l'échelle de l'atome.

En 1986, G. Binnig et D. P. E. Smith ([28] et références associées) font état de scanners faits de céramiques piézoélectriques ayant des sensibilités de l'ordre de 5 nm.V^{-1} , offrant donc la possibilité de mouvoir la pointe avec des résolutions inférieures au nanomètre dans les trois dimensions de l'espace. La figure 1.6 représente schématiquement un scanner de STM avec en encart la représentation d'une pointe en régime tunnel au dessus d'une surface, une molécule de fullerène (C_{60}) est également modélisée.

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

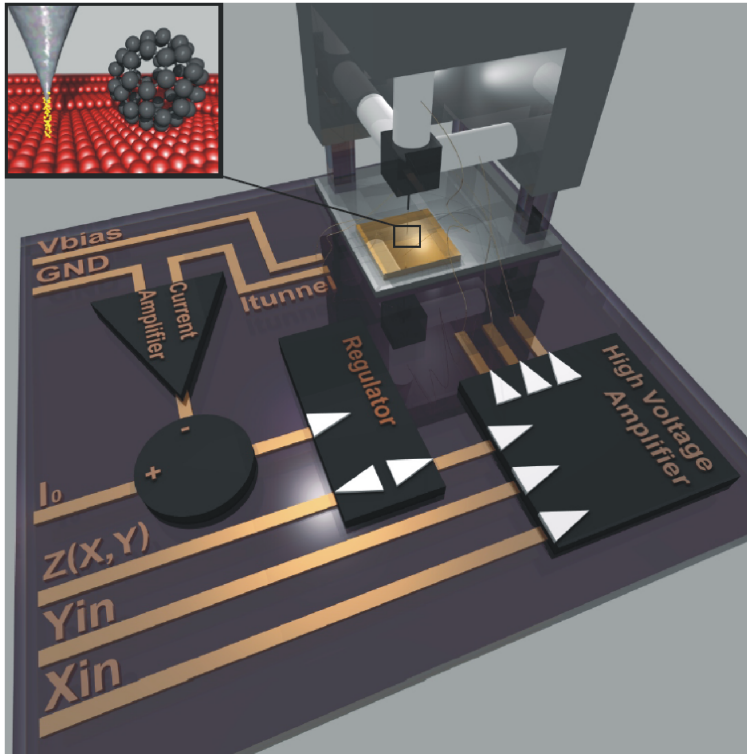


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la tête d'un STM. En encart en haut à gauche, schéma d'une pointe en régime tunnel haut dessus d'une surface atomiquement plate à côté d'une molécule de fullerène (C_{60}).

En haut à droite de l'image (Fig. 1.6), la pointe est montée sur un trièdre de céramiques piézoélectriques représentées par les trois cylindres blancs, respectivement X , Y et Z , situé au-dessus de l'échantillon à analyser. La polarisation de la pointe se fait par l'entrée V_{bias} et l'échantillon est à la masse par l'entrée GND. Le courant tunnel détecté entre la pointe et l'échantillon est directement amplifié par un amplificateur de courant. Ce signal est ensuite comparé à une référence I_0 . Le signal d'erreur $I - I_0$ sert de consigne à un régulateur (contre-réaction en Z) pour garder le courant tunnel constant. Ce dernier possède deux sorties. La première régule la distance d entre la pointe et l'échantillon par la tension appliquée à la céramique piézoélectrique Z (modifiant son élongation) en fonction du signal d'erreur $I - I_0$. La seconde, $Z(X, Y)$, nous donne l'information sur la topographie de la surface (déplacement du moteur Z en fonction de son balayage en (X, Y)). Les mouvements des deux autres moteurs X et Y sont pilotés par les deux entrées X_{in} et Y_{in} . Ce système permet de faire balayer la surface de l'échantillon par la pointe grâce à ces deux entrées tout en enregistrant sa topographie (donnée par $Z(X, Y)$).

1.4 Vers les évolutions de la technique

Depuis sa création, le STM a ouvert la voie à de nombreux types d'expérience allant au-delà de la mesure topographique. Les énumérer dans le détail ne serait pas d'un grand intérêt, mais pour la suite de ce manuscrit, il est important d'avoir une vue d'ensemble sur les possibilités étendues de cet outil, afin de montrer également ses limites et les informations qui seraient alors accessibles en modifiant le système.

1.4.1 La Spectroscopie à Effet Tunnel (STS)

L'équation (1.13) montre que le courant tunnel I dépend du potentiel V et de la distance pointe-surface d . En spectroscopie, la pointe ne balaye pas la surface. On la positionne au-dessus d'un point et on mesure l'évolution de l'un des trois paramètres I , d ou V pendant que l'on en fait varier un autre et que le troisième est gardé constant. Six types de mesure sont donc accessibles $I(Z)$, $I(V)$, $Z(V)$, $Z(I)$, $V(Z)$, $V(I)$. Toutes ne donnent pas de réelles informations.

1.4.1.1 Distance en fonction du potentiel $Z(V)$

Dans ce mode, comme pour la topographie, le mouvement de la pointe Z est régulé par contre-réaction pour garder le courant I constant. En un point fixe, on effectue une rampe du potentiel V . Le régulateur agit pour garder I constant et on mesure la variation de la distance pointe-surface d .

La variation de I dans l'équation (1.13) est principalement induite par le terme en exponentielle. En considérant un travail de sortie Φ_0 identique pour la pointe et l'échantillon et une faible polarisation entre les deux électrodes, I s'exprime ainsi :

$$I \propto \exp\left(-2d\alpha\sqrt{1 - \frac{eV}{2\phi_0}}\right) \quad (1.23)$$

Lors de la réalisation de spectres $Z(V)$, la pointe s'éloigne de la surface lorsque V augmente pour maintenir I constant. Ceci implique que le terme dans l'exponentielle de l'équation (1.23) doit rester constant :

$$2d\alpha\sqrt{1 - \frac{eV}{2\phi_0}} = d_0 \quad (1.24)$$

avec d_0 une constante. Ainsi, en considérant que $eV \ll \Phi_0$, le développement limité au premier ordre de l'équation (1.24), nous permet d'obtenir la

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

variation de la distance pointe-surface d en fonction de V par l'expression :

$$d(V) = \frac{d_0}{2\alpha} \left(1 + \frac{|V|}{4\Phi_0} \right) \quad (1.25)$$

Grâce à cette équation (1.25), on peut donc déduire la valeur de Φ_0 à partir des mesures $Z(V)$.

Pour des valeurs de eV comparables ou supérieures à Φ_0 , la barrière est triangularisée (Fig. 1.2). Des états électroniques discrets se forment dans le puits triangularisé au-dessus de la barrière. Les états électroniques de la pointe entrent en résonance avec ces niveaux d'énergie situés au dessus de la barrière, ce qui donne lieu à une émission de champ et à l'observation de paliers sur les spectres $Z(V)$.

Cette mesure est souvent utilisée pour mesurer les hauteurs de barrière tunnel. G. Binnig et H. Rohrer sont les premiers à avoir mesuré la présence de ces états localisés dans la barrière [5].

1.4.1.2 Courant en fonction du potentiel $I(V)$

Ce mode de spectroscopie est le plus utilisé. En gardant d la distance pointe-surface constante par ouverture de la boucle de contre-réaction, on applique au système une rampe de potentiel V et on mesure la réponse du courant tunnel I . Les premières études spectroscopiques utilisant ce mode ont été menées par R. M. Feenstra, W. A. Thompson et A. P. Fein en 1986 [29].

Comme vu précédemment, la pointe métallique idéale est modélisée par un atome, avec une orbitale de type s . La densité d'états électroniques ρ_{tip} d'une telle pointe peut être considérée comme constante et ne plus dépendre de l'énergie E ni du potentiel V . Dans ces conditions, A. Selloni *et al.* [30] suggéraient que l'équation du courant tunnel (Eq. (1.11)) peut être qualitativement approximée par :

$$I \propto \rho_{tip} \int_0^{eV} \Gamma(E, eV) \rho_{sample}(E) dE \quad (1.26)$$

De ce fait, la dérivée du courant est donnée par :

$$\frac{\partial I}{\partial V} \propto e \rho_{tip} \rho_{sample}(eV) \Gamma(eV, eV) + e \rho_{tip} \int_0^{eV} \frac{\partial}{\partial eV} [\Gamma(E, eV)] \rho_{sample}(E) dE \quad (1.27)$$

La dérivée du courant par cette expression (1.27) ne permet pas de remonter à la densité d'états électroniques de l'échantillon $\rho_{sample}(eV)$. En effet le

coefficient de transmission $\Gamma(E, eV)$ a une dépendance exponentielle en fonction de V . R. M. Feenstra *et al.* [31] ont montré que la dérivée du courant $\partial I/\partial V$ normalisée par le rapport I/V permet de s'affranchir de cette dépendance :

$$\frac{\frac{\partial I}{\partial V}}{\frac{I}{V}} \propto \frac{\rho_{sample}(eV) + \int_0^{eV} \frac{\partial}{\partial eV} [\Gamma(E, eV)] \frac{\rho_{sample}(E)}{\Gamma(eV, eV)} dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \frac{\Gamma(E, eV)}{\Gamma(eV, eV)} \rho_{sample}(E) dE} \quad (1.28)$$

Le second terme du numérateur ne varie que très peu avec la tension. Quant au dénominateur, il modifie l'intensité du signal de manière monotone par rapport à V . Après simplification on obtient :

$$\frac{\frac{\partial I}{\partial V}}{\frac{I}{V}} \propto \rho_{sample}(eV) \quad (1.29)$$

Cette équation nous montre que ce type de mesure nous donne un accès direct aux informations sur la densité d'états électroniques locale ρ_{sample} en fonction de l'énergie de la pointe eV , indépendamment de la distance pointe-surface d . Pour récupérer le signal $\frac{\partial I}{\partial V}$, le potentiel V est modulé par un signal de fréquence située dans une gamme généralement supérieure à la bande passante de la boucle de contre-réaction afin que cette dernière ne soit pas sensible à cette modulation. Le courant est ensuite injecté à l'entrée d'une détection synchrone, pour obtenir à la sortie le signal $\frac{\partial I}{\partial V}(V)$.

La Spectroscopie et la Microscopie à Effet Tunnel conjuguées permettent ainsi de pouvoir mesurer la densité d'états électroniques locale des matériaux et la distribution électronique des différents états. La visualisation dans l'espace réelle des états électroniques de la matière permet ainsi de mieux comprendre la signification des images STM qui en dépendent [14, 29, 32, 33, 34, 35]. Les propriétés de surface [34, 36, 37, 38, 39], le dopage [39, 40, 41], les dépôts sur des surfaces [42], influencent la structure de bande des matériaux. Ceci a un impact direct sur le comportement des électrons et ces informations sont indispensables pour le développement de nouvelles "briques de base" de l'électronique.

1.4.2 Extension des domaines d'application

1.4.2.1 L'étude des nano-objets

En réduisant la taille des systèmes, les propriétés des objets deviennent différentes de celles des matériaux massifs dont ils sont faits. En effet le ratio surface/volume augmente et ces changements sont dus au fait que l'organisation cristalline des atomes sur une surface diffère de celle du volume. Autrement dit, les propriétés de ces structures tendent à dépendre de leur organisation atomique de surface et non de celle de leur volume.

Le STM est un outil de choix pour la caractérisation des nanostructures. L'observation des échantillons se fait uniquement en surface et donc à cette échelle, il permet à la fois d'en apprendre plus sur leurs propriétés structurales et électroniques. A titre d'exemples prometteurs de nanostructure, on peut citer le graphène [43, 44, 45, 46, 47, 48] comme structure bidimensionnelle, les nanofils [49, 50, 51, 52, 53, 54], les nanotubes [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62] et nanorubans [63, 64] de carbone et les nano-bâtonnets [65] pour les structures unidimensionnelles, les boîtes quantiques [66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74] et les fullerènes (C_{60}) [75, 76, 77, 78, 79] comme nanoparticules (zéro-dimensionnelles).

Pour illustrer ces propos, prenons comme exemple les travaux de L. C. Venema *et al.* [60]. La structure atomique hexagonale d'un nanotube de carbone (CNT) peut être décrite par sa chiralité (angle θ) et son diamètre qui en définissent les symétries (voir les références ci-dessus sur les CNT pour plus d'informations). Ces deux paramètres peuvent être résumés par une paire (n,m) d'indices de maille, qui définissent la direction dans laquelle une feuille de graphène est enroulée pour former un nanotube. La figure 1.7 tirée de la référence [59] illustre cette représentation, le vecteur \mathbf{C}_h , perpendiculaire à l'axe du nanotube, représentant ce vecteur d'enroulement.

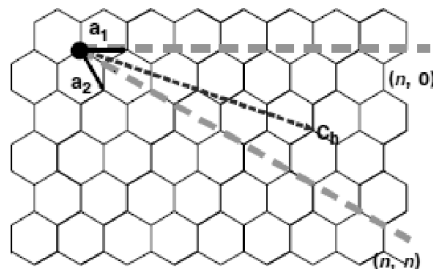


FIGURE 1.7 – Schéma d'une feuille de graphène bidimensionnelle et ses deux vecteurs de maille \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 et le vecteur d'enroulement $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. Les cas limites des tubes zigzag $(n,0)$ et armchair (n,n) sont représentés par les lignes en pointillées. L'angle θ donnant la chiralité est l'angle entre le vecteur \mathbf{a}_1 , indice $(n,0)$ et le vecteur d'enroulement \mathbf{C}_h , indice (n,m) . Image tirée de la référence [59].

1.4 : Vers les évolutions de la technique

Dans la référence [60], les auteurs étudient les propriétés structurales et électroniques des CNT en fonction de leurs paramètres de maille. La figure 1.8(a) montre des images STM à résolution atomique de deux CNT de chiralité différente. En simulant les images STM (Fig. 1.8(b)) de ces objets et en étudiant les spectres normalisés $\frac{dI}{dV}/\frac{I}{V}$ (Fig. 1.8(c)) de CNT de diamètres d relevés expérimentalement, les auteurs montrent le lien direct entre le caractère semi-conducteur et métallique des nanotubes et leurs indices de maille, (13,-1) et (15,3) respectivement (pour le diamètre d donné). Le nanotube 1 est semi-conducteur car il a une densité d'états électroniques ($\frac{dI}{dV}/\frac{I}{V}$, Fig. 1.8(c)) nulle à 0 V (niveau de Fermi), contrairement au nanotube 2 qui est métallique (densité d'états non nulle).

Ce type d'étude contribue à la compréhension des propriétés électroniques des nano-objets. Néanmoins, elles ne fournissent pas d'informations directes sur la manière dont les électrons, une fois transférés dans le CNT, se propagent et quittent celui-ci. Or la connaissance des mécanismes de conduction est aussi importante que la connaissance de la structure électronique d'un CNT pour intégrer ce genre d'objet dans un composant. Un autre exemple est l'étude des boîtes quantiques. La cartographie des densités d'états électroniques (voir références citées plus haut) est une expérience qui a permis de répondre à de nombreuses questions sur l'injection et le comportement des charges à l'intérieur de ces objets, mais savoir comment un électron introduit dans une de ces boîtes s'en échappe est une question qui reste aujourd'hui d'actualité.

Pour réussir à aller plus loin dans la compréhension de ces systèmes,

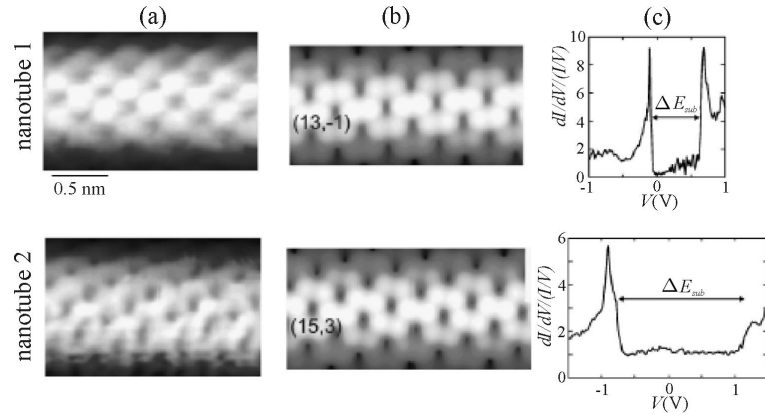


FIGURE 1.8 – Images STM et spectres réalisés par STS pour deux nanotubes différents. La barre d'échelle de 0.5 nm est valable pour les quatre images de (a) et (b). (a) Images STM à résolution atomique des nanotubes 1 et 2. (b) Simulations de ces mêmes images basées sur les indices (n,m) correspondant aux images (a). (c) Spectres normalisés $\frac{dI}{dV}$ de ces deux nanotubes. Le nanotube 1 apparaît être semi-conducteur et nanotube 2 métallique. La séparation des bandes ΔE_{sub} est indiquée pour les deux nanotubes. Figure tirée de la référence [60].

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

il est donc indispensable de pouvoir connecter ces objets et simultanément de mesurer leurs propriétés de transport. Pour cela, il serait avantageux de disposer de plusieurs électrodes pour à la fois injecter, mais aussi récupérer de manière contrôlée les porteurs de charge.

1.4.2.2 Extensions de la Microscopie et de la Spectroscopie à Effet Tunnel

Certains utilisateurs du STM ont voulu tirer profit des performances de cet outil pour étudier d'autres propriétés de la matière. La Microscopie et la Spectroscopie à Effet Tunnel permettent d'analyser les propriétés structurales et les états électroniques de surfaces et de nano-objets, mais le transport électronique à travers une structure, ainsi que d'autres phénomènes physiques et chimiques sont d'une grande importance pour les applications potentielles dans de nouveaux composants. Afin de les caractériser, ceux-ci doivent être contrôlés et mesurés. Pour illustrer d'autres modes de caractérisation dérivés du STM, prenons quelques exemples.

Analyse des propriétés dynamiques des atomes par STM Dans la référence [80], les auteurs expliquent que, fonctionnant à des températures variables, le STM est un outil capable de suivre à l'échelle de l'atome les processus dynamiques sur les surfaces, en imageant leur état initial et leur état final [81, 82, 83]. Certains STM sont dotés d'un scanner capable de chauffer et de refroidir l'échantillon, ce qui permet de contrôler la température de l'expérience. La première difficulté de ce type d'expérience est de pouvoir chauffer l'échantillon afin d'activer le processus étudié sur une échelle de temps comparable au balayage du scanner. La seconde vient de la compétition entre les processus de haute énergie d'activation et les processus, rapides, de basse énergie d'activation qui rendent confuse l'observation des premiers par STM.

En 2002, M. Dürr *et al.* [80] ont réussi à imager la désorption (processus de haute énergie) d'atomes d'hydrogène dans un système $H/Si(001)$, en compétition avec leur diffusion (processus de basse énergie). Pour mener à bien cette expérience, il est non seulement nécessaire d'atteindre des températures très élevées sur l'échantillon, afin d'activer le processus de haute énergie d'activation, mais cela sur une fenêtre de temps très brève. En effet, il faut limiter l'impact des processus de basse énergie d'activation sur le système, tout en étant capable d'imager la surface. Ceci peut être effectué en utilisant un laser pulsé nanoseconde [80], irradiant la surface, une méthode capable d'atteindre des vitesses de chauffage supérieures à 10^{11} K.s^{-1} .

Le courant tunnel comme source d'excitation Nous avons vu précédemment qu'en ajoutant une modulation de fréquence f_{mod} à la polarisation de la barrière tunnel entre la pointe et l'échantillon, il est possible de remonter à la densité d'états électroniques de la matière en acquérant le signal $\frac{dI}{dV}$ par un système de détection synchrone (STS). La portion du signal mesurée pour remonter à la dérivée du courant est le signal porté par la première harmonique du courant tunnel de fréquence f_{mod} . En plus de cela, une autre information peut être acquise lors de ces expériences. Le principe de l'effet tunnel décrit précédemment est l'effet tunnel dit élastique. Les électrons traversent la barrière suivant leur propre énergie. Toutefois, il est possible que ces électrons perdent une partie de leur énergie lors du processus. Ce phénomène est appelé l'effet tunnel inélastique. Cette relaxation des électrons peut engendrer plusieurs phénomènes. Les deux plus connus sont l'émission de phonons et l'émission de photons représentés dans une nanostructure sous excitation électronique sur la figure 1.9. L'énergie perdue par les électrons peut donc induire un état excité du système par ses modes de vibration [84],

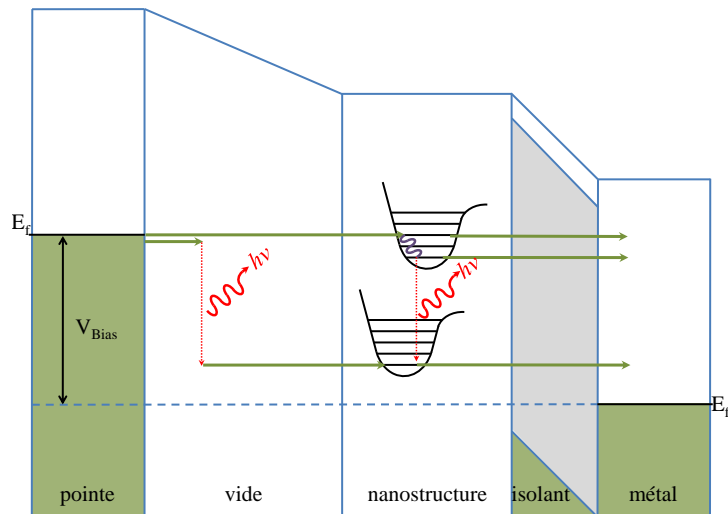


FIGURE 1.9 – Schéma de la double barrière tunnel d'un système pointe/vide/nanostructure/isolant/métal, le vide et l'isolant faisant tous deux office de barrière tunnel. Les flèches vertes représentent le passage des électrons. Plusieurs cas sont représentés. Effet tunnel élastique : l'électron part de la pointe, traverse le vide par effet tunnel, entre dans la nanostructure sur un de ses états électroniques et s'en échappe par effet tunnel à travers la couche d'isolant séparant la nanostructure du substrat métallique. Effet tunnel inélastique à travers la double barrière tunnel : l'électron part de la pointe, traverse le vide par effet tunnel, entre dans la nanostructure sur un de ses états électroniques, perd de son énergie en émettant un(des) phonon(s) (zigzag violet) et/ou un photon (recombinaison radiative, flèche en pointillés et zigzag rouges) et s'échappe de la nanostructure par effet tunnel à travers la couche d'isolant. Dernier cas : l'électron part de la pointe, perd une partie de son énergie dans la barrière tunnel en émettant un photon (effet tunnel inélastique à travers une barrière tunnel simple), entre dans la nanostructure sur un de ses états électroniques et s'en échappe par effet tunnel à travers la couche d'isolant.

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

ou par l'émission de lumière [85, 86].

Pour détecter cet effet tunnel inélastique, une technique similaire à la Spectroscopie à Effet Tunnel existe. Cette fois, la partie du courant tunnel qui nous intéresse correspond à la dérivée seconde du courant tunnel $\frac{d^2I}{dV^2}$, portée par la seconde harmonique du signal de fréquence $2f_{mod}$ [87, 88, 89]. L'étude des modes de vibration de la matière par microscopie à effet tunnel est l'objet d'importantes recherches [84, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95]. Dans le cas d'une émission radiative, une amélioration de l'outil est nécessaire afin de pouvoir collecter la lumière émise par l'échantillon et étudier ses propriétés optiques. Ce moyen de détection permet également de différencier les deux modes de relaxation (émission de phonons et de photons), en faisant le lien entre les énergies des photons collectés et les énergies auxquelles sont détectés les effets tunnels inélastiques.

En 1988, J. K. Gimzewski et J. H. Coombs *et al.* [96, 97] font état du premier STM doté d'une optique capable de collecter la lumière émise par un échantillon sous l'effet du courant tunnel. Une lentille, placée très près de l'échantillon en ultra-vide, collecte la lumière, sous un angle solide le plus grand possible et oriente le signal lumineux vers le système de détection (Fig. 1.10). La lumière ainsi collectée peut être analysée suivant plusieurs configurations expérimentales :

- Les photons collectés sont orientés vers un photo-multiplicateur. Le signal lumineux est ainsi amplifié et converti en signal électrique [85, 98, 99, 100, 101]. Ce système est très sensible et permet une détection efficace de l'intensité lumineuse. Néanmoins, il ne permet pas d'avoir une

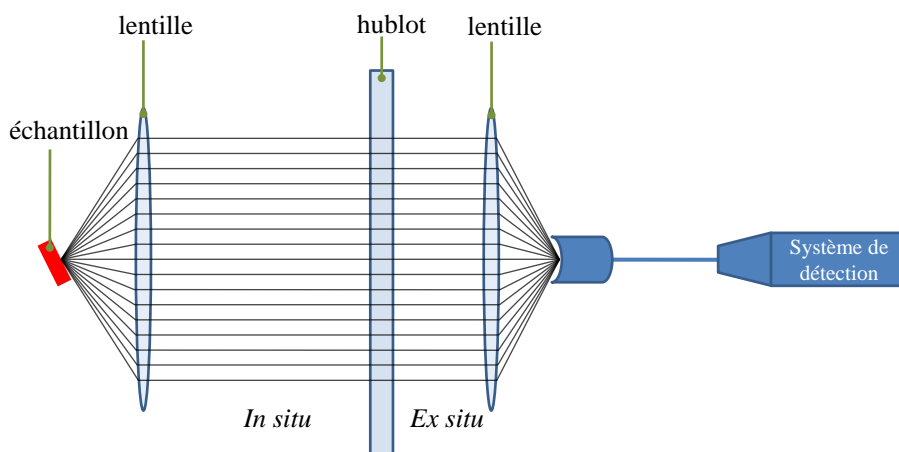


FIGURE 1.10 – Schéma d'un système optique complet. Une lentille collecte *in situ* la lumière émise par l'échantillon et la dirige vers un système de détection *ex situ*.

résolution spectrale du signal.

- Pour obtenir cette résolution, l'une des premières idées fut d'ajouter en série, avant le photo-multiplicateur, un monochromateur permettant de sélectionner la longueur d'onde mesurée [96, 97, 102, 103]. Le monochromateur balaye ensuite le spectre désiré, nous donnant ainsi l'intensité lumineuse émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde du signal. Le problème de ce système de mesure est qu'il est nécessaire de répéter l'expérience à chaque valeur de longueur d'onde du spectre désiré, rendant les expériences très longues. Pour avoir un spectre, il serait plus avantageux de pouvoir séparer et mesurer simultanément toutes les longueurs d'onde du signal.
- R. Berndt *et al.* en 1991 utilisent dans les références [104] et [105] deux systèmes en parallèle. Un photomultiplicateur, très sensible, mesurant l'intensité lumineuse émise, et un spectrographe, séparant les longueurs d'ondes, suivi en série d'un analyseur multi-canaux. Ce montage permet à la fois d'avoir une très grande sensibilité sur l'intensité lumineuse émise en parallèle de son étalement spectral. Les progrès en instrumentation ont permis de simplifier ce montage. Une caméra CCD et un spectrographe mis en série récupèrent la lumière collectée par le système optique placé près de l'échantillon [86, 106]. La lumière est diffractée vers la caméra CCD. Chacun de ses pixels collecte donc une longueur d'onde différente, comprise dans la bande spectrale de détection de la caméra. Ce système simple permet en temps réel d'acquérir le spectre de lumière émise en chaque point désiré sur l'échantillon avec une grande sensibilité.

De nombreux groupes de recherche se sont dotés de tels systèmes qui permettent, en enregistrant le signal lumineux simultanément à la topographie, d'avoir une résolution spatiale du taux de recombinaison radiative. Les domaines de recherche sont très vastes ; on peut citer l'étude de surfaces [96, 97, 99, 101, 103, 104, 105, 106, 107], d'hétérostructures [98, 100, 102], et de nano-objets [85, 86].

La figure 1.11 montre un bon exemple de ce type d'expérience. J. G. Keizer *et al.* exposent dans la référence [103] leur système optique de détection de photons, testé sur une surface $Au(110) - (1 \times 3)$. L'échantillon est constitué d'une couche d'environ $1 \mu\text{m}$ d'or déposée sur une surface de verre. Ils ont étudié l'émission de lumière de la surface en fonction de sa topographie et du courant tunnel injecté.

Sur la figure 1.11 tirée de leurs travaux [103], l'image (a) montre la topo-

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

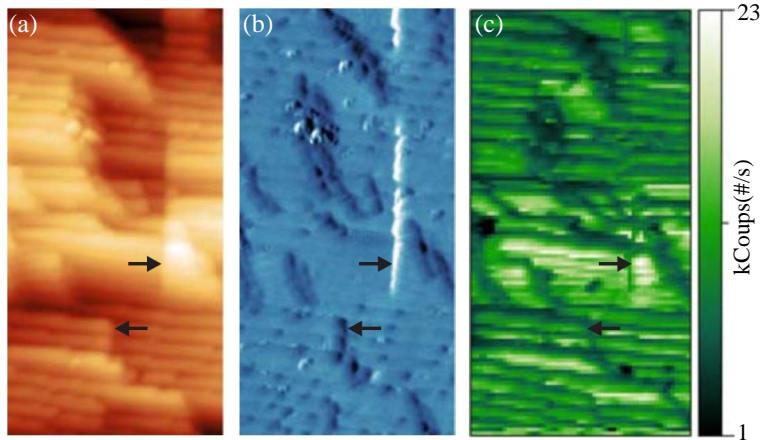


FIGURE 1.11 – (a) Topographie $25 \times 50 \text{ nm}^2$, (b) image du courant et (c) carte des photons d'une surface $\text{Au}(110)$ de reconstruction (1×3) acquises à $V = 3.2 \text{ V}$ et $I = 100 \text{ nA}$. La flèche pointant à gauche indique un bord de marche et la flèche pointant à droite indique une dislocation. Figure tirée de la référence [103].

graphie de la surface $\text{Au}(110)$ où l'on peut voir la reconstruction (1×3) . La flèche pointant à gauche indique un bord de marche et la flèche pointant à droite indique une dislocation, visible sur la topographie (a). Sur l'image du courant tunnel (b), on voit que la dislocation provoque une augmentation du courant et que le bord de marche provoque une diminution. Ces effets sont attribués à la boucle de contre-réaction qui ne régule pas parfaitement la distance pointe-surface. En revanche, sur la carte (c) des photons collectés, on voit que ces deux irrégularités de la surface correspondent à une diminution de l'émission optique. Les auteurs attribuent ces changements d'intensité de la lumière émise par l'échantillon à la distribution spatiale différente des états électroniques responsables de l'effet tunnel inélastique en comparaison aux états responsables de l'effet tunnel élastique.

Étude des propriétés dynamiques des porteurs de charge par STM

L'avancement des technologies actuelles vise la diminution de la taille des composants électroniques. Le fonctionnement de ces composants se retrouve gouverné par les propriétés de la matière à l'échelle atomique, comme la distribution des dopants, ou encore les propriétés de surface et d'interface. En parallèle, l'un des buts de la recherche est d'accroître la vitesse de ces systèmes, jusqu'à l'échelle du gigahertz, même du térahertz. Pour atteindre cet objectif, il y a donc une nécessité de comprendre la dynamique des porteurs à l'échelle nanométrique sur une étroite échelle de temps, une fenêtre allant généralement de valeurs inférieures à la picoseconde à quelques nanosecondes [108, 109].

La figure 1.12(a) schématise le comportement dynamique d'un électron

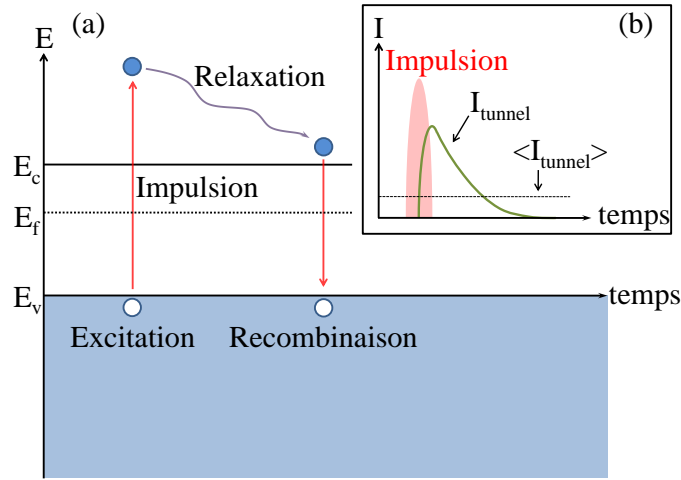


FIGURE 1.12 – (a) Schéma des processus d’excitation par impulsion laser et de relaxation d’une paire électron-trou dans un semi-conducteur et (b) variation induite sur le courant tunnel.

dans un semi-conducteur lorsque celui-ci absorbe un photon (excitation par une impulsion laser par exemple). Ce processus s’effectue sur une échelle de temps de quelques picosecondes, le challenge étant de pouvoir le mesurer avec à la fois une résolution temporelle et spatiale.

Il est possible d’exciter les porteurs de charge de la matière en utilisant des techniques d’excitation optique ultra-courte, à l’aide d’un laser femtoseconde, et de mesurer leur relaxation [110, 111]. Cependant, cela ne permet pas d’avoir une résolution spatiale du phénomène. Le STM est un outil capable d’observer la matière à l’échelle de l’atome et la relaxation des porteurs est un processus qui implique des perturbations sur le courant tunnel. La question est de savoir comment résoudre temporellement ce phénomène avec un tel appareil de mesure. En effet l’électronique d’un appareil de mesure est limitée par sa bande passante. Typiquement, pour un STM, elle est de l’ordre de 100 kHz, limitant la résolution temporelle à la dizaine de microsecondes, ce qui rend impossible la détection des processus dynamiques des porteurs.

Dans le cadre du STM, une excitation optique modifie l’intensité du courant tunnel I_{tunnel} . Les photo-porteurs générés dans le matériau viennent écranter la chute de potentiel qui se trouve en partie sous la surface semi-conductrice. Ceci a pour effet de diminuer la courbure de bande du matériau sous la pointe et donc de diminuer la hauteur de la barrière tunnel effective et d’augmenter la polarisation effective de la jonction tunnel (effet de Photo-Voltage de Surface (PVS)) [108, 109, 112, 113, 114, 115, 116, 117]. Sur le courant tunnel I_{tunnel} , on doit donc observer un pic d’augmentation au moment de l’impulsion lumineuse [116, 117, 118], puis une décroissance

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

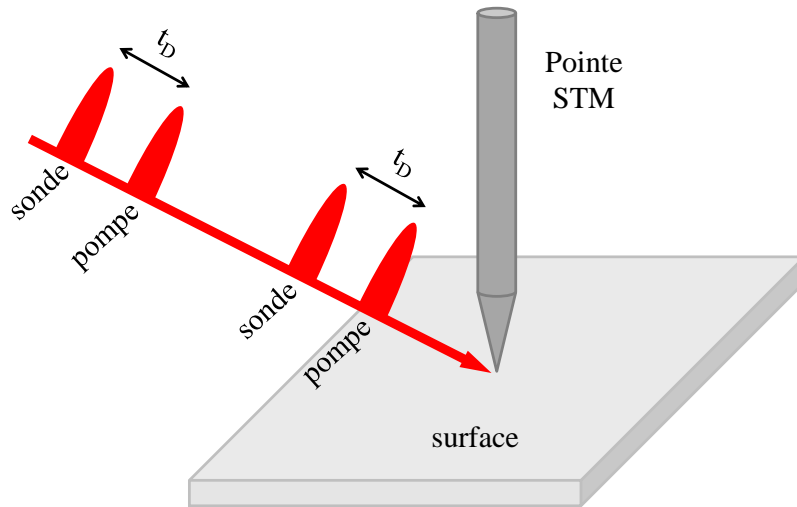


FIGURE 1.13 – Schéma d'un système d'excitation optique de la jonction tunnel par paire d'impulsions "pompe-sonde".

exponentielle due à la relaxation des porteurs, le système revenant à son état initial, comme l'illustre la figure 1.12(b). Néanmoins, la mesure du courant étant beaucoup plus lente que le phénomène de photo-excitation, la valeur du courant tunnel enregistrée est une valeur moyenne ($\langle I_{tunnel} \rangle$).

Plusieurs approches ont été proposées pour retirer l'information physique recherchée à partir de cette quantité [113, 116]. La plus probante nécessite l'utilisation d'un système composé de deux lasers. Chaque laser va irradier la surface avec un train d'impulsions. Ce système est appelé "pompe-sonde", technique introduite par W. Pfeiffer *et al.* [119]. Les deux trains d'impulsions irradient la surface à la même fréquence avec un décalage temporel t_D (Fig. 1.13). Pour deux impulsions séparées de l'intervalle de temps t_D , la première joue le rôle de "pompe" qui excite le système et la seconde le rôle de "sonde" pour mesurer la relaxation de l'état excité.

Comme le montre le schéma de la figure 1.14(a), lorsqu'une paire d'impulsions "pompe-sonde" séparées par un intervalle de temps t_D arrive sur l'échantillon, il y a tout d'abord une multiplication de la densité n des photo-porteurs due à l'impulsion "pompe". Cette augmentation de n implique une variation du courant tunnel ΔI_{tunnel} (Fig. 1.14(a), courbe verte) due aux phénomènes décrits précédemment. Ensuite, la quantité n décroît, traduisant la relaxation des porteurs.

Après l'intervalle de temps t_D , l'impulsion "sonde" illumine l'échantillon. Si t_D est suffisamment grand (Fig. 1.14(a)(i)), l'impulsion "sonde" illumine l'échantillon après la relaxation des porteurs. La variation courant tunnel (ΔI_{tunnel} , courbe bleue) est donc identique à celle générée par l'impulsion

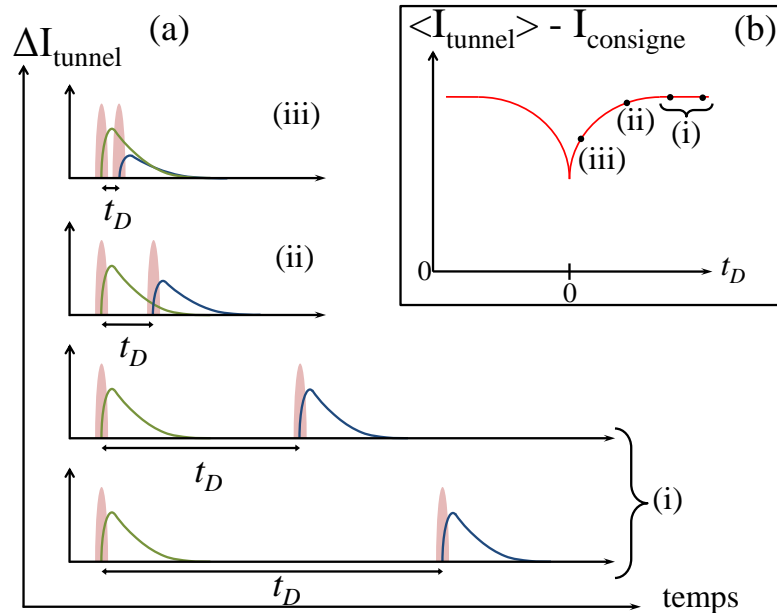


FIGURE 1.14 – (a) Relation entre le courant tunnel induit par une paire d'impulsions "pompe-sonde" et le délai t_D entre les deux impulsions. (b) Variation du courant tunnel moyen $\langle I_{\text{tunnel}} \rangle$ en fonction de la constante de temps t_D , où les temps de délai (i), (ii) et (iii) correspondent à ceux en (i), (ii) et (iii) de (a).

"pompe" et ne modifie pas le courant tunnel moyen $\langle I_{\text{tunnel}} \rangle$. En revanche, si t_D est suffisamment court (Fig. 1.14(a) (ii) et (iii)), la seconde impulsion illumine l'échantillon alors que les porteurs sont déjà dans des états excités générés par la première impulsion. De ce fait, la variation du courant tunnel ΔI_{tunnel} est différente entre les deux impulsions, plus faible plus le délai t_D décroît. Cette variation ΔI_{tunnel} en fonction de t_D peut être mesurée sur la valeur moyenne du courant tunnel $\langle I_{\text{tunnel}} \rangle$, à condition que la modification de $\langle I_{\text{tunnel}} \rangle$ induite par un seul des deux trains d'impulsions soit mesurable. La figure 1.14(b) représente le courant tunnel moyen $\langle I_{\text{tunnel}} \rangle$ en fonction du délai t_D . La limitation temporelle de la résolution vient donc maintenant de la largeur des impulsions, l'utilisation d'un laser femtoseconde permet donc d'aller sonder la relaxation propre des porteurs.

Cette technique est très complexe. Son succès repose sur la maîtrise de nombreux phénomènes, tous n'étant pas cités ici (je conseille au lecteur la référence [116] pour obtenir une vision globale des différents processus entrant en jeu lors d'une telle mesure). Des résultats convaincants ont été récemment obtenus. Par exemple Y. Terada *et al.* [120] ont analysé la recombinaison de porteurs excités dans une structure faite de nanoparticules de cobalt/*GaAs* possédant des états électroniques dans la bande interdite. Leurs résultats sont présentés sur la figure 1.15. L'image (a) montre la topographie de la surface

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

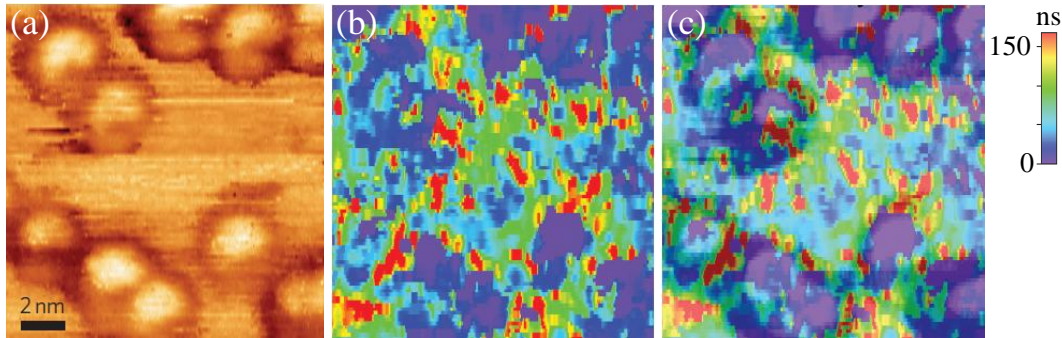


FIGURE 1.15 – (a) Image STM et (b) cartographie bidimensionnelle du signal résolu en temps pour un système nanoparticules de *Co/GaAs*. (c) Superposition de (a) et de (b). Images tirées de la référence [120].

avec la présence des nanoparticules et (b) est une carte donnant les temps de relaxation des porteurs mesurés par cette technique. (c) est la superposition de ces deux images qui montre une corrélation directe entre le temps de relaxation mesuré des porteurs et la présence de nanoparticules.

L'un des facteurs importants limitant encore la résolution provient de l'échauffement de la pointe sous l'effet de l'illumination du laser, ce qui a pour conséquence l'ajout d'une modulation du courant tunnel supérieure de plusieurs ordres de grandeur au courant des porteurs photo-excités. En 2011, A. Dolocan *et al.* [121] ont réussi à réduire ce processus en supprimant les phénomènes d'interférences optiques entre les deux impulsions. Pour cela, ils ont utilisé un système de lasers pulsés "pompe-sonde" à deux longueurs d'onde différentes, avec un t_D modulé [109, 116, 120, 122]. Cette instrumentation leur a permis d'avoir une résolution temporelle bien en dessous de la picoseconde.

"De plus en plus petit" est un concept clé dans la progression des nanotechnologies. Le STM a largement montré son utilité dans ce domaine, donnant accès à l'échelle atomique. Néanmoins, si le terme "Nanotechnologie" désigne l'échelle de l'atome, il traduit aussi le fait que ce sont les composants qui doivent atteindre des tailles nanométriques. Pour arriver à innover dans la création des nanotechnologies, il faut aussi progresser dans le domaine des nano-sciences. Cette section donne trois exemples de ces recherches ; l'étude de la désorption d'atome sur des surfaces, l'émission de lumière par injection de porteurs excités et l'étude des comportements dynamiques des porteurs de charge. Le STM a permis d'étudier tous ces phénomènes à l'échelle nanométrique. Cependant, les outils utilisés pour réaliser ces expériences ne sont pas des STM classiques. Les études sur les propriétés dynamiques des atomes ainsi que sur les propriétés optiques et dynamiques des porteurs de charge ont été rendues possibles grâce à l'ajout d'extensions à l'appareil.

1.5 Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

1.5.1 Introduction

Les nano-objets sont les briques de base des nanotechnologies. Leurs propriétés structurales et électroniques (section 1.4.2.1) sont accessibles par STM. Mais leur intégration dans des systèmes complexes passe par leur connexion pour étudier les phénomènes de conduction à l'intérieur de l'objet. L'image de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de la figure 1.16 montre la réalisation d'un composant créé dans le but de caractériser le transport électrique d'un nanofil. La conception de ce type de composant nécessite une succession de procédés technologiques coûteux, demandant beaucoup de temps et de ressources avec un risque non-négligeable d'altérer la surface des objets. De plus, les électrodes déposées sont des contacts fixes, souvent en nombre réduit. Disposer d'un système capable d'effectuer les mêmes expériences avec une précision suffisante, en positionnant de manière arbitraire les contacts serait d'un intérêt indéniable pour améliorer notre compréhension du transport électrique dans les nanostructures.

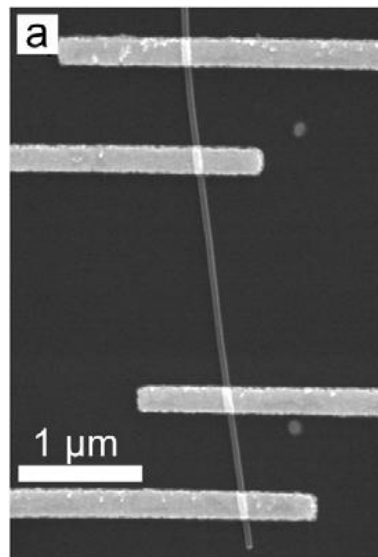


FIGURE 1.16 – Image obtenue par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) d'un nanofil d'*InAs* connecté par quatre électrodes pour effectuer des mesures électriques. Image tirée de la référence [123].

1.5.2 Utilisation de pointes multiples

Comme le font remarquer C. L. Petersen *et al.* [124], les matériaux cristallins ont une reconstruction atomique de surface particulière, différente du

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

volume, ce qui donne aux matériaux une structure de bande bidimensionnelle de surface. Ces états électroniques particuliers peuvent être étudiés par différentes techniques de spectroscopie (comme la STS), mais la caractérisation directe du transport des charges à la surface est un problème qui nécessite l'utilisation de plusieurs électrodes. La figure 1.17 illustre la difficulté de ce problème.

A l'échelle macroscopique (Fig. 1.17(a)) le passage du courant à travers un matériau semi-conducteur lors d'une mesure de transport quatre-pointes s'effectue par plusieurs canaux [126] :

1. Par les états de surfaces, associés à la reconstruction atomique particulière des surfaces,
2. Par une zone de charge d'espace induite par la courbure de bande du matériau située juste sous la surface,
3. Par les états du volume, propres au matériau cristallin, indépendants de sa surface.

Lorsque l'on descend à une échelle micrométrique voir sub-micrométrique (Fig. 1.17(b)), le passage du courant ne s'effectue que par les deux premiers canaux, le transport a donc des propriétés différentes. Les techniques de mesures quatre-pointes doivent donc être adaptées à cette échelle pour en mesurer les propriétés. Le développement de sondes-micropointes par différents groupes a permis ce type d'étude. La figure 1.18 montre les systèmes réalisés par S. Hasegawa *et al.* (Fig. 1.18(a)) [124, 125, 126, 127] et par S. Keller *et al.* (Fig. 1.18(b)) [128].

Grâce à ces systèmes (Fig. 1.18(a)), les chercheurs ont pu mesurer l'influence des propriétés structurales des surfaces $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ et $Si(111) - 7 \times 7$ à l'échelle microscopique en comparant les conductivi-

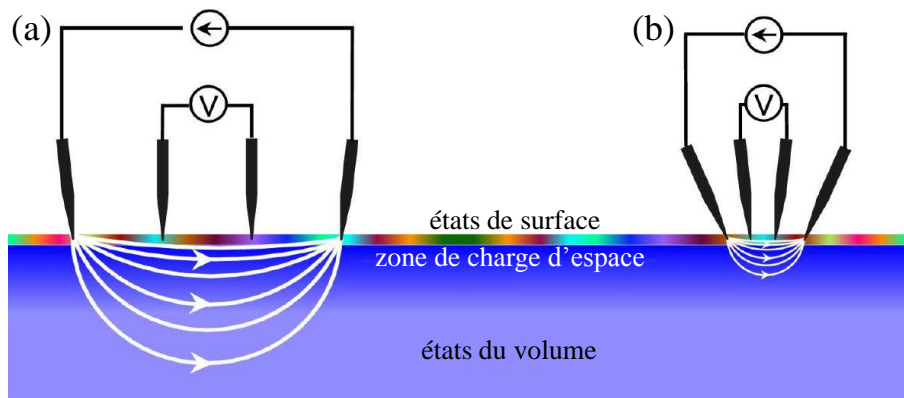


FIGURE 1.17 – Schéma d'une mesure de transport quatre-pointes sur une surface à l'échelle (a) macroscopique et (b) microscopique. Image extraite de la référence [125].

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

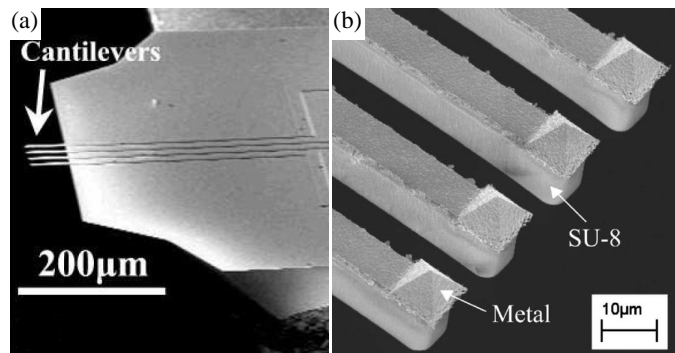


FIGURE 1.18 – Systèmes de sonde quatre-pointes développés par (a) S. Hasegawa *et al.* et par (b) S. Keller *et al.*

tés mesurées avec celles obtenues à l'échelle millimétrique. La différence de conductivité entre les deux surfaces est de deux ordres de grandeur, contre 10% seulement par rapport à des mesures macroscopiques. Cette différence de conductivité très élevée ne peut être due à la zone de charge d'espace, elle est expliquée par le transport par la surface, beaucoup moins résistif. D'autres surfaces ont ensuite été étudiées, comme la surface $Si(111) - 4 \times 1 - In$ [129]. S. Yamazaki *et al.*, dans la référence [130] font une étude comparative en température des surfaces de $Si(111)$ recouvertes d'or exhibant les reconstructions 5×2 , $\alpha - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $2\sqrt{21} \times \sqrt{21}$, 6×6 et $\beta - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et montrent bien une variation de conductivité entre ces différentes surfaces.

L'utilisation d'un tel système a ses limites. Les processus technologiques utilisés pour sa conception limitent la séparation minimale entre les points de contacts et les électrodes sont fixes les unes par rapport aux autres. Pour l'étude de nano-objets à l'échelle nanométrique, il faut pouvoir piloter le positionnement de chaque électrode indépendamment. L'idée d'utiliser des scanners STM pour effectuer cette tâche a très vite émergé. En 1993, M. A. Volker présente sa thèse à l'Université d'Arizona [131] sur la conception d'un STM à deux pointes, chacune d'entre elles étant montée sur un scanner différent, les rendant totalement indépendantes. Le problème majeur reste le contrôle du positionnement des pointes en raison d'une optique dotée d'une caméra classique ne pouvant atteindre l'échelle désirée. H. Watanabe *et al.* [132] ainsi que H. Grube *et al.* [133] ont fabriqué le même type de système où les positions relatives de chaque pointe l'une par rapport à l'autre sont repérées par une séquence d'imagerie par STM préliminaire aux expériences. La même année, H. Okamoto *et al.* [134] réalisent un système similaire, fonctionnant à basse température (4,2 K).

Le positionnement des pointes de manière efficace et simple reste toujours un problème. Dès les débuts de leur invention, G. Binnig et H. Rohrer

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

mentionnent le fait : "For many applications, the STM is best used in combination with another microscope. An inherent limitation of STM is that it always operates at high resolution." [135]. La combinaison STM/MEB fut largement développée [136, 137, 138, 139, 140], elle procure plusieurs avantages [136] :

1. Le plus faible grossissement du MEB permet une observation directe du positionnement des pointes. le contrôle visuel prévient d'éventuelles collisions entre les pointes et l'échantillon.
2. L'observation de l'échantillon au MEB (scanner rapide) sans passer par le STM (scanner lent) permet une localisation efficace des zones ou objets d'intérêt, ce qui procure une importante économie de temps et d'effort à l'utilisateur.
3. Le MEB permet de localiser les zones d'intérêt mais également de les retrouver. Il est donc possible de scanner à haute résolution (STM) une même zone sur un même échantillon ayant subi divers traitements entre deux expériences, ce qui serait presque impossible avec un STM seul.
4. La pointe elle même peut être imagée au MEB. Elle est l'élément crucial du scanner STM, il devient très utile de connaître son état et sa forme pour s'en servir d'électrode sur des nano-objets ainsi que de repérer d'éventuelles collisions dégradant la qualité des images STM.
5. La comparaison des images STM et MEB peut être utilisée pour la calibration des scanners (X,Y) du STM.

La figure 1.19 montre des images acquises avec un tel système extraites de la référence [136]. (a) et (b) montrent le positionnement d'une pointe STM en régime tunnel au dessus d'un plot de Pb formé sur une surface $Ru(0001)$ et (c) l'image STM correspondante (une vidéo capturée au MEB de cette séquence est disponible à l'adresse suivante : <http://www.fz-juelich.de/video/emundts>). L'imagerie simultanée STM et MEB est possible à condition d'utiliser une consigne de courant tunnel supérieure à une valeur minimale, celui-ci étant perturbé par le faisceau d'électrons du MEB. Les auteurs de la référence [136] font état d'un courant tunnel minimal de 0,3 nA.

En ajoutant plusieurs scanners sous un MEB, il a enfin été possible de construire un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM). C'est un microscope sous ultra-vide composé de quatre STM indépendants, placés dans le champ d'imagerie d'un MEB. Outre des prototypes développés au sein de groupes de recherche [141, 142, 143], trois sociétés RHK Technology [144], UNISOKU [145] et OMICRON NanoTechnology [146] commercialisent de tels instruments.

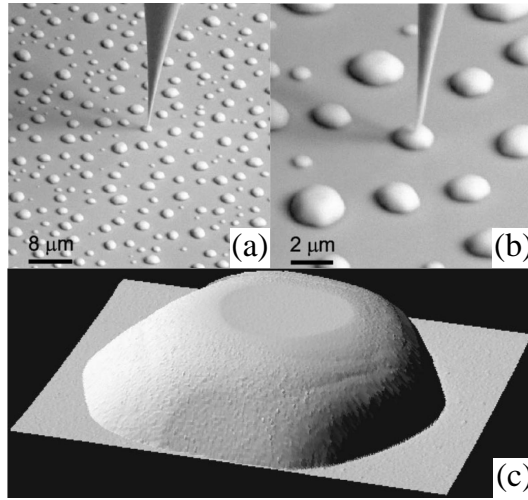


FIGURE 1.19 – (a) et (b) Images MEB d'une surface de $Ru(0001)$ couverte de plots de Pb à différents grossissements. (c) Image STM d'un de ces plots. Taille de l'image : $2,4 \times 1,6 \mu\text{m}^2$. Images extraites de la référence [136].

1.5.3 Validité de la loi d'Ohm aux petites dimensions

L'étude des propriétés de transport des matériaux est maintenant réalisable à une échelle où elles sont dominées par les propriétés de leur surface. Le groupe du Pr. Shuji Hasegawa (Université de Tokyo) est pionnier dans ce domaine. Dans la littérature, on peut distinguer trois surfaces qui ont fait l'objet d'études approfondies, les surfaces $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$, [147, 148, 149], $Si(557) - Au$ [150] et $Si(111) - In$ [129, 151, 152], surfaces dont la conception est d'ores et déjà bien contrôlée et dont les propriétés ont été étudiées par d'autres techniques.

La surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ possède une bande d'états électroniques bidimensionnelle lui donnant un comportement métallique dû à un gaz 2D d'électrons, alors que la surface $Si(111) - 7 \times 7$ a des états métalliques localisés (liaisons pendantes) [153]. Dans la section précédente, il est déjà mentionné que le dépôt d'une mono-couche d'argent sur une surface $Si(111)$ dont l'épaisseur du substrat est 0,4 mm, augmente la conductivité de deux ordres de grandeur à l'échelle micrométrique, contre seulement 10% à l'échelle macroscopique.

La figure 1.20 tirée de la référence [125] montre le résultat d'une étude comparative sur le transport de ces deux surfaces réalisée par ce groupe avec un 4T-STM. La courbe bleue représente la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ et la courbe rouge représente la surface $Si(111) - 7 \times 7$. Les données représentent l'évolution de la résistance extraite de mesures de transport 4-pointes en fonction de l'espacement d entre les pointes. Celles-ci sont alignées

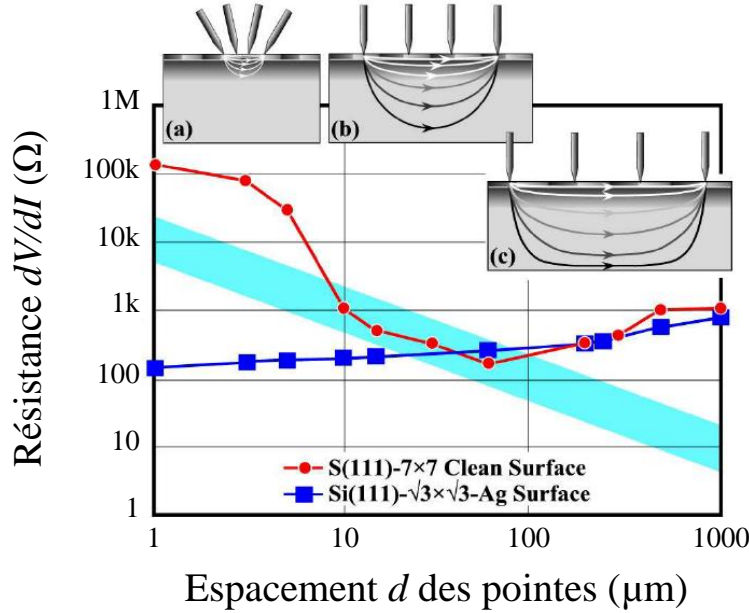


FIGURE 1.20 – Dépendance de la résistance d’un cristal de Si en fonction de l’espacement d des pointes à température ambiante par 4T-STM pour une surface $Si(111) - 7 \times 7$ (courbe rouge), et pour une surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ (courbe bleue). Les encarts sont des illustrations schématiques de la distribution du courant à travers l’échantillon pour le cas d’une surface $Si(111) - 7 \times 7$ en fonction de la séparation des pointes. Image extraite de la référence [125].

et l’espacement d est le même entre toutes les pointes et varie de $1\mu\text{m}$ à 1mm . On peut tout de suite remarquer que ces deux surfaces ont un transport de nature différente. Pour la surface $Si(111) - 7 \times 7$, la résistance change significativement en fonction de d . En revanche, pour la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$, la résistance varie modérément avec d . On observe une légère diminution lorsque d décroît.

Qualitativement, ces résultats peuvent être décrits par la loi d’Ohm. Intéressons nous d’abord à la surface $Si(111) - 7 \times 7$. Pour un échantillon considéré comme un matériau résistif tridimensionnel homogène et semi-infini, la résistance mesurée par la méthode 4-pointes est :

$$R = \frac{\rho}{2\pi d} \quad (1.30)$$

où ρ est la résistivité du volume. La résistance est donc inversement proportionnelle à l’espacement d . Cette relation est représentée sur la figure 1.20 par la bande bleue (en considérant $\rho = 5 - 15 \Omega.\text{cm}$). Les mesures réalisées sur la surface $Si(111) - 7 \times 7$ sont en accord avec cette prédiction pour $10 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$. Comme le montre l’encart (b) de la figure 1.20, les lignes de courant ne sont pas perturbées par la géométrie du cristal. l’échantillon est bien vu comme un matériau résistif tridimensionnel homogène et semi-infini.

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

En revanche, lorsque $d > 100 \mu\text{m}$ le courant s'enfonce plus profondément dans le cristal. La distribution du courant est donc compressée par la géométrie de l'échantillon, comme le montre l'encart (c). Dans ces conditions, la résistance d'un échantillon est donnée par la formule :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (1.31)$$

avec L la longueur de l'espace mesuré et S sa section. Puisque $L = 3d$ et que le courant s'étale latéralement sur une distance de l'ordre de $3d$, alors $S \sim 3d \times t$, avec t l'épaisseur du substrat (0,4 mm). De ce fait, on obtient $R \sim \rho/t \sim 120\text{-}400 \Omega$, ce qui est proche de la valeur mesurée sur la figure 1.20.

Lorsque $d < 10 \mu\text{m}$, la résistance mesurée passe au-dessus de la gamme délimitée par la bande bleue définie par l'équation (1.30). Ceci est dû au fait que l'échantillon ne peut plus être considéré comme un matériau résistif homogène. En effet le matériau a un dopage de type n , mais les états électroniques des liaisons pendantes de la reconstruction atomique 7×7 de la surface épingle le niveau de Fermi au milieu de la bande interdite. Ainsi, il se crée sous la surface une zone de charge d'espace, avec une faible concentration de porteurs, ce qui diminue la conductivité du matériau. L'encart (a) de la figure 1.20 schématise le passage du courant pour des faibles valeurs de d . On voit que seulement une faible fraction de celui-ci passe par le volume du matériau, cette résistance élevée est donc attribuée à un transport par la zone de charge d'espace très résistive.

Si l'on regarde les résultats obtenus sur la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$, on voit qu'ils ne correspondent en aucun cas aux prédictions données par l'équation 1.30. Pour une couche infinie homogène bidimensionnelle, la loi d'Ohm dit que pour ce type de mesure la résistance mesurée est donnée par :

$$R = \frac{\ln 2}{2\pi} \times R_S \quad (1.32)$$

où R_S correspond à la résistance de la couche. Cette équation nous montre que la résistance est indépendante de d , elle devrait être constante. Les résultats de la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ suivent cette tendance, et non celle délimitée par la bande bleue (Fig. 1.20). Étant donné que la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ possède une bande d'états métalliques bidimensionnelle, la courbe correspondante obtenue sur la figure 1.20 montre que son transport électronique est dominé par un caractère bidimensionnel, avec une conductivité de surface bien supérieure à celle du volume.

Un dernier point d'interrogation reste à résoudre. Le problème est de différencier la contribution de la surface et de la zone de charge d'espace.

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

Les auteurs ont comparé la conductivité mesurée lors de leurs expériences avec celle de la zone de charge d'espace attendue. Il est possible de calculer cette dernière, la position de son niveau de Fermi en surface est connue par Spectroscopie par Photoémission, ainsi que le dopage de l'échantillon. De ce fait, on peut remonter à la courbure de bande de la zone de charge d'espace par résolution de l'équation de Poisson et calculer sa conductance. Les résultats obtenus montrent que cette conductance est inférieure d'un ordre de grandeur à celle mesurée avec un espacement d de $10 \mu\text{m}$. La zone de charge d'espace a donc une faible contribution sur le transport électronique, ce qui est la preuve d'un transport uniquement surfacique.

1.5.4 Anisotropie de la conductance

1.5.4.1 Principe de la mesure

La figure 1.21 montre deux configurations de mesure 4-pointes. Les points 1 et 4 servent de source de courant et les pointes 2 et 3 de sondes de potentiel. Sur le schéma (a), les quatre sondes sont alignées dans la direction x alors que sur le schéma (b), les quatre sondes sont disposées en carré, en configuration "van der Pauw" [154, 155, 156]. Cette dernière permet de mesurer l'anisotropie de la conductance.

Pour un transport bidimensionnel sur une surface infinie, le résultat d'une mesure 4-pointes avec un espacement d équidistant entre les quatre sondes en configuration linéaire (Fig. 1.21(a)) est déterminé par l'équation de Poisson.

La valeur de la résistance est donnée par l'équation (1.33) :

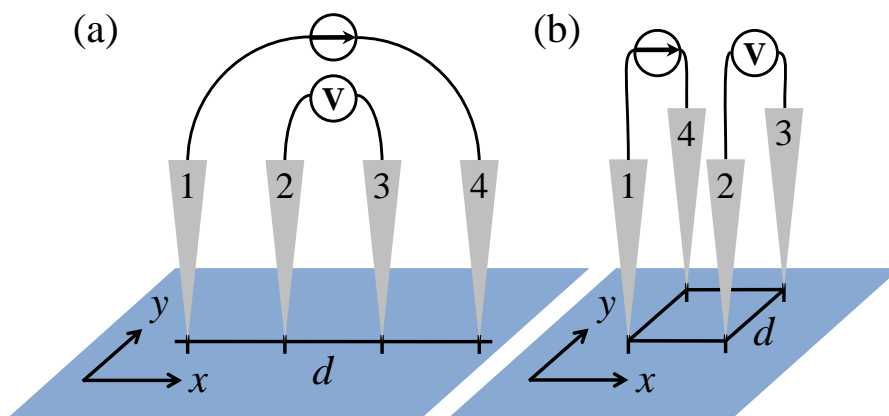


FIGURE 1.21 – Mesure de résistance $R = V/I$ par méthode quatre-pointes avec un espacement d entre les sondes. Le courant est appliqué entre les points 1 et 4 et le potentiel est mesuré entre les points 2 et 3. (a) Les quatre sondes sont alignées dans la direction x . (b) Les quatre sondes ont une configuration carrée dite "van der Pauw".

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

$$R_{linéaire} = \frac{V}{I} = \frac{1}{\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \ln 2 \quad (1.33)$$

Cette relation montre que $R_{linéaire}$ ne dépend pas de l'espacement d entre les pointes, en accord avec la loi d'Ohm pour les systèmes bidimensionnels. Pour la même mesure de la résistance avec les pointes alignées selon l'axe y , il suffit de permuter les conductances σ_x et σ_y relatives aux deux directions de l'espace, ce qui donne un résultat identique, même en cas d'anisotropie de conductance. On ne peut donc pas différencier σ_x et σ_y par cette méthode.

En configuration van der Pauw (Fig. 1.21(b)), la résistance devient :

$$R_{carré} = \frac{V}{I} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \times \ln\left(1 + \frac{\sigma_y}{\sigma_x}\right) \quad (1.34)$$

Une rotation de 90° du carré implique une permutation de σ_x et σ_y dans l'équation (1.34) et la mesure donne donc un résultat différent en cas d'anisotropie de la conductance. Sur la figure 1.22, le système en configuration van der Pauw est représenté avec un angle θ avec l'axe x . La valeur de la résistance devient alors :

$$R_{carré} = \frac{V}{I} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \times \ln \sqrt{\frac{(\sigma_x/\sigma_y + 1)^2 + 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (\sigma_x/\sigma_y - 1)^2}{(\sin^2 \theta + \sigma_x/\sigma_y \cos^2 \theta)^2}} \quad (1.35)$$

En injectant $\theta = 0$ dans l'équation (1.35) on retrouve l'équation (1.34).

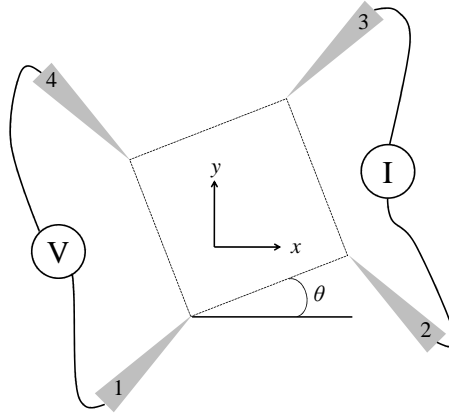


FIGURE 1.22 – Mesure de résistance $R = V/I$ par méthode quatre-pointes avec une configuration van der Pauw en fonction d'un angle θ . Ici, le courant est appliqué entre les pointes 2 et 3 et le potentiel est mesuré entre les pointes 1 et 4.

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

1.5.4.2 La surface $Si(557)-Au$

Plusieurs structures bidimensionnelles ont déjà été étudiées. H. Okino *et al.* [150] ont effectué ce type de mesure sur une surface de $Si(111)$ recouverte de 0.2 mono-couche (MC) d'or (1 MC est définie par la densité atomique de la surface $Si(111)$: $7,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [157]). Cette structure donne une reconstruction de surface $Si(557) - Au$ visible dans l'encart de la figure 1.23. Elle présente de longues chaînes d'atomes d'or unidimensionnelles qui doivent rendre la conductance anisotrope.

Les mesures de transport 4-pointes en configuration alignée (Fig. 1.23), effectuées dans les directions parallèle et perpendiculaire aux chaînes d'or de la surface (transport régit par l'équation (1.33)) montrent une variation de la résistance indépendamment de la séparation d entre les sondes, signature d'un courant bidimensionnel. La variation de la résistance entre les deux directions est cependant faible.

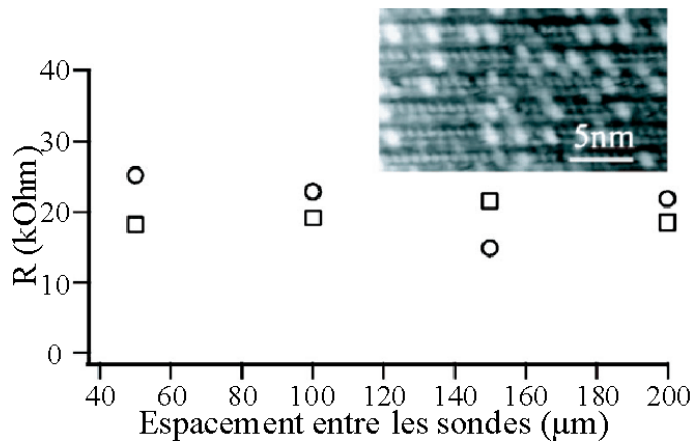


FIGURE 1.23 – Résistance mesurée par mesure 4-pointes en configuration linéaire avec différents espacements entre les sondes. Les quatre pointes sont alignées parallèlement aux chaînes de Au (cercles) ou perpendiculairement (carrés). L'encart est une image STM de la surface $Si(557) - Au$. Figure extraite de la référence [150].

A l'inverse, les mesures 4-pointes de la figure 1.24 réalisées en configuration van der Pauw révèlent bien mieux une conductivité anisotrope du système, le ratio entre la conductivité parallèle et perpendiculaire (Eq. (1.35)) aux chaînes étant de 2.7 ± 0.3 .

1.5.4.3 La surface $Si(111)-In$

T. Kanagawa *et al.* [151] ont montré en 2003 l'impact de la reconstruction atomique de surface sur le transport électronique. Ils ont étudié la surface $Si(111) - In$ avec deux reconstructions différentes.

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

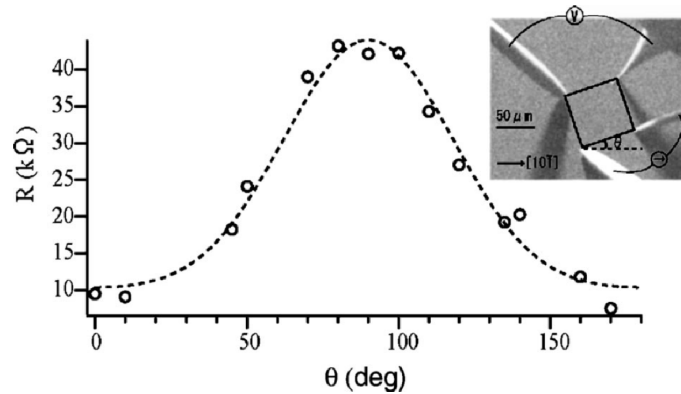


FIGURE 1.24 – Résistance acquise par mesure 4-points en configuration van der Pauw avec le même espacement entre les sondes. Le système forme un angle θ avec les chaînes d'or. Encart : une image MEB des quatre pointes connectées sur la surface $Si(557) - Au$. Figure extraite de la référence [150].

La surface (4×1) a une structure cristalline qui se présente sous forme de nanofils quantiques très denses. Ceux-ci sont composés de quatre lignes d'atomes d' In dans la direction $[10\bar{1}]$, chaque fil étant séparé par une chaîne d'atomes de Si entre les nanofils métalliques. La structure de bande des états de surface montre un caractère métallique quasi-unidimensionnel [158].

Les mesures 4-points avec une configuration linéaire révèlent une résistance identique quels que soient l'orientation de la mesure et l'espacement d entre les sondes, signature d'un transport bidimensionnel, ce qui exclut la contribution du volume au transport (dépendance de R en d^{-1} dans ce dernier cas). Les mêmes mesures dans une configuration carrée montrent un rapport d'approximativement 60 entre σ_{\parallel} et σ_{\perp} , conductivités parallèle et perpendiculaire aux lignes de In respectivement. Avec le développement du 4T-STM travaillant à température variable, R. Hobara *et al.* [152] ont fait des mesures en température en utilisant la configuration van der Pauw. Elles confirment l'anisotropie du transport et révèlent une variation de la résistance en fonction de la température.

La conductivité du volume étant exclue de toute participation, il faut déterminer la participation de la zone de charge d'espace au transport total. En connaissant le dopage du substrat et après avoir déterminé la position du niveau de Fermi, T. Kanagawa *et al.* [151] ont calculé la structure de bande de cette zone et en ont déterminé sa conductivité. Celle-ci se révèle être similaire à σ_{\perp} et donc 60 fois inférieure à σ_{\parallel} . La conclusion la plus évidente de ces mesures est donc que le transport dû à la surface s'effectue bien parallèlement aux lignes métalliques d' In formées, alors que le transport perpendiculaire à elles s'effectue sous la surface, par la zone de charge d'espace. Ceci est confirmé par une étude en fonction du taux de recouvrement d' In . L'évolution

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

de σ_{\perp} est similaire à celle de la courbure de bande (zone de charge d'espace), alors que σ_{\parallel} évolue de manière totalement différente.

Ils ont comparé cette reconstruction avec la phase $1 \times 1 - In$ (ou $\sqrt{31} \times \sqrt{31} - In$) formée avec différents taux de recouvrement d'indium et températures de dépôt sur le même substrat. Cette dernière surface est connue pour avoir une bande d'états de surface métallique bidimensionnelle, révélant une faible anisotropie de $1.1 \sim 1.8$. Ces mesures comparatives entre les deux reconstructions atomiques confirment le fait que l'anisotropie élevée du transport de la phase 4×1 provient bien de la reconstruction de surface de l'échantillon.

1.5.5 Contributions physiques au transport électronique

1.5.5.1 Transport par hopping

Sur la surface $Si(557) - Au$ (Sec. 1.5.4.2) constituée de chaînes métalliques d'atomes d'or unidimensionnelles, H. Okino *et al.* [150] ont étudié plus en détail la nature du transport électronique. Les états de surfaces de cette structure ouvrent deux bandes dans le gap du silicium, mais leur caractère métallique ou semi-conducteur reste à déterminer.

Connaissant l'énergie de Fermi E_f et le dopage du substrat, le calcul de la conduction par la zone charge d'espace montre que celle-ci est trop faible comparée à la valeur expérimentale pour avoir une contribution significative au transport de charges. Les mesures de transport en température en configuration linéaire le long des chaînes d'or (Fig. 1.25) montrent que la conductivité décroît exponentiellement en $1/T$ et donc que la surface a un comportement non-métallique. Les points de mesures correspondent à une évolution de $\sigma_{surface} \propto \exp(-\Delta/k_B T)$, avec $\Delta = 54.9 \pm 0.9$ meV.

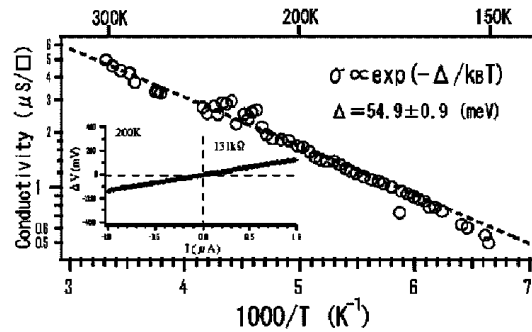


FIGURE 1.25 – Conductivité de surface en fonction de T^{-1} . Les sondes espacées de $20 \mu m$ sont alignées le long des chaînes d'or. L'encart est une courbe typique $I(V)$ à $T = 200$ K. Figure extraite de la référence [150].

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

En regardant l'image STM de l'encart de la figure 1.23, on voit que les chaînes d'or sont coupées par des protusions brillantes. Celles-ci sont en fait des atomes de Si , divisant les nano-chaînes en nano-rubans. Dans ce cas, la conduction des électrons peut se faire par "hopping" [159] entre deux rubans métalliques. La conductivité due à cet effet est de la forme $\sigma \propto \exp(-\Delta/k_B T)$, validée par les mesures en températures (Fig. 1.25), avec $\Delta = e^2/4\pi\epsilon L$, ϵ étant la constante diélectrique du matériau et L la longueur moyenne des nano-rubans.

1.5.5.2 La résistance des marches atomiques

Pour la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$, le transport est censé se faire de manière isotrope. Cependant, I. Matsuda *et al.* [148] ont mesuré une différence entre la conductivité parallèle aux marches atomiques (σ_{\parallel}) par rapport à la conductivité perpendiculaire (σ_{\perp}). Cette anisotropie est montrée par la figure 1.26 tirée de leurs résultats. Sur ce graphique, les mesures sont réalisées en configuration carrée et l'angle $\theta = 0^\circ$ correspond à une mesure effectuée parallèlement aux marches atomiques de la surface.

Le ratio entre les conductivités parallèle et perpendiculaire varie en fonction de la densité de marches atomiques qui dépend de l'angle de découpe du cristal (de l'échantillon). La conductivité d'une marche atomique (σ_{marche}) par unité de longueur est liée à σ_{\parallel} et σ_{\perp} par la relation (1.36) :

$$\frac{N_{marche}}{\sigma_{marche}} = \frac{1}{\sigma_{\perp}} - \frac{1}{\sigma_{\parallel}} \quad (1.36)$$

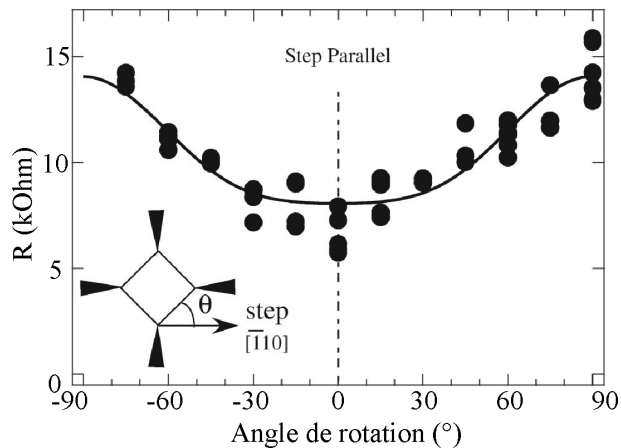


FIGURE 1.26 – Résistance mesurée en fonction de l'angle de rotation θ de la configuration des quatre pointes avec les marches atomiques de la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$. Le substrat est de type n , l'angle de découpe est de 1.8° . La distance entre les pointes est de $60 \mu\text{m}$. Courbe extraite de la référence [148].

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

où N_{marche} représente la densité de marches atomiques. Les mesures ont donné $\sigma_{marche} \sim 3.10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Ce résultat est comparable aux analyses des résultats obtenus dans la référence [126]. Il est de plus validé par une troisième mesure. Par Spectroscopie à Effet Tunnel, les auteurs ont imagé la densité locale d'états sur une marche atomique. Cette mesure montre qu'il y a une modulation de la densité électronique par oscillations de Friedel (modulation du potentiel électrostatique) due aux interactions des électrons avec le potentiel induit par une marche. La réflexion électronique par les marches atomiques induit une résistance au transport qui est corroborée à la conductance obtenue par méthode quatre-pointes.

1.5.5.3 Les interactions avec les phonons

Avec l'avancement de leur technique, I. Matsuda *et al.* ont continué l'étude de la conductivité $\sigma_{surface}$ de la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ en fonction de la température T et du taux de recouvrement (dépôt de Ag) [149]. Les principaux résultats sont montrés sur la figure 1.27.

Ces données révèlent plusieurs informations sur les caractéristiques du transport de surface. Les figures 1.27(a) et (b) montrent que le transport n'est dominé par la surface qu'à partir d'un recouvrement optimal d'une monocouche (MC) de Ag . Les taux de recouvrement de 0.6 MC (Fig. 1.27(a) courbe bleue) et 0.9 MC (Fig. 1.27(b) courbe magenta, courbe de conductance) montrent qu'en dessous de 1 MC, la résistance décroît avec T qui augmente, et que la caractéristique du transport est comparable au $Si(111) - 7 \times 7$. Pour

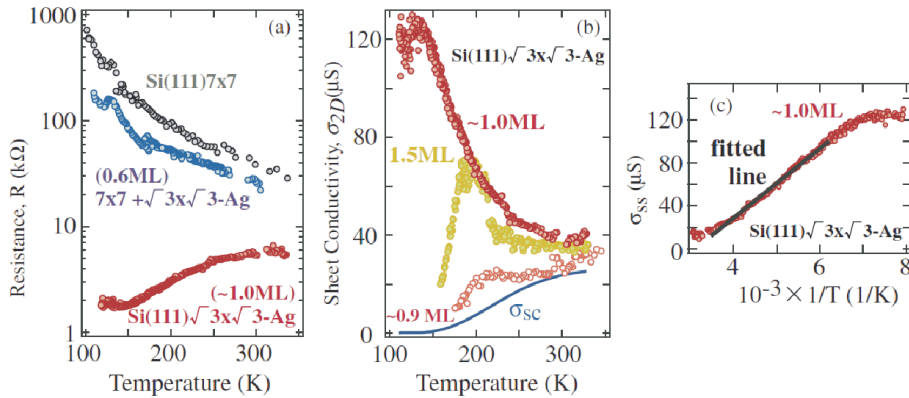


FIGURE 1.27 – (a) Résistance de la surface $Si(111)$ avec différents taux de recouvrement de Ag mesurée en fonction de la température. Les structures indiquées sont celles observées par RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). (b) Conductivité bidimensionnelle de la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ avec différents recouvrements de Ag . La courbe de σ_{SC} est une simulation de la conductivité de la zone de charge d'espace. (c) Conductivité des états de surface (σ_{SS}) de la $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ (1 mono-couche) en fonction de $1/T$. Figure extraite de la référence [149].

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

1 MC (Fig. 1.27(a) et (b) courbe rouge), la conductance augmente lorsque T diminue, signe que la surface a un comportement métallique.

La figure 1.27 (b) montre que la variation de $\sigma_{surface}$ en fonction de T a une température de transition, qui augmente avec le taux de recouvrement. Lorsque celui-ci est optimal (1 MC, courbe rouge), cette température est de 150 K, contre 200 K pour un taux de recouvrement de 1,5 MC (courbe jaune). En-dessous de la transition, $\sigma_{surface}$ croît lorsque T augmente. Ensuite elle diminue jusqu'à $T_{ambiante}$ et est identique pour les recouvrements de 1 MC et 1,5 MC. Au-dessus de la transition, la figure 1.27 (c) trace la dépendance en $1/T$ de $\sigma_{surface}$ (assimilée à la conductivité des états de surface σ_{SS}) pour le taux de recouvrement optimal, signature d'un transport à travers une surface bidimensionnelle métallique.

De ces deux observations, les auteurs ont tiré deux conclusions. La première est qu'au-dessus de la température de transition et à partir d'un recouvrement de 1 MC, le transport électronique est celui d'une surface bidimensionnelle métallique. Celui-ci dépend des interactions électrons-phonons ($e-ph$). La conductance est donnée par l'équation de Boltzmann [149] :

$$\sigma_{surface} = \frac{e^2}{2} l v_f D^{2D} \quad (1.37)$$

où v_f est la vélocité de Fermi, D^{2D} la densité d'état à l'énergie E_f . l est le libre parcours moyen des porteurs, donné par $l = \tau v_f$, avec τ leur temps de relaxation. Dans cette gamme de température, les interactions $e-ph$ dominent les propriétés de conduction, donnant $\tau \sim \tau_{e-ph} = \hbar/2\pi\lambda_{tr}k_B T$. λ_{tr} représente l'intensité des interactions $e-ph$.

En dessous de la transition, $\sigma_{surface}$ décroît en même temps que la température. Cependant, aucune signature d'un comportement semi-conducteur n'a été révélée pour des taux de recouvrement supérieur à 1 MC. L'étude sur la résistance des marches atomiques [148] citée précédemment montre que la conductivité de cette surface est affectée par les interactions entre les électrons et les défauts. La suppression des phonons à basse température a pour impact d'accroître la cohérence des interactions entre les porteurs et les défauts, les rendant élastiques (sans perte d'énergie). Il en résulte d'importantes oscillations de Friedel, responsable de la diminution de $\sigma_{surface}$ à cette échelle.

L'augmentation du taux de recouvrement augmente la densité de défauts lorsque celui-ci excède 1 MC. Ainsi, plus le taux de recouvrement augmente, plus la quantité d'interactions porteurs-défauts augmente, ce qui explique l'augmentation de la température de transition pour un recouvrement de 1,5 MC en comparaison à 1 MC. Avec la diminution de la température, les interactions des porteurs avec les phonons diminuent, ce qui augmente les

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

interactions avec les défauts. En conséquence de ceci, le libre parcours moyen des porteurs l , présent dans l'équation (1.37), diminue, ce qui diminue la conductance de la surface.

1.5.5.4 Anisotropie du transport dans le graphène : influence du substrat

Le graphène, mono-couche d'atomes de carbone organisés en structure hexagonale (maille en nid d'abeille), est un matériau prometteur pour la conception de nouveaux nano-composants (références associées à la référence [160]). L'une des techniques de croissance du graphène les plus prometteuses est la croissance par désorption thermique du Si d'un substrat de SiC . Cette technique a déjà permis la conception de feuillets mono-atomiques dont les dimensions atteignent jusqu'à 2 pouces, mais il est important de déterminer l'impact du substrat sur les propriétés de transport. Pour ce système, le graphène possède des propriétés morphologiques et électriques différentes en fonction de la face Si ou C sur laquelle a lieu la croissance (la mobilité mesurée sur la surface C excède des valeurs de l'ordre de $18\,000\text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$, $\sim 1000\text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour la face Si).

M. Y. Yakes *et al.* [161] ont fait l'étude du transport électronique du graphène dans ces deux cas. Ils ont pour cela utilisé une méthode de transport 4-pointes, dans les deux configurations, linéaire et carrée. Les résultats sur la face Si sont présentés sur la figure 1.28. "Linear" et "Square" donnent la configuration des sondes utilisée, tandis que les symboles \parallel (Fig. 1.28(a)) et \perp (Fig. 1.28(b)) donnent l'orientation du système par rapport aux marches multiples du substrat, visibles sur la morphologie du graphène. Le premier fait marquant de ces résultats est l'anisotropie révélée par les mesures dans une configuration linéaire, ce qui est en désaccord avec l'équation (1.33). La dispersion de la densité d'états près du niveau de Fermi du graphène est isotrope et c'est un système bidimensionnel. Mesurer $R_{\parallel} = 940\ \Omega$ et $R_{\perp} = 660\ \Omega$ pour un espacement des sondes de $50\ \mu\text{m}$ montre que le modèle régit par les équations (1.33), (1.34) et (1.35) n'est plus applicable. Une telle anisotropie du transport est confirmée par les mesures en configuration carrée pour un même espacement entre sondes, les valeurs de résistances plus faibles étant expliquées par la géométrie du système. Une telle différence entre les deux directions dans la première configuration provient d'effets extrinsèques, comme les interactions provenant des bords de marches du substrat qui ne sont pas pris en compte dans les équations (1.33), (1.34) et (1.35).

Des mesures en configuration carrée ont également été menées sur la surface C , qui donne des meilleurs résultats concernant la mobilité électronique. Étonnement, une forte anisotropie est révélée, alors que les mesures trouvées

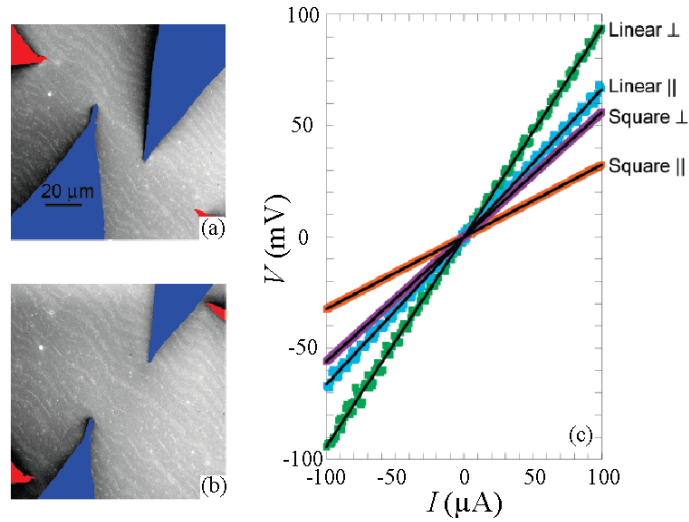


FIGURE 1.28 – Mesures de transport 4-points sur du graphène. Le feuillet se trouve sur la face Si dont on peut voir les marches sur les images MEB (a) et (b). Celles-ci montrent les quatre sondes alignées (a) le long d’une terrasse simple et (b) perpendiculairement aux bords de marche. Avec un arrangement linéaire, le courant constant passe à travers les deux points extérieurs (colorées en rouge) alors que la différence de potentiel est mesurée par les deux points intérieures (colorées en bleu). (c) courbes $V(I)$ mesurées dans les deux directions en utilisant les deux configurations, linéaire et carrée. Chacune des deux directions montrent une résistance plus élevée lors de la mesure parallèle aux marches. Figure extraite de la référence [161].

dans la littérature prédisent un faible couplage avec le substrat. Les auteurs ont donc dû établir un nouveau modèle déterminant l’origine de cette anisotropie. La conductivité locale du graphène dépend des interactions avec le substrat SiC . Leur modèle tient compte des interactions dues à l’accumulation de charges sur les bords de marche, soulignant l’importance d’avoir un substrat atomiquement plat afin d’obtenir un matériau de haute qualité sur de grandes surfaces.

1.5.6 Transport par effet tunnel

Deux des grandes difficultés associées au graphène sont sa fabrication et sa manipulation. La croissance par épitaxie du graphène sur des surfaces de métaux de transition permet d’obtenir une cohérence de la structure cristalline à travers le passage des marches atomiques du substrat. Ceci suggère que ces dernières ne limiteront pas la taille des domaines, un avantage important pour la fabrication de ce matériau sur de larges surfaces.

Cependant, la croissance sur un métal de transition doit impliquer un fort couplage avec le substrat, ce qui altère la structure électronique du graphène et complique la séparation de la feuille et du substrat. P. W. Sutter *et al.* [160] ont fait l’étude de mono-couches de graphène épitaxiées sur des

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

surfaces $Ru(0001)$. Les résultats de leur mode de croissance révèlent des domaines dont les dimensions sont supérieures à $100 \mu\text{m}$ avec une seconde mono-couche transférable et découplée du substrat, ce qui lui permet de retrouver largement les propriétés du graphène. On a donc un matériau de haute qualité et transférable à des applications électroniques. (Le découplage de la seconde mono-couche a été prouvé par Low-Energy Electron Microscopy (LEEM) et Spectroscopie Raman, Ref.[160] pour plus d'informations).

Ce découplage de la deuxième mono-couche doit également se retrouver dans le transport électronique entre les différentes couches. Les mesures effectuées par LEEM montrent que la séparation entre la surface $Ru(0001)$ et la première mono-couche que l'on appellera G_1 est de $1.45 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Ce faible espacement reflète le fort couplage entre G_1 et le substrat. La séparation entre G_1 et la seconde mono-couche G_2 est de $3.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Cette distance est proche de celle séparant deux plans atomiques d'un cristal de graphite (3.34 \AA).

Pour évaluer le transport électronique de ce système, les auteurs ont utilisé un 4T-STM avec les quatre pointes alignées (Fig. 1.29(a)) dans deux configurations différentes : $G_1 \rightarrow G_1$, les quatre pointes étant sur G_1 , et $G_2 \rightarrow G_1$, deux pointes sur chaque mono-couche de graphène mesurant le transport entre les deux plans. Cette dernière configuration est schématisée sur la figure 1.29(b).

Pour une même distance d entre les deux sondes de potentiel (pointe 2 et 3, $d = 10 \mu\text{m}$), la résistance de la première mono-couche mesurée ($G_1 \rightarrow G_1$) est de $10 \pm 1 \Omega$, alors que la résistance entre les deux mono-couches ($G_2 \rightarrow G_1$) est supérieure d'un facteur 10^3 , ce qui confirme le faible couplage électronique des deux plans. Les interactions électroniques entre deux mono-couches de ce matériau proviennent des orbitales π de surface. En fonction de l'alignement

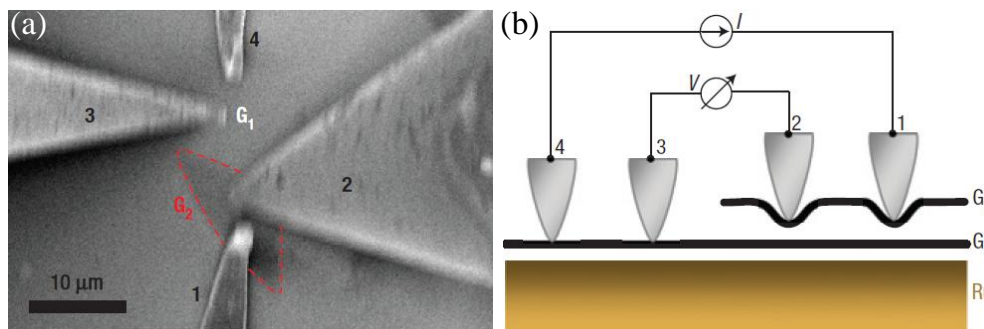


FIGURE 1.29 – (a) Image MEB de la configuration des pointes connectées sur les deux mono-couches G_1 et G_2 de graphène. Les pointes 3 et 4 sont connectées sur G_1 et les pointes 1 et 2 sont connectées sur G_2 . (b) Schéma de la mesure de transport 4-pointes entre les deux mono-couches $G_2 \rightarrow G_1$. Figure extraite de la référence [160].

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

des deux plans, le transport de charges entre les deux mono-couches se fait par hopping ou effet tunnel entre orbitales π . Le mécanisme de couplage peut être en principe déterminé par mesure de la résistance en fonction de la distance entre G_1 et G_2 . La figure 1.29(b) montre la configuration de pointe à adopter pour ce type de mesure. Les pointes 3 et 4 sont placées sur G_1 et 1 et 2 sur G_2 . Ces pointes appliquent une contrainte sur G_2 . La précision des céramiques piézoélectriques du scanner permet de contrôler la déformation de la couche G_2 avec assez de résolution à cette échelle pour réaliser une telle étude (les pointes de tungstène utilisées ayant les propriétés mécaniques adaptées).

La figure 1.30 montre l'évolution de la résistance en fonction de l'espacement entre G_1 et G_2 . La figure 1.30(a) montre une série de spectres $I(V)$ réalisés pour différentes compressions de la couche G_2 . Plus on comprime G_2 , plus on rapproche cette couche de G_1 et plus le courant augmente. La figure 1.30(b) montre que la résistance varie exponentiellement, signature d'un transport par effet tunnel entre les deux plans. De plus, la mesure de résistance effectuée pendant la relaxation (courbe bleu clair) suit la mesure lors de la compression (courbe bleu foncée), ce qui montre le caractère élastique de la contrainte. Puisque le courant tunnel est de la forme $I \propto V \exp(-2d\sqrt{2m_e\phi/\hbar^2})$ (venant de l'équation (1.13)) où d et ϕ sont respectivement la largeur et la hauteur de la barrière tunnel (à faible V), et assumant $m_e = m_0$, les auteurs trouvent une hauteur de barrière ϕ de 5.0 eV. Cette importante hauteur de barrière tunnel révèle un très faible couplage électronique entre les deux mono-couches à température ambiante.

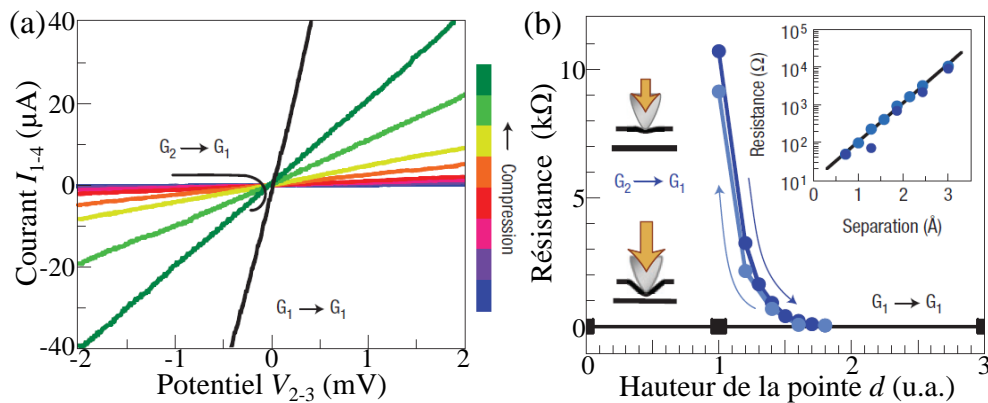


FIGURE 1.30 – (a) Caractéristiques $I(V)$ pour le transport $G_1 \rightarrow G_1$ et pour le transport $G_2 \rightarrow G_1$ à différentes compressions de la couche G_2 . (b) Comparaison de la résistance électrique mesurée en fonction de la contrainte pour $G_1 \rightarrow G_1$ (carrés noirs) et $G_2 \rightarrow G_1$ (ronds bleus). La courbe bleu foncée correspond à la compression et la bleu claire à la relaxation. Encart : Représentation sur une échelle logarithmique de la résistance entre les deux mono-couches en fonction de la séparation entre celles-ci. Figure extraite de la référence [160].

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

1.5.7 Déterminer l'énergie des porteurs de charge

L'une des limites du STM conventionnel est qu'il ne permet pas de déterminer la manière dont le courant traverse un substrat. Les quatre sondes du 4T-STM peuvent être utilisées simultanément en STM ou comme électrode pour polariser un échantillon à plusieurs endroits. Ceci offre un avantage considérable pour la détermination des phénomènes de transport électronique à travers un objet. D'habitude, ce type de mesure nécessite la fabrication d'électrodes par étapes technologiques qui peuvent dégrader la structure.

La figure 1.31(a) montre le schéma d'un système métal-semi-conducteur où les deux matériaux sont connectés à la masse par deux pointes 2 et 3 respectivement. La pointe 1 est polarisée à une tension V_{bias} et injecte un courant par effet tunnel I_{total} . La figure 1.31(b) schématise le diagramme de bande du système. A l'interface métal-semi-conducteur se forme un contact Schottky. Celui-ci est associé à une barrière de potentiel à franchir par les électrons.

Si la polarisation de la jonction tunnel V_{bias} est trop faible ou que les porteurs de charge subissent des interactions inélastiques trop importantes dans le métal (électron bleu), les porteurs ont une énergie insuffisante pour passer la barrière du contact Schottky. A V_{bias} suffisamment élevée, une fraction d'entre eux (électron rouge) passe cette barrière et un courant I_{BEEM} est détecté. Cette technique est appelée Microscopie à Émission d'Électrons Balistiques (BEEM). La mesure du courant balistique I_{BEEM} permet de quantifier l'information sur la propagation balistique des électrons et sur leur transmis-

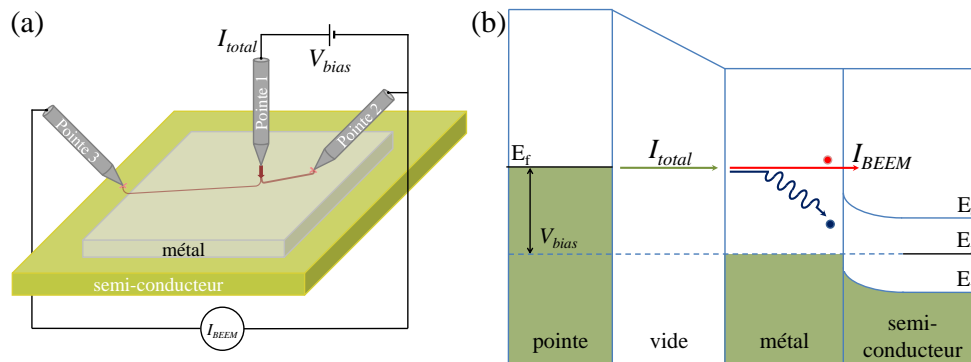


FIGURE 1.31 – (a) Schéma de la configuration BEEM. La pointe 1 est polarisée à V_{bias} et injecte par effet tunnel des électrons dans le métal connecté à la masse par la pointe 2. La pointe 3 collecte le courant I_{BEEM} du semi-conducteur provenant des électrons traversant la barrière Schottky. (b) Diagramme de bande de la structure. La pointe injecte des électrons par effet tunnel à travers le vide dans la couche métallique (courant I_{total}). Une partie des électrons (en rouge) traverse le métal en régime balistique au-dessus de la barrière Schottky (courant I_{BEEM}), l'autre partie (électron bleu) d'énergie insuffisante (énergie d'injection trop faible, interaction subies dans le métal) se heurte à la barrière et reste dans le métal.

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

sion à travers une interface. Le ratio I_{BEEEM}/I_{total} permet de déterminer la fraction de charges qui conserve une énergie suffisante pour passer la barrière d'énergie du contact Schottky.

En utilisant la configuration de la figure 1.31(a), le 4T-STM permet de réaliser cette expérience en conservant la résolution d'un STM classique. La pointe 1 réalise la topographie de la surface en injectant des électrons à une certaine énergie. La plupart de ces charges sont récupérées par la pointe 2 en contact avec le métal, mais une fraction d'entre elles est collectée par la pointe 3 (ou le support d'échantillon du microscope), en contact ohmique avec le semi-conducteur.

A. Bannani *et al.* [162] ont réalisé une telle expérience sur une structure $Bi(111)/Si(100)-2 \times 1$. La figure 1.32(a) montre l'image topographique d'une couche de Bi de 3 à 5 nm d'épaisseur déposée sur la surface $Si(100)-2 \times 1$. Des lacunes de forme triangulaire se sont formées, et leurs orientations différentes montrent deux domaines distincts sur l'image (délimités par les pointillés). Apparemment, ces deux domaines ne sont pas limités par les terrasses du substrat, comme le montre l'encart de la figure 1.32(a) (image topographique de la surface $Si(100)-2 \times 1$ à la même échelle). La figure 1.32(b) est une image BEEM de la même surface à une énergie d'électron de 1.8 eV. L'échelle de gris va de 8.5% (sombre) à 10.5% (clair) du courant tunnel. La répartition des zones sombres et claires est différente des domaines du bismuth.

La surface du substrat est constituée de rangées de dimères d'atomes de

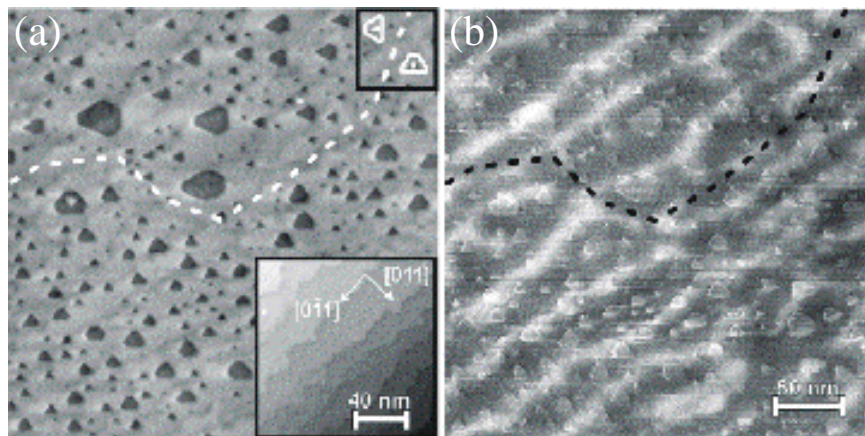


FIGURE 1.32 - $Bi/Si(100)-2 \times 1$ étudiée par BEEM. (a) Topographie par STM, mesurée à $T = 130$ K. Les deux moitiés de l'image montrent deux domaines distincts, repérables par l'orientation des trous triangulaires de la couches de Bi . La ligne en pointillés blanc est un guide pour les yeux délimitant les deux domaines. $I_{tunnel} = 55$ pA, $V_{bias} = -1,8$ V, 300×300 nm². L'encart montre une surface $Si(100)-2 \times 1$ non recouverte. $I_{tunnel} = 15$ pA, $V_{bias} = +1,0$ V. (b) Image BEEM correspondante. L'échelle de gris varie de 4.8 pA (sombre) à 5.8 pA (clair). Les raies alternativement sombres et claires visibles suivent les terrasses du $Si(111)-2 \times 1$. Figure extraite de la référence [162].

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

silicium, donnant la reconstruction de surface 2×1 . Lors du passage d'une terrasse atomique à l'autre, les dimères font une rotation de 90° , donnant alternativement les reconstructions 2×1 et 1×2 . Sur la figure 1.32(b), on voit que les zones claires et sombres suivent les marches atomiques du substrat, ce qui signifie que l'intensité du courant I_{BEEM} dépend de l'orientation des dimères, signature de l'influence de la reconstruction de surface sur le transport des électrons à travers une interface.

Cette surface peut servir de base pour établir un "filtre pour électrons balistiques". C'est ce que les mêmes auteurs ont fait pour étudier le transport dans les molécules de fullerène (C_{60}) et de 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic acid dianhydride (PTCDA) déposées sur cette même structure [163].

La figure 1.33(a) montre la topographie par STM d'un réseau auto-assemblé de molécules C_{60} alors que la figure 1.33(b) est une image du courant I_{BEEM} mesuré simultanément. Le graphique de la figure 1.33(c) représente l'évolution de I_{BEEM} en fonction de l'énergie E des électrons injectés par effet tunnel sur la surface de Bi (courbe bleue) et sur le réseau de C_{60} (courbe rouge). La courbe bleue montre une énergie de seuil de 0.58 eV, représentative de la hauteur de la barrière Schottky E_B entre le métal et le semi-conducteur. A partir de ce point, le courant balistique varie en $I_{BEEM} \propto (E - E_B)^2/E$, puis sature au dessus de 1.1 eV.

Au-dessus du réseau de molécules, I_{BEEM} évolue avec une pente plus faible et possède une seconde énergie de seuil de 1.48 eV, signifiant l'ouverture d'un second canal pour les électrons ayant un transport balistique. Ce canal est attribué à la seconde orbitale moléculaire vacante (LUMO+1), l'énergie de la première (LUMO) étant située sous la barrière E_B , valeur vérifiée par la théorie. Sur les figures 1.33(a) et (b), on voit qu'une molécule a un aspect différent (la flèche en pointillés passe dessus). La topographie (Fig. 1.33(a))

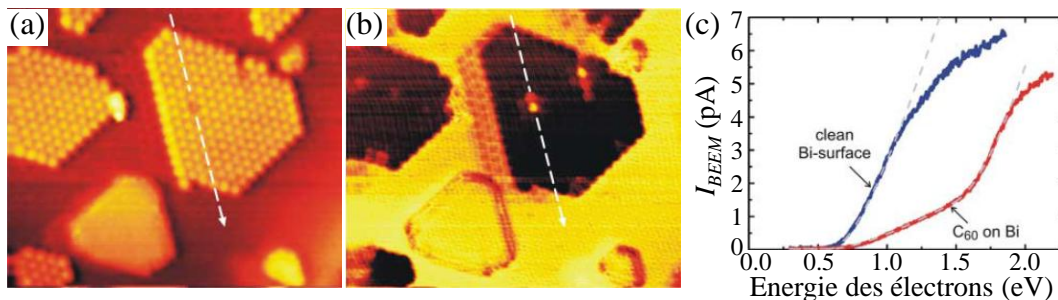


FIGURE 1.33 – (a) Topographie et (b) carte de courant I_{BEEM} de C_{60} sur $Bi(111)$. L'aire est de 30 par 25 nm, $V_{bias} = -1.3$ V appliqué à la pointe, $I_{total} = 40$ pA. La topographie varie sur 0.6 nm et I_{BEEM} de 0.2 à 4 pA. Les flèches en pointillées représentent des sections, non tracées ici. (c) I_{BEEM} en fonction de l'énergie des électrons. La courbe bleue est la mesure au dessus de la couche de bismuth, la courbe rouge au dessus des molécules de C_{60} . Chaque courbe est une moyenne de 20 spectres au dessus de la même position. Figure extraite de la référence [163].

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

montre qu'elle est plus proche du substrat et elle donne lieu un courant balistique plus important (Fig. 1.33(b)).

Ceci est le signe d'un couplage plus important avec la surface. Cette dernière lie cette molécule plus fortement à elle, ce qui facilite le passage du courant à l'interface molécule/métal (courant I_{BEEM} plus important). Les auteurs ont réalisé plusieurs images sur cette même zone qui ont montré qu'il s'agissait toujours de la même molécule ou de sa voisine. Ce fort couplage est donc attribué à la surface, pas à la molécule elle-même. La figure 1.34 est un zoom sur ces deux C_{60} . Sur la topographie (a) on voit les deux molécules plus proches du substrat par rapport au reste du réseau et un courant I_{BEEM} à -1.3 V (b) et -2.1 V (c et d) plus intense délocalisé aux autres molécules voisines (d). Ce phénomène est attribué à une impureté de la surface. Celle-ci lie plus fortement et dope la molécule ainsi que son voisinage, provoquant un décalage de leur spectre de densité d'états électroniques.

Les interactions entre les molécules et les surfaces sur lesquelles elles sont déposées est un facteur critique du transport électronique. Pour être sûrs de leur modèle, les auteurs ont fait la même étude sur des molécules de PTCDA. Si le passage du courant balistique se trouve localisé par les orbitales de la LUMO+1, les images réalisées par STS doivent montrer des résultats similaires. Leurs mesures sur les réseaux de PTCDA montrent que le maximum du courant balistique n'est pas localisé sur la LUMO+1 au centre de la molécule, mais sur les deux extrémités. La diffraction par rayons-X a montré que les groupes anhydrides situés à ces endroits de la molécule couplent fortement le PDTCA au substrat, facilitant ainsi le passage du courant balistique.

Le BEEM a montré qu'il pouvait permettre de mesurer des informations supplémentaires par rapport à la STS sur les interactions entre les nano-objets et leur substrat. Néanmoins, acquérir des données avec une résolution spatiale similaire nécessite l'utilisation d'un STM, et la mesure des courants dans les différentes couches amène avec elle le besoin de contacts supplé-

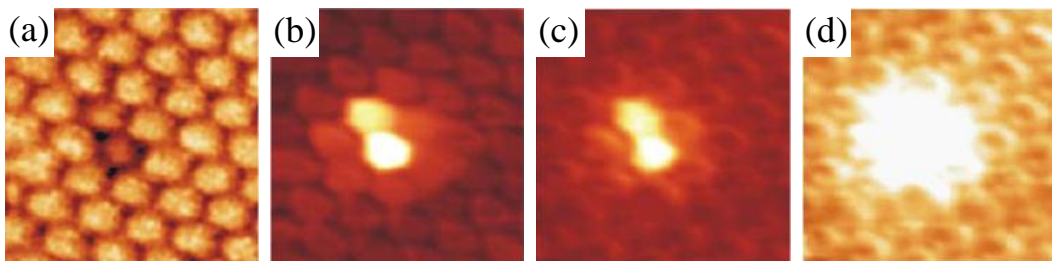


FIGURE 1.34 – Zoom de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ sur la topographie et le courant I_{BEEM} de la figure 1.33. (a) Topographie variant sur 0.2 nm, $V_{bias} = -1.3 \text{ V}$ appliqué à la pointe, $I_{total} = 40 \text{ pA}$. (b) I_{BEEM} à $V_{bias} = -1.3 \text{ V}$, l'échelle de couleur varie de 0.2 pA à 4 pA. (c) I_{BEEM} à $V_{bias} = -2.1 \text{ V}$, l'échelle de couleur varie de 0.2 pA à 4 pA, (d) même image avec une échelle variant de 0.2 à 1 pA. Figure extraite de Ref.[163].

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

mentaires sur l'échantillon. Avec ses quatre scanners STM et son contrôleur électronique de microscope à champ proche, le 4T-STM répond parfaitement à ces attentes, de manière simple et performante. Dans cette configuration A. Bannani *et al.* ont fait de leur outil un "scanning near-field transmission electron microscope" [163]. La prochaine section décrit une autre technique basée sur une utilisation simultanée des sondes en tant que pointe de STM et électrode de contact pour analyser les variations de potentiel de surface à l'échelle locale.

1.5.8 Mesure des chutes de potentiel à l'échelle locale

La Potentiométrie de surface par STM (STP) a été introduite par P. Muralt et D. W. Pohl [164] en 1986, peu après l'invention du STM. Cette technique permet de mesurer la topographie d'une surface et son potentiel électrochimique V_s simultanément.

1.5.8.1 Développement de la technique

En STM, les équations de la section 1.2.3 montrent que le courant I_{tunnel} entre la pointe et la surface est nul si celles-ci sont au même potentiel. La STP est basée sur ce principe. Pour réaliser cette expérience, deux composantes du courant tunnel sont donc nécessaires, injectées dans deux boucles de contre-réaction différentes. La composante continue du courant tunnel est mesurée par sa valeur moyenne $\langle I_T \rangle$. Elle sert de signal de référence pour la mesure locale du potentiel V_s de la surface. La topographie se fait sur une composante I_{ref} à une pulsation ω_0 .

La figure 1.35 est un schéma de principe montrant l'organisation des quatre pointes STM lorsque cette mesure est réalisée par 4T-STM. Deux pointes (1 et 4) sont connectées sur l'échantillon et une différence de potentielle U_{bat} est appliquée. Une densité de courant \vec{j} s'établit alors sur l'échantillon polarisé. Sur la figure 1.35, la distribution du potentiel de surface $V_s(x, y)$ est symbolisée par un gradient de couleur. Le champs électrique \vec{E} sur la surface est égal au gradient de ce potentiel $V_s(x, y)$ et est proportionnel à \vec{j} selon la loi d'Ohm locale $\vec{j} = \sigma \vec{E}$.

Sur le schéma, la pointe 3 injecte un courant par effet tunnel de type $I_T = \langle I_T \rangle + I_{ref} \sin(\omega_0 t)$. Le signal I_{ref} est détecté par un système de détection synchrone et permet par contre-réaction d'ajuster la distance pointe-surface afin de réaliser la mesure topographique. La composante continue $\langle I_T \rangle$ de I_T est redirigée vers une seconde boucle de contre-réaction qui régule en sortie un potentiomètre. Celui-ci ajoute une composante au potentiel des pointes 1 et 4 de telle sorte à avoir $\langle I_T \rangle = 0$ A. Ainsi, le potentiel de la surface sous la

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

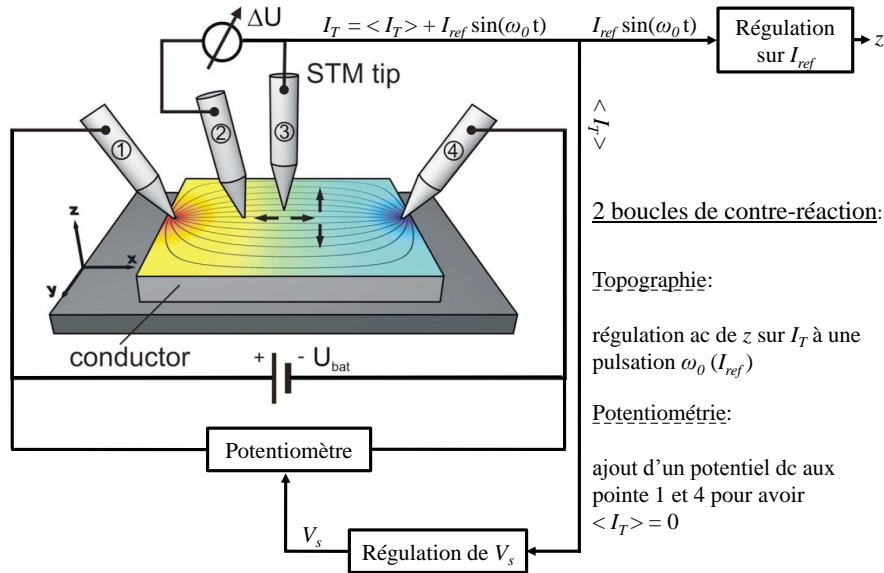


FIGURE 1.35 – Schéma d'un système de mesure STP par 4T-STM. Les pointes (1) et (4) sont en contact avec l'échantillon, pour injecter et mesurer le courant. La distribution du potentiel de surface résultant $V_s(x, y)$ est symbolisée par un gradient de couleur, les lignes représentant le champ électrique. La pointe (3) balaye la surface et cartographie simultanément la topographie $z(x, y)$ et le potentiel de surface $V_s(x, y)$, en prenant pour référence le potentiel de la pointe (2), également connectée sur la surface, à proximité de la pointe (3). Figure extraite de la référence [165] et modifiée pour explications.

pointe est égal au potentiel de la pointe et la sortie de cette deuxième boucle de contre-réaction permet d'obtenir une image du potentiel de la surface $V_s(x, y)$ en même temps que la topographie $z(x, y)$. La pointe 2 connectée sur la surface près de la pointe 3 en régime tunnel mesure le potentiel de la surface en un point fixe et sert de référence à la mesure de $V_s(x, y)$ (ceci permet de diminuer le signal de bruit).

1.5.8.2 Mesures expérimentales du potentiel locale de surface

Plusieurs groupes de recherche se sont dotés de cette technique. A. Bannani *et al.* cités dans la section précédente ont réalisé cette expérience sur la même surface $Bi(111)/Si(100) - 2 \times 1$, ainsi que sur la surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$ [165]. Cette dernière surface a également été étudiée par J. Homoth *et al.* [166], la figure 1.36 montre leurs résultats.

L'image (a) montre la topographie de la surface qui révèle un nombre important de marches atomiques. Les images (c) et (d) correspondent au potentiel $V_s(x, y)$ lorsqu'une densité de courant \vec{j} est appliquée perpendi-

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

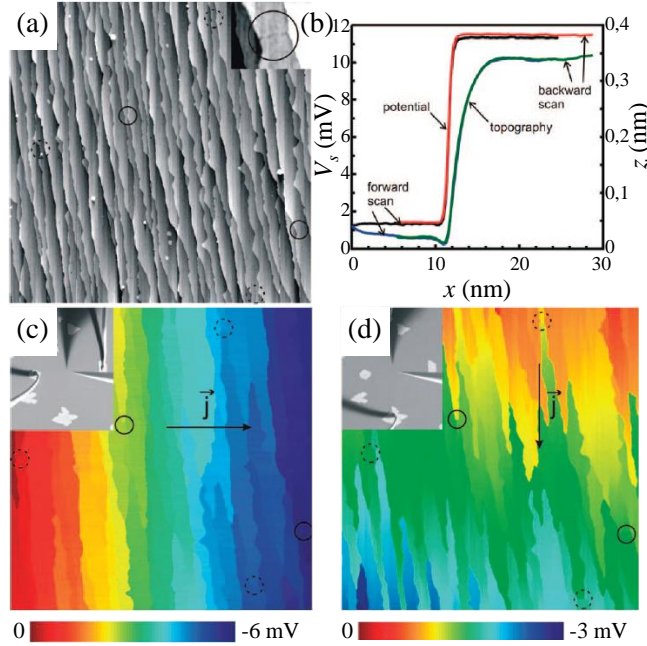


FIGURE 1.36 – STM et STP d’une surface $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - Ag$. L’aire est de $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$. (a) Image topographique de la surface, l’échelle de gris couvre 1 nm. Les cercles pointent les séparations entre les différents domaines. L’encart est un zoom du cercle en bas à droite (trait plein). (b) Ligne de balayage à travers un bord de marche simple montrant la hauteur de pointe (bleue et vert) et le potentiel de surface (rouge et noire). (c) $V_s(x, y)$ mesuré avec la topographie (a) avec une densité de courant moyenne de $\simeq 0.4 \text{ A.m}^{-1}$ orientée perpendiculairement aux marches (indiquée par \vec{j}). (d) Mesure de $V_s(x, y)$ effectuée avec une densité de courant moyenne de $\simeq 0.26 \text{ A.m}^{-1}$ orientée parallèlement aux marches (indiquée par \vec{j}). Les encarts de (c) et (d) montrent des images MEB sur des zones de $250 \times 290 \mu\text{m}^2$. Deux points d’or, à gauche (en haut) et à droite (en bas) sont en contact sur des îlots d’argent. La pointe en tunnel peut être vue au milieu. Figure extraite de la référence [166].

culairement et parallèlement aux marches, respectivement. Les courbes du graphique (b) montrent l’évolution de la topographie et du potentiel V_s au passage d’une marche monoatomique. Comme le montrent ces images, la chute locale du potentiel sur ce système au transport bidimensionnel de surface s’effectue au bord des marches atomiques, le potentiel restant constant sur les terrasses.

1.5.8.3 Détermination du champ électrique local et de la densité locale de courant

Les données du paragraphe précédent permettent de remonter au champ électrique local \vec{E} (gradient de V_s) et à la densité locale de courant \vec{j} par itérations numériques en utilisant la loi d’Ohm locale $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ et la relation $\text{div} \vec{j} = 0$ qui garantit la continuité du courant. Les cartes $z(x, y)$ et $V_s(x, y)$ sont parcellisées et les différents domaines sont identifiés (terrasses atomiques,

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

simples marches, doubles marches, défauts...). Pour chacun d'eux, les valeurs de conductivité locale σ données par la littérature permettent le calcul de \vec{j} . Ce type d'étude permet donc d'obtenir une cartographie de la répartition locale de la densité de courant, importante donnée du transport électronique à l'échelle nanométrique (voir référence [166] pour plus d'informations).

C'est ce qu'ont réalisé S. H. Ji *et al.* en 2012 sur du graphène [167]. Les études de M. K. Yakes *et al.* [161] citées précédemment ont démontré le lien entre la perte de qualité des propriétés du graphène et les interactions avec son substrat. Les mesures récentes de STP [167] ont permis d'étudier la variation du potentiel de ce matériau bidimensionnel en fonction du passage d'un courant de surface dans les zones d'interactions entre la ou les monocouches de graphène et les marches atomiques du substrat *SiC*. Lors de sa croissance, les feuillets de graphène peuvent s'étendre au delà des marches du substrat de plusieurs manières. Il peut y avoir une MC de graphène qui traverse la marche pour continuer à se développer sur (i) le substrat ou (ii) sur une autre MC de graphène, ou bien (iii) 2 MC traversent la marche (Fig. 1.37(b)). La marche du substrat peut avoir différentes hauteurs.

La figure 1.37(a), montre l'évolution du potentiel V_s mesuré sur 1 MC pour des simples, doubles, et triples marches du substrat *SiC*. Ces courbes révèlent qu'il y a une évolution de la résistance de passage d'un type de marche à l'autre. L'étude de cette résistance est montrée sur la figure 1.37(b), où l'on voit cette évolution pour les trois systèmes (i), (ii) et (iii). Les comportements sont différents, signature que les interactions dans les différents cas ne sont pas les mêmes à l'échelle locale, mais ce sont elles qui altèrent la conduction à l'échelle macroscopique. Les performances des composants à base de graphène sur *SiC* sont donc fondamentalement limitées par la rugosité du substrat.

En se basant sur ces observations, les auteurs ont établi un nouveau mo-

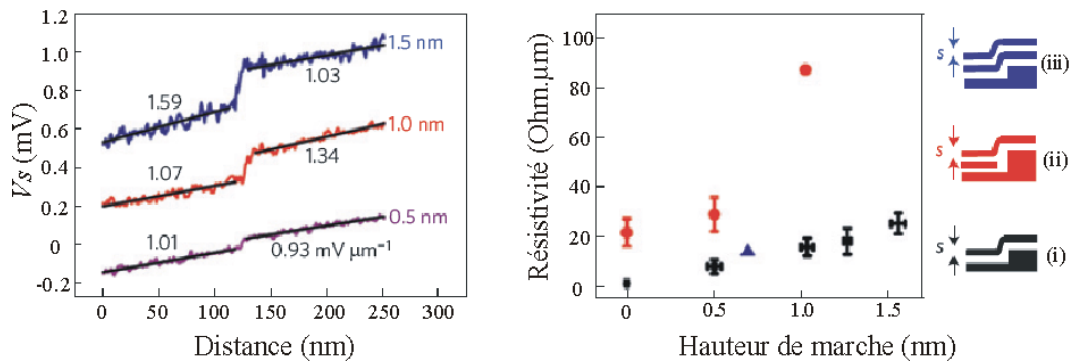


FIGURE 1.37 – (a) Profil du potentiel de surface V_s de 1 MC passant au-dessus d'une simple, double et triple marche du substrat. Les valeurs supplémentaires indiquées sont les gradients du potentiel. (b) Résistivité mesurée pour les configurations (i) (carrés noirs), (ii) (ronds rouges) et (iii) (triangles violets) en fonction de la hauteur des marches. Figure extraite de la référence [167].

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

dèle de transport électronique tenant compte de l'influence de ces défauts (marches du substrat et multi-couches). La mesure de la résistance de ces défauts et la littérature permettent de simuler la répartition du potentiel, et de remonter au passage du courant. La figure 1.38 montre le résultat d'une mesure (a) STM, (b) STP et de (c) sa simulation, validant le modèle. Sur les images (b) et (c), le gradient de couleur correspond à l'évolution du potentiel de surface et les flèches sur (c) correspondent à la direction locale du vecteur \vec{j} .

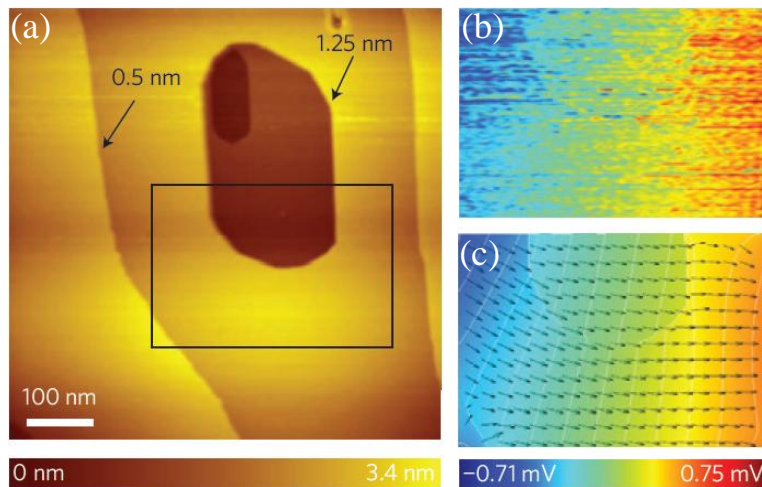


FIGURE 1.38 – (a) Topographie d'une MC de graphène sur un substrat comprenant plusieurs marches et une lacune de 1.25 nm de hauteur ($V = 0.2$ V, $I = 0.1$ nA). (b) Carte de potentiel réalisée par STP dans l'encadré noir de (a) (385×264 nm²). La polarisation de l'échantillon est de 1.53 V avec $I = 50$ pA. (c) Simulation de la même région, montrant les contours équipotentiels et le flux d'électrons (flèches). La densité de courant locale est de l'ordre de 6.9×10^{-6} A. μm^{-1} . Figure extraite de la référence [167].

1.5.9 Taille ultime des points de contact

Comme expliqué précédemment, le 4T-STM a l'avantage de fournir quatre électrodes mobiles, avec une grande précision. L'utilisation de pointes STM permet également d'établir des contacts sur une très faible surface, en fonction du rayon de courbure des pointes. Ceci procure un avantage indéniable pour connecter des nano-objets unidimensionnels. Cette section présente des travaux menés sur des nanofils, structure unidimensionnelle habituellement connectée par des électrodes de plusieurs dizaines de nanomètres de largeur.

1.5.9.1 Mesures de transport sur des nanofils

Pour les nano-objets unidimensionnels, les nanofils représentent la structure la plus étudiée. Les récentes études sur leur fabrication ont montré qu'il

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

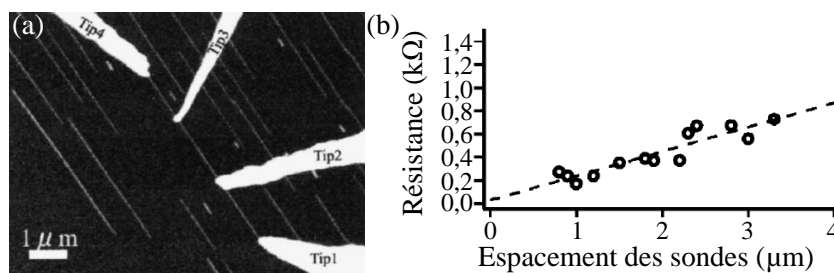


FIGURE 1.39 – (a) Image MEB d'une mesure 4-pointes sur un nanofil de $CoSi_2$. Le courant passe à travers le fil par les pointes Tip 1 et Tip 4 et les pointes Tip 2 et Tip 3 mesurent la différence de potentiel. (b) Mesure 2-pointes de la résistance en fonction de la distance séparant les deux sondes. La courbe en pointillés représente l'équation (1.38). Figure extraite de la référence [168].

existe des manières simples de fabriquer des nanofils à base de siliciure en déposant du métal sur des surfaces de silicium chauffées. Le 4T-STM étant un appareil fonctionnant sous environnement ultra-vide, il permet de fabriquer aisément dans son enceinte ces structures par dépôt et leur caractérisation *in situ*. En 2005, H. Okino *et al.* [168] ont réalisé des mesures de transport 2-pointes et 4-pointes sur des nanofils de $CoSi_2$. La figure 1.39(a) montre les quatre pointes du 4T-STM connectées sur un nanofil et (b) les résultats des mesures à deux pointes.

L'intérêt de ces mesures est de pouvoir extraire la résistivité d'un nanofil unique, conservé *in situ*, donc n'ayant subi aucune modification chimique ou structurale induite par l'environnement atmosphérique. La seule influence pouvant altérer les mesures provient du substrat sur lequel se trouvent les fils qui crée un canal supplémentaire pour le transport des électrons. Dans ce cas précis, la résistance engendrée par la barrière Schottky, entre le fil et le substrat, est de l'ordre de $10^7 \Omega$. Si l'on ne tient pas compte du substrat, la résistance d'un transport diffusif par le volume de l'objet obtenue par mesure 2-pointes est égale à :

$$R = R_{NW} + R_C = R_l \times l + R_C = \rho \frac{l}{S} + R_C \quad (1.38)$$

R_{NW} étant la résistance du nanofil, R_C la somme des résistances de contact entre les pointes et la structure, R_l la résistance par unité de longueur du fil, ρ sa résistivité, l sa longueur et S sa section. D'après les mesures et connaissant les dimensions des fils à partir des images MEB, la résistivité de ce type de fil est d'environ $31 \pm 9 \mu\Omega.cm$. Une si faible valeur de ρ en comparaison à la résistance de la barrière Schottky entre le fil et le substrat permet de dire que dans ce cas précis, le transport s'effectue par le fil, validant l'équation (1.38). Ces travaux font partie des premiers parmi les mesures de transport 4-pointes réalisées avec un 4T-STM.

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

S. Yoshimoto *et al.* [169] ont repris ces expériences en utilisant des sondes faites de nanotubes de carbone recouvertes d'un alliage de platine-iridium. Ce type de sonde a été développé pour le 4T-STM et a l'avantage d'établir des contacts faiblement résistifs sur une surface pourtant très réduite [170, 171, 172]. Avec de telles pointes, l'espacement minimal entre deux sondes atteint 30 ± 20 nm (pour plus d'informations, voir la figure 2 de la référence [169]). Les résultats de leurs mesures de résistance R_{NW} sur un nanofil unique en fonction de sa longueur (espacement des pointes) sont tracés sur la figure 1.40.

Sur cette courbe (Fig. 1.40(a)), on distingue deux régions différentes, avec une évolution linéaire de la résistance en fonction de l'espacement des sondes (transport diffusif). Deux pentes différentes sont visibles : de 30 à 600 nm, R_l vaut $57 \pm 3 \Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$, puis $19 \pm 4 \Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$ au-dessus de 600 nm. Cette diminution est due à l'augmentation du diamètre du fil de 100 ± 20 à 160 ± 20 nm, visible sur l'image MEB de la figure 1.40(b). Les valeurs de résistivité déduites de ces résultats et des dimensions du fil mesurées au MEB sont $22 \pm 6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ et $19 \pm 5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, comparables aux résultats précédents obtenus sur les mêmes fils ($31 \pm 9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ Ref.[168]).

Les mesures de transport sur les nanofils métalliques se sont développées par la suite. En 2007, A. S. Walton *et al.* [173] effectuent des expériences similaires sur des nanofils d'or, de nickel et de zinc déposés sur une surface

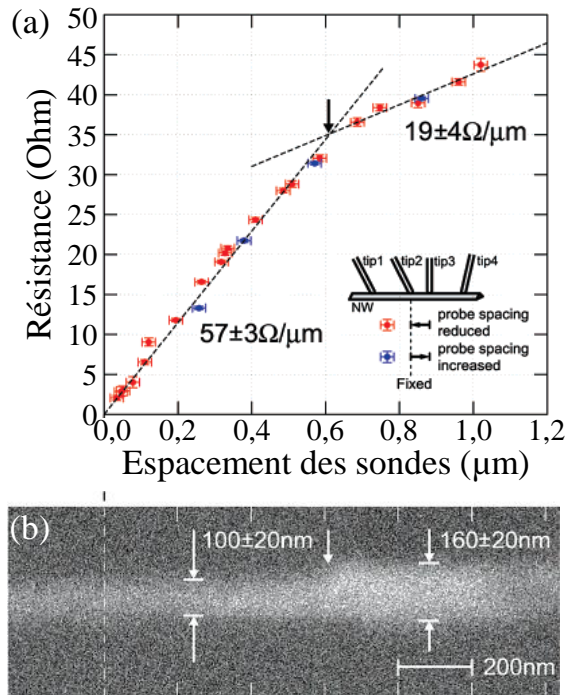


FIGURE 1.40 - (a) Courbe de la résistance R_{NW} en fonction de l'espacement des pointes. (b) Image MEB du nanofil associé montrant un changement de diamètre autour de 600 nm (flèche noire sur (a) et flèche blanche sur (b)). Les mesures ont été effectuées en rapprochant les sondes (points rouges) et en les éloignant (points blancs), sans changement de la résistance. Figure extraite de la référence [169].

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

de silicium. Sur ces trois matériaux, toutes les mesures de transport 4-pointes ont montré une réponse linéaire de la tension V au courant appliqué I , en accord avec le comportement ohmique attendu. Grâce à des images réalisées par microscopie électronique à transmission (TEM), ils ont également souligné l'impact de la polycristallinité des matériaux sur l'augmentation de la résistivité des nanofils.

Il est important de souligner que le domaine des nanofils ne se limite pas aux métaux et semi-conducteurs. Les deux dernières publications en date sur la caractérisation de nanofils par 4T-STM concernent des nanofils faits de matière organique. En 2008, M. L. Górzny *et al.* [174] ont fait l'étude de nanofils faits de "tobacco mosaic virus" (TMV) recouverts de platine. Cette molécule offre la possibilité de servir de matrice pour la fabrication de nanostructures. Le but de l'étude est de déterminer les propriétés de transport de ces nanofils en fonction du taux de recouvrement de platine et de son homogénéité.

Des recherches récentes ont également montré qu'il était possible de créer des réseaux de nanofils organiques. A. Borras *et al.* [175] ont réalisé la croissance de nanofils faits de molécules de cobalt-phthalocyanine (*CoPc*) sur des nanofils de fer-phthalocyanine (*FePc*) décorés de nanoparticules d'argent. Le transport électronique, étudié par 4T-STM, s'effectue par les liaisons π liant les molécules entre elles, ainsi que par hopping entre les nanoparticules d'argent.

1.5.9.2 La manipulation des nanofils

La section précédente présente des travaux réalisés sur des échantillons de nanofils déposés sur un substrat. Bien que les nanofils soient métalliques et le substrat semi-conducteur, ce qui permet un découplage entre les deux, les résultats obtenus doivent être interprétés comme étant ceux du système dans son ensemble, nanofil et substrat. Ceci implique que les propriétés électriques acquises par la mesure sont influencées par d'éventuels courants de fuite à travers le substrat, par des couplages capacitifs entre les systèmes, ainsi que par d'éventuelles charges résiduelles piégées dans l'environnement du nanofil, modifiant localement le potentiel.

L'un des moyens d'améliorer la qualité des mesures apporté par le 4T-STM est la possibilité de pouvoir saisir les nano-objets et de les manipuler. X. Lin *et al.* [176, 177] ont montré la faisabilité de ces expériences. En utilisant des pointes en forme de "crochet", on peut attraper un nanofil sur une surface, le suspendre dans le vide au-dessus du substrat et connecter les électrodes à l'objet pour effectuer des mesures de transport. La figure 1.41 montre un nanofil de *ZnO*, suspendu dans le vide par quatre électrodes dans le but de

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

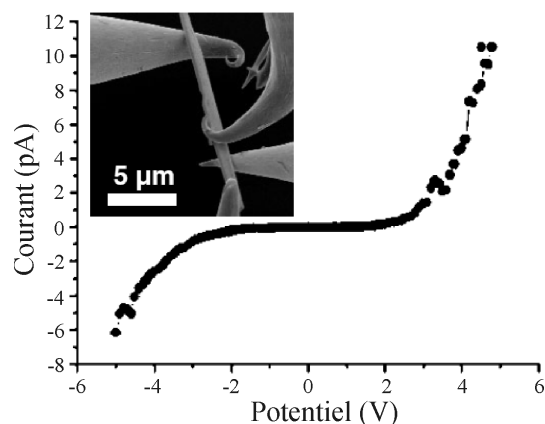


FIGURE 1.41 – Courbe $I(V)$ acquise par mesure de transport 4-pointes. Le comportement est non-linéaire et la conductivité est faible, l'image MEB en encart montre les quatre pointes connectées sur le nanofil de ZnO suspendu. Figure extraite de la référence [177].

faire des mesures de transport 4-pointes.

Ces nanofils sont semi-conducteurs comme le montre la courbe de la figure 1.41. Si les mesures étaient réalisées sur substrat, le transport électronique serait directement influencé par la surface métallique ou semi-conductrice (courant de fuite). L'utilisation d'une couche d'oxyde isolante entraînerait le piégeage de charges sous exposition du faisceau d'électrons du MEB, modifiant le potentiel environnant du fil. Les auteurs ont appliqué cette technique sur plusieurs types de nanofils faits de ZnO , de pérylène, de Ga_2O_3 et de cuprum-7,7',8,8'- tetracyanoquinodimethane (Cu -TCNQ). L'utilisation de cette technique possède néanmoins un inconvénient majeur. Comme le montre la figure 1.41, à cause de la forme des pointes, il y a une importante perte de précision sur la position et le nombre de point de contact possible.

1.5.9.3 Étude de nanofils contraints mécaniquement

L'exploitation de cette technique a ouvert le champ à d'autres domaines d'investigation. La manipulation d'objets permet de les contraindre, ce qui influence leurs propriétés de transport. Lors de leurs études sur les nanofils de ZnO , les auteurs cités précédemment ont utilisé une pointe qui vient presser le nanofil déposé sur une surface en effectuant simultanément des mesures $I(V)$ avec deux autres électrodes [178]. Les différentes étapes sont montrées sur la figure 1.42.

Les mesures effectuées sans contrainte indiquent que les nanofils étudiés dans ce cas-ci ont un caractère métallique (Fig. 1.42(a)). Des mesures de cathodoluminescence (CL) révèlent qu'ils contiennent un grand nombre de défauts, jouant le rôle de dopants. Les contacts entre les pointes et la structures

1.5 : Le Microscope à Effet Tunnel Multi-Pointes

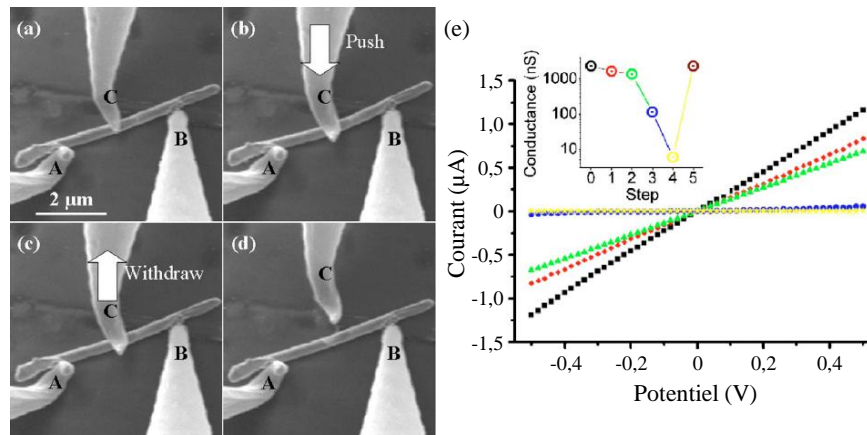


FIGURE 1.42 – (a) Deux pointes A et B sont connectées aux extrémités d'un nanofil de ZnO et mesurent sa caractéristique $I(V)$. (b) Une troisième pointe C presse et contraint le fil. (c) La pointe C est relevée, relaxant la contrainte. (d) La pointe C est déplacée loin du nanofil. (e) Mesures $I(V)$ relevées pour différentes contraintes. Le nanofil n'est d'abord soumis à aucune pression (courbe noire), puis la pointe C applique une contrainte de plus en plus forte étape par étape (courbes rouge, verte, bleue puis jaune). La contrainte est ensuite relaxée et le nanofil revient dans son état initial (courbe marron, confondue avec la courbe noire). Le graphique en insert trace l'évolution de la conductance à chaque étape. Figure extraite de la référence [178].

sont donc ohmiques et leur résistance est assez faible pour pouvoir effectuer cette expérience en utilisant uniquement deux électrodes pour les mesures de transport. La figure 1.42(e) montre une série de 6 courbes $I(V)$ relevées à 30 K. La première (noire) est une mesure sans contrainte (Fig. 1.42(a)). Pour les quatre suivantes (rouge, verte, bleue et jaune), la contrainte appliquée par la pointe C est de plus en plus importante (Fig. 1.42(b)), faisant décroître la conductivité de l'objet. En relaxant (courbe marron), la structure récupère ses propriétés de transport initiales. Ceci indique que la déformation de l'objet est essentiellement élastique et que la modification de sa conductance est réversible.

La cathodoluminescence et la littérature montrent que les défauts de surface créent des états électroniques à l'intérieur de la bande interdite du ZnO . Cette bande d'états est partiellement remplie et est responsable de la haute conductance mesurée sans contrainte de ces fils et de leur caractère métallique. Des mesures en température (35 - 460 K) ont confirmé ses explications, la conductance diminuant de $\sim 19\%$ à basse température, le nanofil de ZnO se comporte comme un métal non-cristallin. Sous l'effet de la pression de la pointe, les niveaux d'énergie des états de surface se décalent, et si E_f se retrouve en dehors de cette bande, alors la conductance diminue. En relâchant la contrainte, les états retrouvent leur énergie initiale, redonnant au nanofil sa conductance d'origine (les auteurs précisent que des expériences supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ces suppositions).

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

1.5.9.4 Mesures sur des structures plus complexes

Les recherches récentes ont permis de concevoir des structures plus complexes, des nanofils organisés en réseaux, par auto-assemblage, dans les trois directions de l'espace. La figure 1.43(a) est une image MEB d'un tel réseau de nanofils de $PbSe$, conçu par J. Zhu *et al.* [179].

Connecter des électrodes par lithographie sur une telle structure relève du défi, l'utilisation d'un 4T-STM permet d'établir très simplement des contacts sur ce réseau. Grâce à cela, les auteurs ont pu analyser les propriétés de transport de ces nanofils, en fonction de la taille du réseau et du nombre de connexions qu'il contient, une telle mesure est montrée par les figures 1.43(b) et (c).

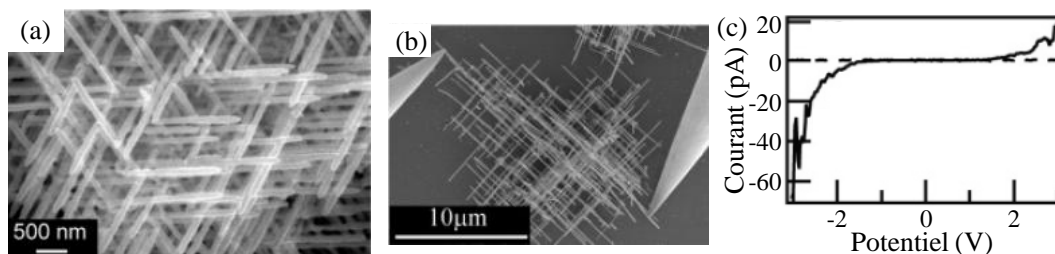


FIGURE 1.43 – (a) Image MEB d'un réseau de nanofils de $PbSe$. (b) Deux pointes sont connectées à deux extrémités du réseau, permettant de mesurer (c) sa caractéristique $I(V)$. Figure extraite de la référence [179].

1.6 Conclusion

La table 1.1 fait le sommaire de toutes les méthodes de mesure et les systèmes étudiés vus dans la section 1.5. Elle synthétise l'ensemble des publications scientifiques parues jusqu'au début de l'année 2012¹ sur les expériences menées avec un 4T-STM. Deux points importants sont à tirer de cette table. Tout d'abord, puisque nous avons là la quasi-totalité des recherches effectuées avec un 4T-STM, on peut dire que le nombre d'étude est assez faible, mais que celles-ci sont très prometteuses, étant donnés les résultats. La seconde remarque est que la plupart des expériences menées ont un caractère novateur dans la recherche sur les nano-sciences, ouvrant les portes à de grandes avancées.

La plupart des appareils existant à travers le monde sont encore plus ou moins en phase de développement. La complexité du système, le faible

1. Au 01/03/2012

1.6 : Conclusion

type d'expérience	structure
mesure de transport 2-pointes	CNT[170, 171], <i>PtIr</i> /CNT [170, 172], <i>W</i> /CNT [170], nanofils <i>CoSi₂</i> [168], nanofils de <i>ZnO</i> [177], nanofils de <i>Ga₂O₃</i> [177], nanofils de pérylène [177], nanofils de Cu-TCNQ [177], réseaux de nanofils de <i>PbSe</i> [179], réseaux de nanofils de <i>CoPc</i> – <i>Ag_{NP}</i> / <i>FePc</i> [175]
mesure de transport 3-pointes	CNT [170]
mesure de transport 4-pointes configuration alignée	<i>Si</i> (111) – 7 × 7 [147, 149], <i>Si</i> (111) – $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ – <i>Ag</i> [147, 149], <i>Si</i> (111) – <i>In</i> [151], <i>Si</i> (557) – <i>Au</i> [150], graphène/ <i>Ru</i> [160], graphène/ <i>SiC</i> [161], <i>PtIr</i> /CNT [172], nanofils <i>CoSi₂</i> [168, 169], nanofils de pérylène [176], nanofils de <i>ZnO</i> [177], nanofils de <i>Au</i> [173], nanofils de <i>Ni</i> [173], nanofils de <i>Zn</i> [173], nanofils <i>Pt</i> /TMV [174]
mesure de transport 4-pointes configuration carrée	<i>Si</i> (111) – <i>In</i> [151, 152], <i>Si</i> (557) – <i>Au</i> [150], <i>Si</i> (111) – $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ – <i>Ag</i> [148], graphène/ <i>SiC</i> [161]
mesure de transport en température	<i>Si</i> (557) – <i>Au</i> [150], <i>Si</i> (111) – 7 × 7 [149], <i>Si</i> (111) – $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ – <i>Ag</i> [149], <i>Si</i> (111) – <i>In</i> [152]
BEEM	<i>Bi</i> / <i>Si</i> (100) – 2 × 1 [162], molécules <i>C₆₀</i> [163], molécules PTCDA [163]
Potentiométrie de surface	<i>Si</i> (100) – 2 × 1 – <i>Bi</i> [165], <i>Si</i> (111) – $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ – <i>Ag</i> [165, 166], graphène/ <i>SiC</i> [167]
mesure de transport avec une structure FET	CNT[171]
mesure de transport sur des structures suspendues	CNT[170, 171], <i>PtIr</i> /CNT [170, 172], <i>W</i> /CNT [170], nanofils de pérylène [176, 177], nanofils de <i>ZnO</i> [177]
mesure de transport sous contrainte mécanique	nanofils de <i>ZnO</i> [178]

TABLE 1.1 – Liste des expériences menées avec un 4T-STM et les structures étudiées.

Chapitre 1 : La Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM))

nombre d'unités et d'informations ne rendent pas la tâche facile aux utilisateurs. Ceux-ci développent leurs instruments selon leurs besoins, donnant un caractère unique à chaque système. En effet, à un tel niveau de complexité mêlé à un taux de connaissance encore assez faible font que les choix techniques effectués pour son installation au sein d'un laboratoire ont un impact crucial sur la qualité des mesures. L'électronique de contrôle en est le parfait exemple. Elle doit à la fois avoir un degré de précision élevé, offrir une large flexibilité sur les applications possibles du système de mesure, tout en fournissant un environnement de travail simple et confortable à l'utilisateur.

Le second chapitre de cette thèse est consacré au Nanoprobe de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie UMR - 8520 situé à Villeneuve d'Ascq sur le campus universitaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (Lille 1). Ce 4T-STM fabriqué par Omicron Nanotechnology a été livré en novembre 2009 avec une électronique Nanonis conçue par SPECS.

Chapitre 2

Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

2.1 Introduction

Le Nanoprobe de l'EMN - UMR 8520 est le premier 4T-STM, outil de caractérisation de dernière génération, en France. Il a été livré courant novembre 2009 et son installation a pris une part importante au cours de ce travail de thèse. Ce chapitre est une description détaillée de la machine. La première section concerne l'enceinte UHV, constituée de deux parties, la chambre de préparation et la chambre d'analyse. La plateforme du Nanoprobe contient quatre têtes STM. La pièce fondamentale d'un STM est sa pointe, utilisée comme sonde mais également comme électrode de contact dans le cas du Nanoprobe. Les détails sur leur fabrication dans le cadre d'un STM classique, les évolutions apportées spécifiquement au Nanoprobe et leur préparation sous UHV sont détaillés en seconde partie. La troisième partie du chapitre concerne les techniques d'observation du Nanoprobe. La dernière partie commence par détailler les expériences de mesure de transport multipointes utilisées pour les travaux de ce manuscrit, puis décrit plus en détail le système de mesure de transport intégré au Nanoprobe.

2.2 L'enceinte ultra-vide

Le Nanoprobe est un ensemble de microscopes intégrés dans une enceinte sous environnement ultra-vide (UHV). Ces conditions préviennent de l'oxydation et des contaminations de l'environnement extérieur. C'est un point

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

important pour la réalisation des expériences. Comme les connexions sur des objets se font via les pointes STM, des électrodes métalliques offrant une surface de contact très réduite (c.f. Chapitre 1), la présence d'oxyde isolant au niveau des zones de contact peut dégrader fortement leur qualité. Ainsi, l'ultra-vide garantit la préparation et l'étude de matériaux et d'objets très propres.

Cette enceinte est composée de deux parties. Une chambre de préparation, dans laquelle les pointes (les sondes) et les échantillons à étudier sont préparés, et une chambre d'analyse contenant les quatre scanners STM et le MEB. La figure 2.1 montre une photographie de cette enceinte, sur laquelle sont indiquées les deux chambres et la colonne du MEB.

Le vide de l'enceinte se situe dans la gamme 10^{-10} mbar. Celui-ci est maintenu par des pompes ioniques (PI) (VARIAN Vacuum Technologies) et des pompes à sublimation de titane (TSP), qui piègent les molécules présentes dans l'enceinte sur ses parois. Des systèmes de pompes à deux étages (pompe primaire/pompe turbo-moléculaire TMU261, Pfeiffer Vacuum, 1000 tours/sec.) connectés par des vannes pneumatiques sont utilisés pour faire le vide dans l'enceinte lorsque celle-ci est remise à l'air. Les vannes pneumatiques entre les pompes turbo-moléculaires et l'enceinte sont forcées en position fermée automatiquement par le contrôleur en cas d'arrêt des pompes

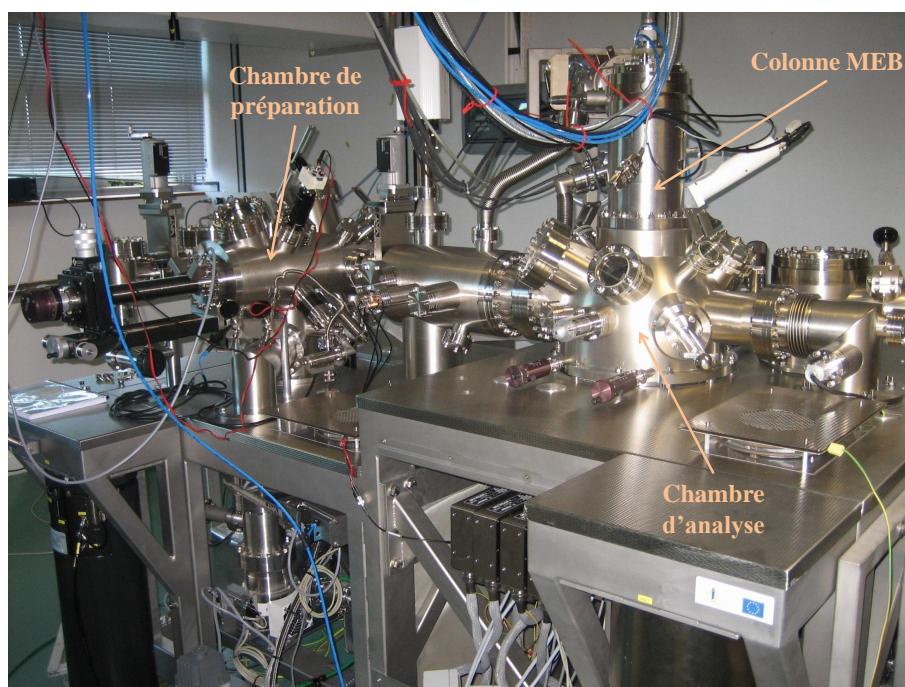


FIGURE 2.1 – Photographie de l'enceinte ultra-vide du Nanoprobe.

ou de coupure de l'alimentation principale du système. La lecture de la pression se fait par des jauges ioniques et le contrôleur coupe les systèmes de pompage PI + TSP automatiquement lorsque la pression mesurée dépasse les 10^{-7} mbar pour prévenir des dommages (cette option peut être désactivée par l'utilisateur). Chacune des deux chambres possède son propre système de pompage.

Dans la chambre de préparation, le système de pompage primaire/turbo-moléculaire est également connecté par une vanne d'angle mécanique au sas d'introduction ainsi qu'à la ligne d'introduction de gaz, qui est purgée lorsqu'elle n'est pas utilisée.

2.2.1 La chambre de préparation

Comme son nom l'indique, la chambre de préparation est utilisée pour préparer les pointes du microscope et les échantillons à étudier. Pour réaliser ces opérations nous avons besoin de plusieurs éléments. Nous avons besoin d'électrodes pour établir des contacts électriques, d'éléments chauffants pour recuire et dégazer les échantillons, des systèmes de transfert pour réaliser des dépôts et transférer les objets à l'intérieur de l'enceinte et, enfin, des compartiments de stockage pour conserver les objets dans l'environnement UHV.

2.2.1.1 Organisation de la chambre

La chambre de préparation est composée de trois parties et de deux vannes principales visibles sur la figure 2.2 de la page 84. En bas à droite de la photographie se trouve le sas d'introduction qui permet le transit des objets entre l'environnement extérieur et le milieu UHV. Jusqu'à six objets à la fois peuvent y être transférés. Le vide nécessaire à l'ouverture au reste du système se fait par pompage turbo-moléculaire pendant au minimum deux heures.

La vanne V_{int} , qui ouvre sur le reste de la chambre, donne sur le sas de stockage pouvant accueillir six objets (pointes et échantillons). Ce sas est directement relié à l'enceinte principale de la chambre, dans laquelle s'effectue la préparation des pointes et des échantillons.

Les différents outils que contient l'enceinte principale de la chambre permettent de désoxyder et de dégazer des objets, de préparer des surfaces, de faire des dépôts et de transférer des nano-objets d'un substrat à un autre. Elle est connectée à la chambre d'analyse par la vanne V_t située à son extrémité. Il est important d'isoler les deux chambres pour empêcher que les contaminations issues des étapes de préparation polluent la chambre d'analyse.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

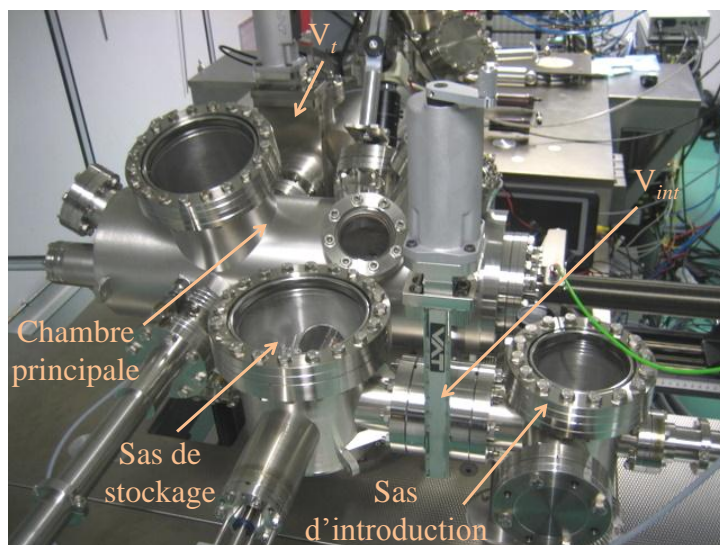


FIGURE 2.2 – Photographie de la chambre de préparation du Nanoprobe. Les trois parties et les deux vannes principales sont indiquées en rose.

2.2.1.2 Les transferts à l'intérieur de la chambre

La figure 2.3 montre une photographie de la chambre de préparation sur laquelle ont été ajoutés par des encarts roses les éléments utilisés pour les transferts. Leur position sur la photographie principale est indiquée par des flèches jaunes.

L'introduction des objets dans l'enceinte se fait par le biais d'une canne de transfert (en bas à droite) accessible depuis le sas d'introduction. Celle-ci contient six compartiments prévus à cet effet. Cette canne sert à acheminer le matériel vers le sas de stockage où un wobblestick¹ (wobblestick 1 en bas à gauche) permet d'attraper les objets pour les placer dans les compartiments du sas de stockage ou sur le manipulateur de l'enceinte principale (en haut à droite).

Le manipulateur peut effectuer des translations dans les trois directions de l'espace, et une rotation autour de son axe. Il peut être déplacé jusqu'à l'autre extrémité de la chambre, où un second wobblestick (wobblestick 2 à gauche) sert à transférer les objets entre ce manipulateur, une station de chauffage et une seconde canne de transfert.

Cette seconde canne de transfert (indiquée sur la gauche de l'image) est équipée d'une tête mobile (rotation, tête apparente sur l'encart en haut à gauche) et sert à transférer les objets entre la chambre de préparation et la chambre d'analyse.

1. wobblestick : pince

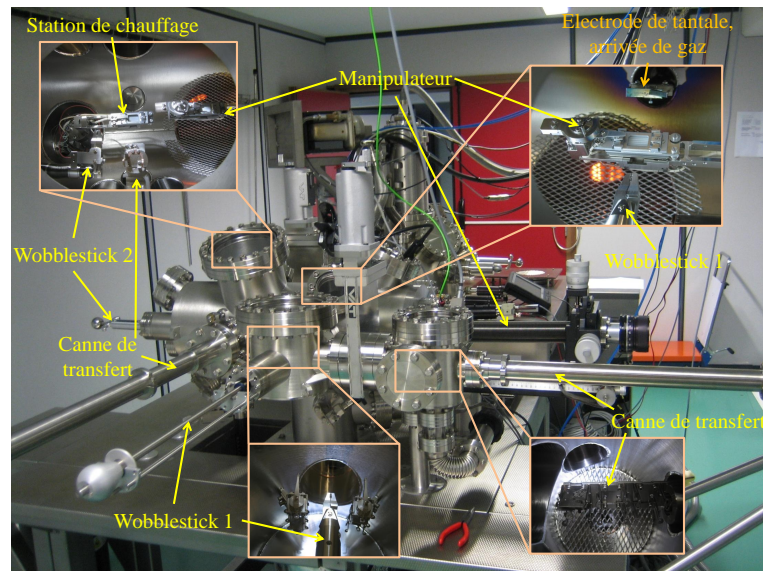


FIGURE 2.3 – Outils de transfert de la chambre de préparation.

2.2.1.3 La préparation du matériel

La préparation des échantillons s'effectue sur le manipulateur de la figure 2.4. Les échantillons à étudier sont chauffés par effet Joule (polarisation de l'échantillon et passage d'un courant direct) ou par chauffage radiatif. Ce dernier mode de chauffage est réalisé grâce à une résistance chauffante protégée par du nitrure de bore capable de chauffer l'échantillon jusqu'à 1170 K. Un thermocouple (type K, $NiCr/Ni$) placé sur le système permet de contrôler la température de l'étage chauffant (1050 K pour un échantillon à 1170 K). La rotation de l'axe du manipulateur donne la possibilité d'orienter la surface de l'échantillon vers un des hublots de la chambre à travers lequel un pyromètre peut être utilisé pour contrôler directement la température de la surface.

La préparation des pointes, détaillée dans la section 2.3.3, s'effectue sur le

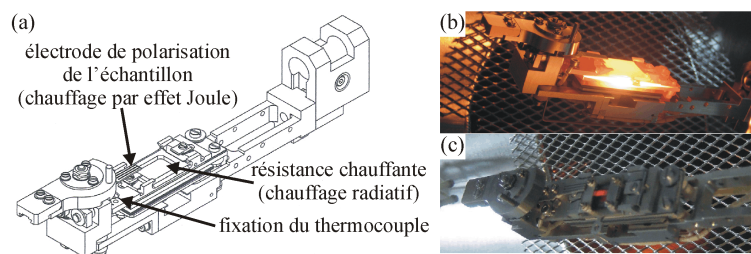
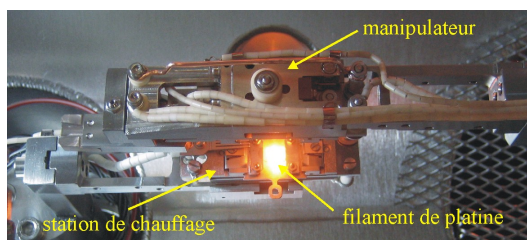


FIGURE 2.4 – (a) Représentation schématique de la tête du manipulateur de la chambre de préparation. (b) Échantillon chauffé par chauffage radiatif. (c) Échantillon chauffé par effet Joule.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

FIGURE 2.5 – Évaporation par effet Joule de platine à partir d'un filament placé sur la station de chauffage en vis à vis d'une surface positionnée juste au-dessus sur le manipulateur.



même outil grâce à l'électrode de tantale située à côté (Fig. 2.16, Sec. 2.3.3). L'électrode de tantale est placée sur la même bride qu'une ligne d'introduction de gaz (Fig. 2.3, encart en haut à droite) qui injecte dans l'enceinte des gaz de manière contrôlée par une vanne de fuite depuis l'extérieur. Un filament placé devant cette arrivée permet de craquer les gaz.

Une station de chauffage montrée par la figure 2.5 (déjà visible sur l'encart en haut à gauche de la figure 2.3), dont la conception est identique à la tête du manipulateur (Fig. 2.4), est disponible à l'autre extrémité de l'enceinte. A cet endroit, la combinaison manipulateur/canne de transfert/station de chauffage permet d'effectuer plusieurs opérations.

En utilisant la station de chauffage et le manipulateur, il est possible de déposer des matériaux sur une surface par évaporation tout en contrôlant la température des deux éléments. Sur la figure 2.5 un filament de platine est chauffé par effet Joule sur la station de chauffage. Un échantillon placé sur le manipulateur est positionné en face de lui, sur lequel le métal évaporé se dépose.

En utilisant la canne de transfert et la station de chauffage, il est possible d'effectuer des transferts entre deux substrats, par contact direct. Dans le cadre des expériences décrites dans le chapitre 3, cette technique permet de déposer *in situ* des nanostructures fabriquées par épitaxie depuis leur substrat de croissance sur une surface propre, préalablement préparée dans l'environnement UHV de l'enceinte.

A cette extrémité de l'enceinte, des brides supplémentaires ont été prévues sur le bâti afin d'avoir la possibilité d'inclure d'autres instruments de caractérisation ou de croissance (spectromètre de masse, cellule d'effusion...).

2.2.2 La chambre d'analyse

Une fois les pointes et les échantillons préparés, ils sont transférés vers la chambre d'analyse. C'est dans celle-ci que sont réalisées les expériences.

2.2.2.1 Organisation de la chambre

Cette chambre est composée de trois parties indiquées en rose sur la figure 2.6 ainsi que d'une colonne MEB. Il y a la chambre de pompage qui assure le vide, l'enceinte principale qui contient la plateforme de caractérisation et un sas de stockage qui peut être isolé de la chambre.

La chambre d'analyse est isolée de la chambre de préparation par la vanne mécanique V_t , déjà présentée dans la section précédente. Lorsque les échantillons sont transférés depuis la chambre de préparation, ils traversent la chambre de pompage et arrivent directement dans l'enceinte principale.

Celle-ci contient la plateforme de caractérisation, présentée dans la section suivante, et un carrousel de stockage (carrousel 1, dix emplacements). Sur le haut de l'enceinte est placée la colonne du MEB (Fig. 2.6) qui donne une vue d'ensemble sur les quatre STM et l'échantillon de la plateforme.

Un dernier sas, isolé par une vanne mécanique, est connecté à l'enceinte principale (Fig. 2.6, à droite). Celui-ci peut servir au stockage des objets grâce à un second carrousel identique (carrousel 2), ou comme sas d'introduction direct dans la chambre d'analyse (la pompe turbo-moléculaire y est directement connectée par une vanne d'angle mécanique, comme pour le sas d'introduction principal).

La jauge ionique mesurant la pression de la chambre est placée sur l'enceinte principale, afin d'être au plus proche de la plateforme de caractérisation.

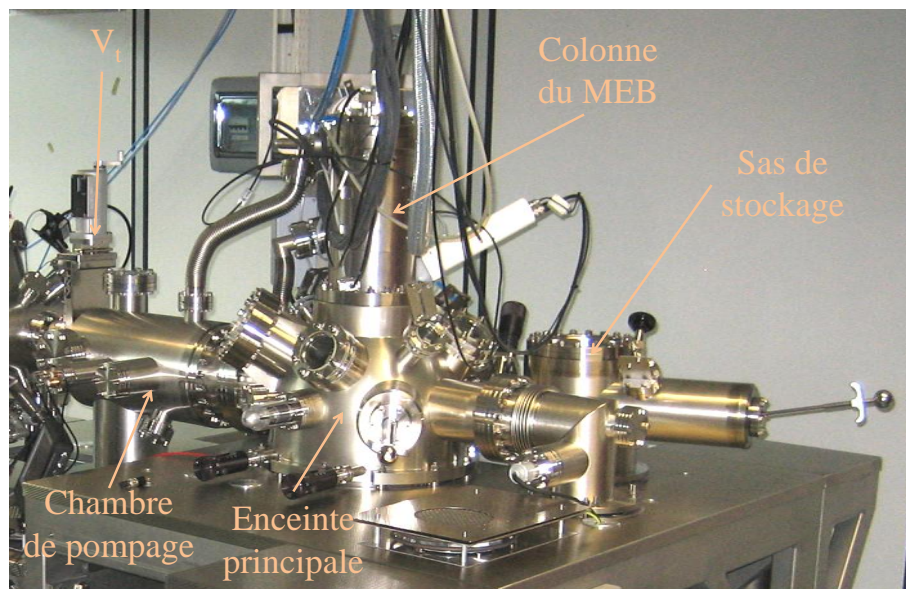


FIGURE 2.6 – Photographie de la chambre d'analyse du Nanoprobe.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

2.2.2.2 Organisation de la plateforme de caractérisation

La figure 2.7 montre la plateforme contenant les quatre scanners STM, numérotés de PS1 à PS4 sur le schéma (b). Ils sont placés autour de l'échantillon (PS5). L'orientation de la photographie (a) et du schéma (b) est identique, avec PS1 en bas. Les flèches de couleur sur (a), (b) et (c) indiquent les mêmes vis de la plateforme. Il y a deux types de scanner. Trois scanners basse-résolution (BR) (PS1, PS2 et PS4) et un scanner haute-résolution (HR) (PS3).

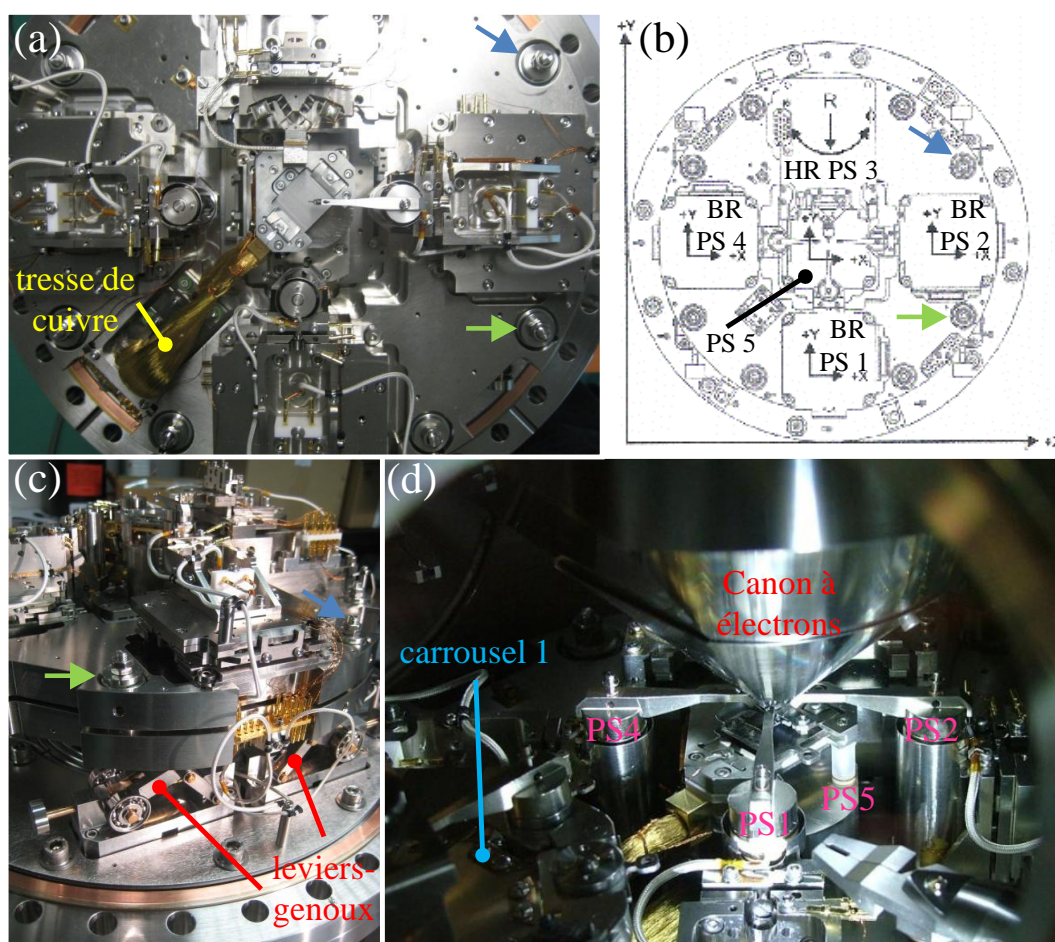


FIGURE 2.7 – (a) Photographie (vue du dessus) de la plateforme contenant les quatre scanners STM (un haute-résolution (HR) et trois basse-résolution (BR)) et l'échantillon du Nanoprobe (plateforme PS5). Une seule pointe (BR - PS2) y est installée. Le schéma (b) montre les directions de déplacement des cinq unités, la direction Z n'étant pas représentée. La photographie (c) de la plateforme remise à l'air prise de côté montre deux des quatre "leviers-genoux" utilisés pour surélever la plateforme qui devient isolée du reste du bâti. Les flèches vertes et bleues sur (a), (b) et (c) pointent sur des vis identiques. La photographie (d) prise de l'extérieur par un hublot montre la plateforme avec trois pointes (BR - PS1, PS2 et PS4) en position au-dessus de l'échantillon (PS5), le canon à électrons du MEB au-dessus de la plateforme et le carrousel 1 de stockage de la chambre sur la gauche.

Chaque unité peut être déplacée dans les trois directions de l'espace (X , Y , Z pour les scanners BR R , ϕ , Z pour le HR, Fig. 2.7(b)), excepté l'échantillon qui n'a pas de déplacement en Z . Les détails à propos des caractéristiques des scanners sont donnés dans la section 2.4.2. Le MEB situé au-dessus de cette plateforme (Fig. 2.7(d)) a servi principalement d'outil de localisation lors de ma thèse. Grâce à celui-ci, les pointes sont précisément positionnées sur une structure.

La photographie (c) montre des "leviers-genoux" qui servent à découpler la plateforme du bâti (en étant surélevée), ou à la déposer sur une table mobile en X et Y , manipulable depuis l'extérieur de l'enceinte. Cette table mobile permet de déplacer tous les éléments de la plateforme simultanément. Ceci permet de ne pas modifier la configuration du système (positions relatives entre les pointes et l'échantillon) pendant une expérience alors que l'utilisateur souhaite observer une autre zone au MEB. Seulement, lorsqu'elle est déposée sur cette table, la plateforme perd en stabilité mécanique.

La tresse de cuivre de la figure 2.7(a) établit un transfert thermique entre PS5 (l'échantillon) et le cryostat (KONTI-Cryostat, 4 - 475 K, CryoVac) placé sous le microscope. Un flux d'azote liquide (LN_2) permet de refroidir l'échantillon jusqu'à 120 K. Un flux d'hélium liquide (LHe) refroidit l'échantillon jusqu'à 30 K. La figure 2.8(a) montre l'évolution temporelle de la température de l'échantillon PS5 (carrés noirs) et du cryostat (ronds rouges) lors d'un refroidissement à l'azote liquide. Le graphique montre que 80 minutes suffisent pour avoir une température stable sur l'échantillon (inertie thermique du système). Les données de la figure 2.8(b) montrent la différence de température entre l'échantillon et le cryostat.

La mesure de la température près de l'échantillon se fait par le biais

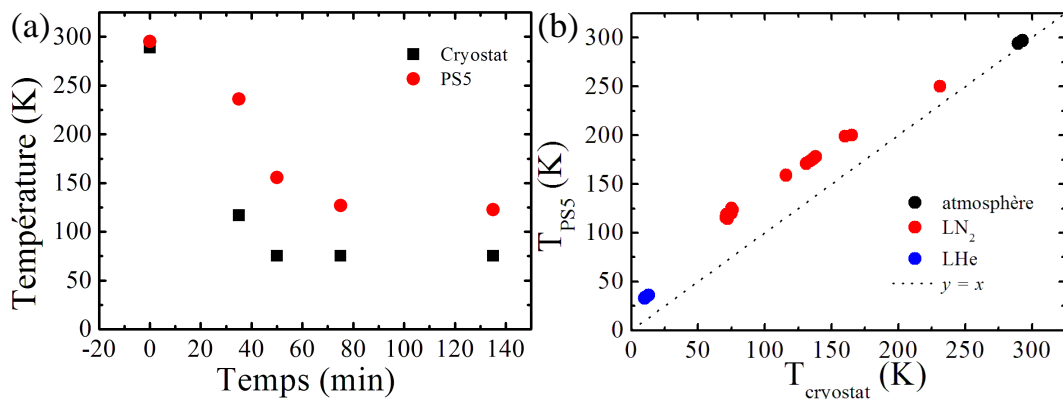


FIGURE 2.8 – (a) Évolution de la température du cryostat et de l'échantillon (PS5) en fonction du temps pour un refroidissement LN_2 . (b) Température de l'échantillon (PS5) en fonction de la température du cryostat. En rouge, refroidissement LN_2 , en bleu, refroidissement LHe. Droite en pointillés : $y = x$.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

d'une résistance de platine (Pt 100) et par une diode silicium sur le cryostat (DT-470-CO-13). Un contrôleur de température (Lakeshore 331S) permet d'afficher les deux températures simultanément. La température du cryostat peut être contrôlée en régulant directement le flux d'azote ou d'hélium, diminuant la consommation, mais cette technique ne permet pas une bonne stabilité et précision.

Un moyen plus simple et efficace est d'utiliser les résistances chauffantes placées sur PS5 (50Ω) et le cryostat (25Ω) qui permettent de chauffer ces deux étages. La température maximale² de l'échantillon est limitée à 500 K, la puissance de chauffage ne doit pas excéder 10 W et le courant 0,4 A, sous peine d'endommager le système. Le contrôleur de température alimente la résistance du cryostat de manière contrôlée par un régulateur PID en ajustant la puissance de chauffage (50 W, 1 A, 50 V maximum), 1 A étant la limite de courant maximale supportée par la résistance chauffante. Il ne peut être utilisé pour chauffer PS5 car le courant débité est trop élevé. La stabilisation de la température nécessite environ une heure également.

2.2.2.3 Les transferts

chambre d'analyse - chambre de préparation La chambre d'analyse comporte trois wobblestick. Le transfert des objets depuis/vers la chambre de préparation se fait grâce à la canne de transfert située sur la gauche de la figure 2.3. A l'aide du wobblestick 1, les objets sont transférés entre la tête de la canne et le carrousel 1 contenant dix emplacement (Fig. 2.9).

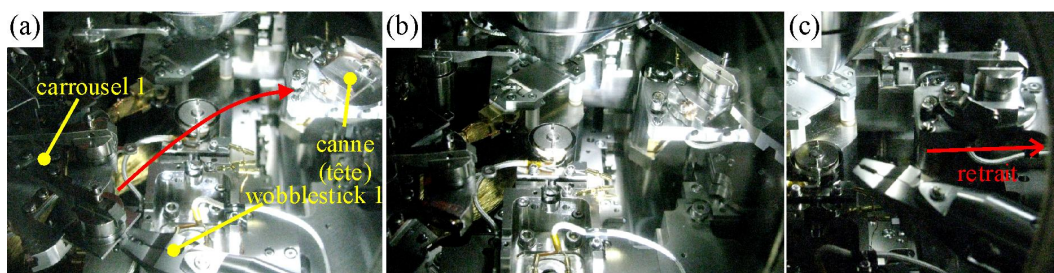


FIGURE 2.9 – Transfert d'une pointe basse-résolution du carrousel 1 (chambre d'analyse) sur la canne de transfert (vers la chambre de préparation). (a) La pointe est saisie avec le wobblestick 1 afin d'être transportée (flèche rouge) et (b) insérée sur la tête de la canne. (c) La tête pivotante est orientée pour rétracter la canne vers la chambre de préparation.

enceinte principale - sas de stockage Le sas de stockage de la chambre d'analyse contient un second carrousel (carrousel 2, c.f. Sec. 2.2.2.1). Un second wobblestick (wobblestick 2) permet de transférer les objets directement

2. La température maximale atteinte sur le Nanoprobe fut de 238°C.

entre les deux carrousels. L'image (a) de la figure 2.10 montre la vision de l'utilisateur lors de ce transfert. Celui-ci manipule le wobblestick 2 et voit l'intérieur du sas montré par (c) avec le carrousel 2 et, par le hublot en haut à gauche de (a), le carrousel 1 (Fig. 2.10(b)).

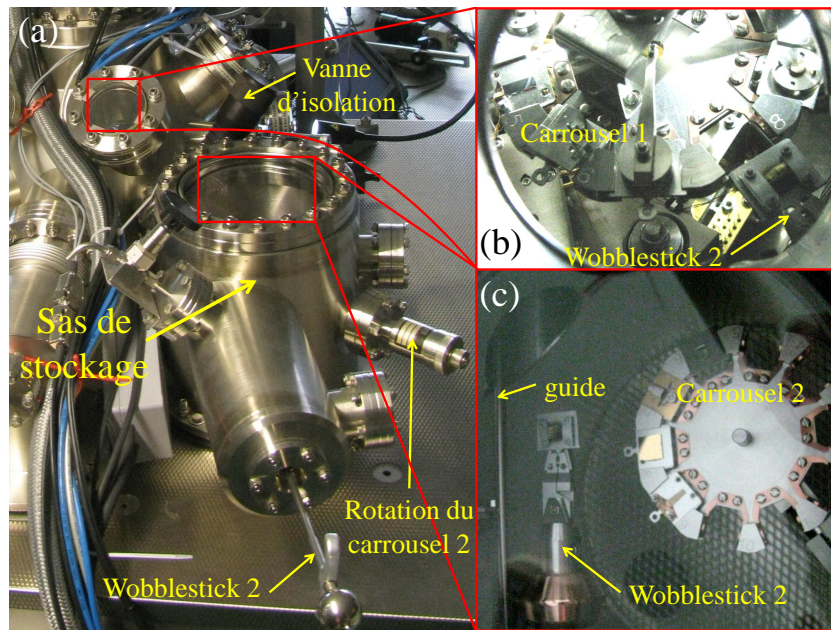


FIGURE 2.10 – Transfert d'un échantillon entre le carrousel 2 (sas de stockage) et le carrousel 1 (enceinte principale de la chambre d'analyse). (a) Vue depuis la position de l'utilisateur. (b) Vue par le hublot sur le carrousel 1. (c) Vue à l'intérieur du sas de stockage avec le carrousel 2. Le guide indiqué en jaune sert à guider le wobblestick 2 d'une chambre à l'autre.

la pointe haute-résolution La pointe HR est transférée avec son support sur le scanner PS5 (moteur de l'échantillon), accessible avec le wobblestick 1. On utilise le moteur PS3 télécommandé pour insérer la pointe dans le scanner et la retirer de son support, comme le montre la figure 2.11.

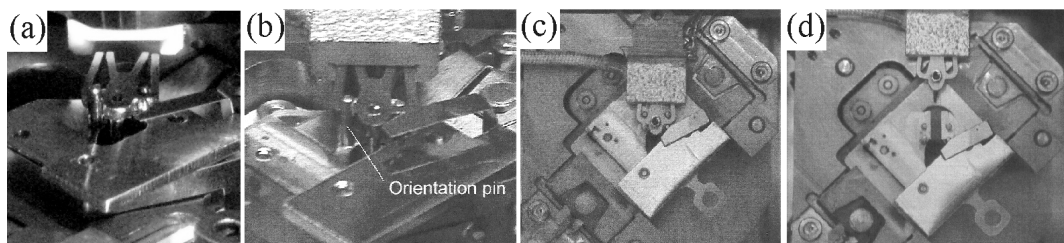


FIGURE 2.11 – Transfert d'une pointe haute-résolution de son support placé sur PS5 (emplacement de l'échantillon) sur le scanner PS3. (a) Approche du scanner, (b) préhension de la pointe, (c) serrage mécanique, (d) retrait du scanner.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

Les pointes basse-résolution Les pointes BR sont transférées entre le carrousel 1 et les scanners PS1, PS2 et PS4. Le transfert depuis/vers PS1 et PS2 se fait grâce au wobblestick 1. Seul le wobblestick 3 placé de l'autre côté de la chambre permet d'accéder à PS4. La figure 2.12(b) est un schéma de l'enceinte vue du dessus. L'image (a) montre la position de l'utilisateur pour transférer les pointes depuis/vers le scanner PS4 et (c) depuis/vers les scanners PS1 et PS2. Des flèches de couleur indiquent des hublots identiques sur les trois images.

La séquence d'images (d-g) montre un transfert d'une pointe BR depuis le carrousel 1 vers PS2. Les pointes sont décrites dans la section 2.3. On retire la pointe de son support aimanté pour la déposer sur la tête du scanner (aussi aimantée). La séquence d'images (h-k) montre un transfert d'une pointe BR depuis PS4 vers le carrousel.

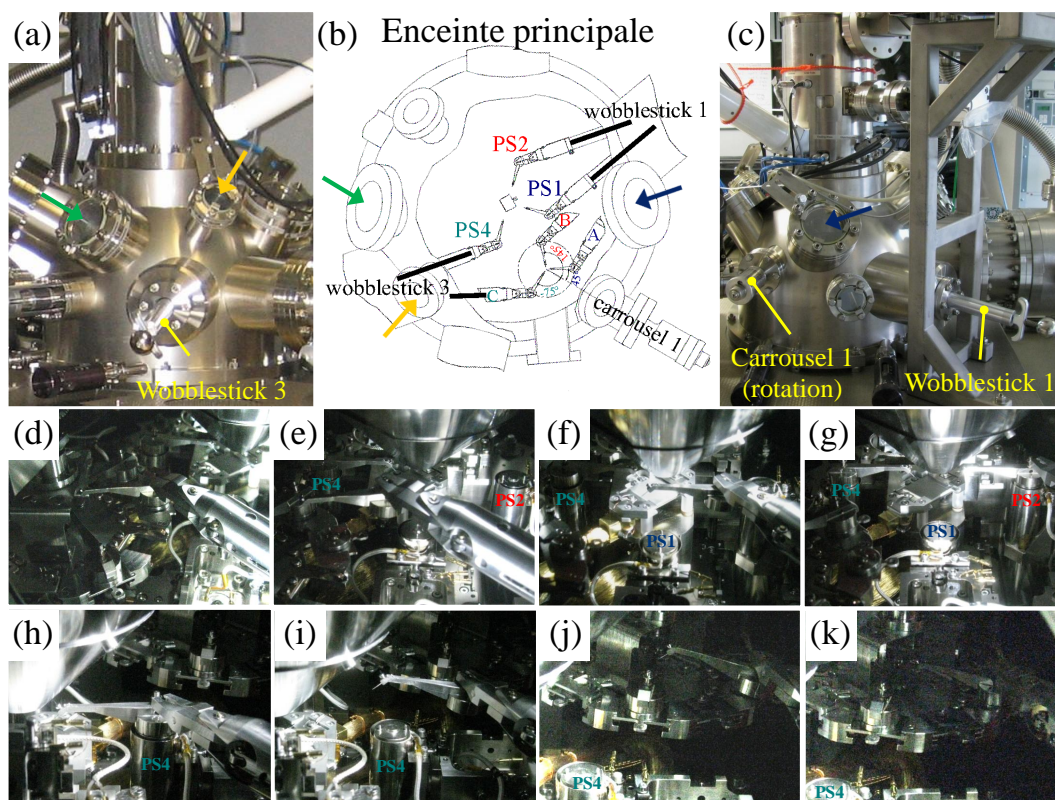


FIGURE 2.12 – Transferts des pointes basse-résolution à partir du carrousel 1 sur les scanners PS1, PS2 et PS4. (a)(c) Vues des positions de travail pour les transferts sur les scanners (a) PS4 et (c) PS1 et PS2. (b) Schéma de l'enceinte principale vue du dessus. Les flèches de couleurs identiques pointent les mêmes hublots. (d-g) ((h-k)) Transfert vu depuis le hublot pointé en vert (bleu) sur (b) et (a)((c)) d'une pointe basse-résolution depuis PS4 sur (vers PS2 depuis) le carrousel 1 avec le wobblestick 3 (wobblestick 1).

2.3 Les pointes du microscope

Le modèle standard de Nanoprobe conçu par Omicron contient quatre scanners dits basse-résolution. Le Nanoprobe de l'IEMN n'en possède que trois. La figure 2.13(a) montre un exemple de pointe ainsi qu'un support adapté. Le fil à partir duquel est usinée la pointe est fixé mécaniquement au bout d'un levier dont la base est constituée d'un aimant.

Le Nanoprobe de l'IEMN possède également un scanner haute-résolution, moins sensible aux vibrations. Il est placé en PS3. La pointe de ce scanner (Fig. 2.13(b)) est d'architecture différente. Le fil est serré mécaniquement par effet ressort dans un tube placé à l'extrémité du support. Celui-ci est serré directement dans le scanner (Fig. 2.11). Ce système plus rigide et plus compact offre la possibilité d'avoir une longueur de fil plus courte, offrant une meilleure stabilité mécanique. Le porte-pointe adapté à la pointe est montré sur la figure 2.13(b).

La méthode d'usinage du fil pour fabriquer ces deux types de pointe est identique. Néanmoins, pour les BR, le fil est usiné puis monté sur le support, alors qu'il est d'abord fixé au support HR avant la fabrication de la pointe (c.f. Sec. 2.3.1).

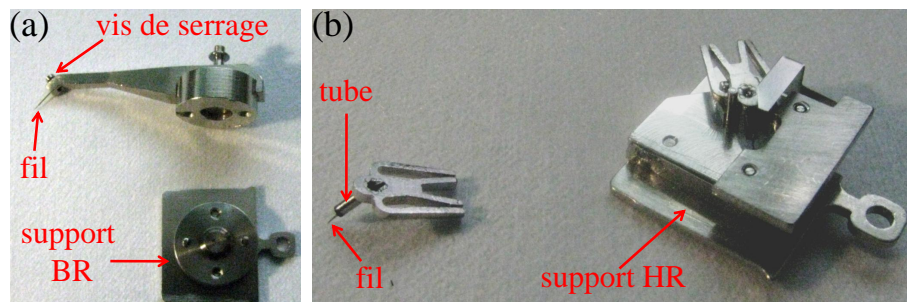


FIGURE 2.13 – Photographies des pointes du Nanoprobe. (a) Pointe basse-résolution et son support aimanté. (b) Pointe haute-résolution et son support dans lequel est placée une seconde pointe.

2.3.1 La fabrication des pointes en tungstène pour la Microscopie à Effet Tunnel

La procédure standard utilisée pour fabriquer les pointes de STM consiste à faire une attaque électrochimique d'un fil de tungstène (W) polycristallin de 0,125 mm de diamètre (utilisé à l'IEMN) dans une solution d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) [180, 181]. Le fil (anode), plongé dans la solution de $NaOH$, est entouré d'une électrode circulaire de tantale. Le schéma du montage est représenté sur la figure 2.14. Les réactions sont les suivantes :

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

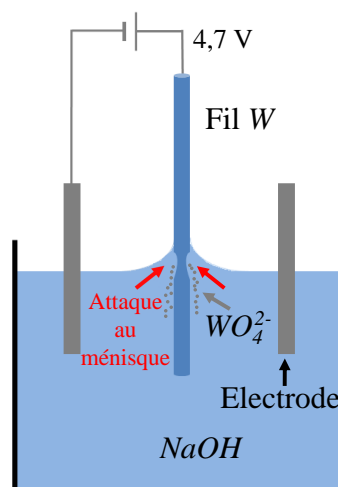
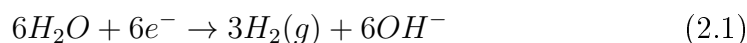
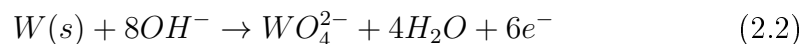


FIGURE 2.14 – Représentation schématique du mécanisme d'attaque électrochimique.



à la cathode,



à l'anode. La réaction finale est donc :



La solution de $NaOH$ se fait par dissolution de 4,5 g de cristaux purs dans 70 ml d'eau distillée (concentration de $0,62 \text{ mol.L}^{-1}$). La polarisation utilisée pour l'électrolyse est de 4,7 V. Une pointe oxydée procure des contacts de faible qualité. Elle perturbe également la qualité de la barrière tunnel en mode STM ce qui dégrade la qualité des analyses. Une faible polarisation permet une plus faible formation d'oxyde [182].

L'attaque se fait principalement au ménisque. Le résidu d'oxyde tungstène attaqué tombe dans la solution et forme un écran autour de la partie immergée du fil. Celle-ci est donc moins attaquée qu'au niveau du ménisque et son poids conduit à la rupture mécanique du fil [180]. Pour éviter la poursuite de l'électrolyse et donc l'érosion de la pointe formée, une électronique de contrôle fabriquée à l'IEMN détecte la chute du courant et coupe la polarisation des deux électrodes. De tels systèmes sont décrits en détail dans la littérature [180, 182, 183].

2.3.2 Les pointes du Nanoprobe

La fabrication des pointes du Nanoprobe est basée sur la procédure décrite auparavant. Pour les pointes BR, le fil est usiné puis monté sur le support via la vis de serrage. La figure 2.13 montre une pointe avec un fil d'environ 5 mm de longueur (cette taille moyenne doit cependant être ajustée en fonction du type d'expérience réalisée, l'espace entre l'échantillon et le MEB étant limité). Les pointes de cette longueur doivent être fabriquées avec un fil de diamètre plus important (0,250 mm) pour augmenter leur rigidité et ainsi obtenir des sondes moins sensibles aux vibrations.

Un diamètre de fil trop important peut gêner le chauffage de la pointe en UHV (Sec. 2.3.3). Avant la formation de l'apex, l'extrémité du fil sur lequel est usinée la pointe est donc amincie par l'attaque chimique pour augmenter la résistivité électrique du fil. Une extrémité amincie confère également une plus grande marge de manœuvre dans le placement de plusieurs pointes sur une nanostructure (Fig. 2.18(b) dans la suite du manuscrit). La procédure détaillée de la fabrication d'une pointe est la suivante :

nettoyage du fil Le fil de tungstène est plongé entièrement dans la solution pour un décapage de la surface du fil par électrolyse durant quelques secondes.

diminution du diamètre du fil Le fil est plongé de 3 mm dans la solution. On laisse la réaction s'effectuer pendant 5 min en polarisation DC (Fig. 2.15(a)).

amincissement progressif de la pointe Le fil est rétracté de 0,06 mm toutes les 30 secondes, 15 fois de suite (Fig. 2.15(b))(le total de ces 2 étapes

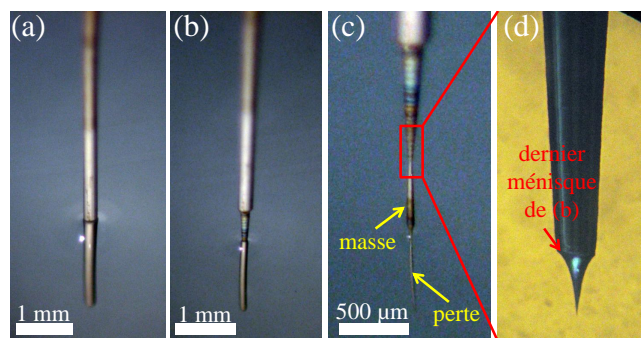


FIGURE 2.15 – Étapes de fabrication des pointes du Nanoprobe. (a) Diminution du diamètre du fil (5 min). (b) Amincissement progressif de la pointe (30 s, 15 fois). (c) Création de la masse qui servira à la rupture mécanique formant la pointe. Après la rupture de la partie perdue du fil indiquée en jaune on reprend l'attaque au niveau du dernier ménisque de (b) dans l'encadré rouge et pointé sur l'image (d) montrant un contrôle au microscope optique de la pointe finie.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

de 12 min 30 s).

création de la masse Le fil est assez mince pour fabriquer la pointe (environ $100\ \mu\text{m}$). Il est rétracté de $0,78\ \text{mm}$, on laisse l'attaque s'effectuer jusqu'à la rupture, formant la masse destinée à la rupture mécanique finale du fil (Fig. 2.15(c)) décrite dans la section précédente (Sec. 2.3.1).

formation de l'apex Le fil est à nouveau immergé dans la solution, formant un ménisque au-dessus de la masselotte créée à l'étape précédente. On relance l'attaque jusqu'à la rupture mécanique formant l'apex.

nettoyage et contrôle Une fois la fabrication terminée, la pointe est rincée à l'eau distillée puis à l'alcool et séchée à l'azote. Son état est contrôlé au microscope optique (Fig. 2.15(d)).

Les pointes haute-résolution sont fabriquées de manière identique, le fil étant préalablement fixé mécaniquement à l'intérieur du tube du support. La procédure débute avec un ménisque au plus près du tube. Les pointes obtenues par cette méthode ont un rayon de courbure compris entre 5 et $25\ \text{nm}$, avec un taux de réussite d'environ 70% .

2.3.3 La préparation sous ultra-vide

Après la fabrication par électrolyse, une couche d'oxyde se forme sur la pointe. Celle-ci dégrade la qualité des contacts et de la jonction tunnel en STM. La pointe doit subir une préparation directement dans l'enceinte du microscope sous UHV pour retirer cette couche d'oxyde et la rendre la plus propre possible.

Le décapage en UHV des pointes se fait par sublimation de sa couche d'oxyde par effet Joule. Pour cela, la pointe est placée sur le manipulateur de la chambre de préparation. Elle est mise en contact avec une électrode de tantale reliée à la masse. Le montage est visible sur la figure 2.16. Dans l'encart en bas à droite, on voit la pointe en place sur le manipulateur. Elle est connectée à l'électrode de tantale fixée sur la même bride que les lignes de gaz. Une caméra est utilisée pour visualiser l'extrémité connectée du fil.

La pointe est chauffée à haute température jusqu'à obtenir une couleur orange ($\sim 1000\ \text{K}$), ce qui correspond à un courant d'environ $3\ \text{A}$ lorsque le contact est réalisé sur la partie amincie du fil. En général, une mise en contact avec un fil de $0,25\ \text{mm}$ de diamètre nécessite un courant souvent supérieur à $5\ \text{A}$ en continu, ce qui est supérieur à la limite de tolérance du

2.3 : Les pointes du microscope

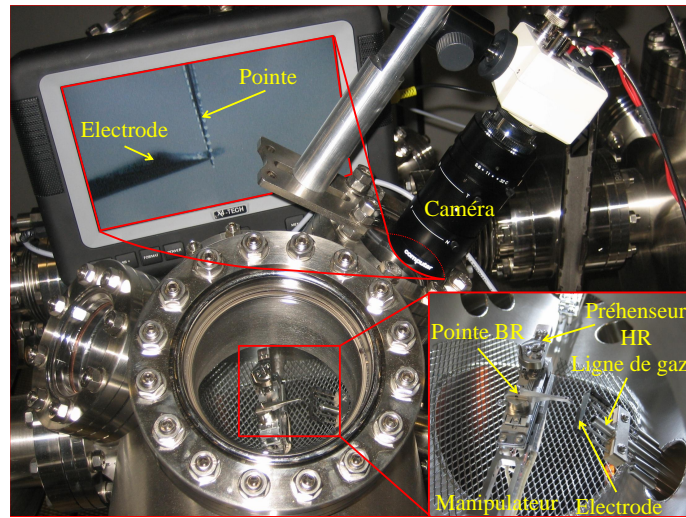


FIGURE 2.16 – Préparation d'une pointe BR par chauffage par effet Joule contrôlée à la caméra. La pointe avec son support est déposée sur le manipulateur puis connectée à l'électrode de tantale avant d'être polarisée.

manipulateur. La durée du chauffage est d'au moins une heure. La pointe est ensuite amenée à des températures plus élevées pendant des temps très brefs (couleur jaune, 0,5 - 0,6 A supplémentaire).

Les pointes HR nécessitent un transfert supplémentaire pour être préparées. Mises en place sur leur support, elles ne peuvent pas être connectées à l'électrode de tantale. Un préhenseur placé à l'extrémité du manipulateur est prévu à cet effet. La figure 2.17 montre comment effectuer ce transfert entre la tête mobile de la canne reliant les 2 chambres du microscope et le

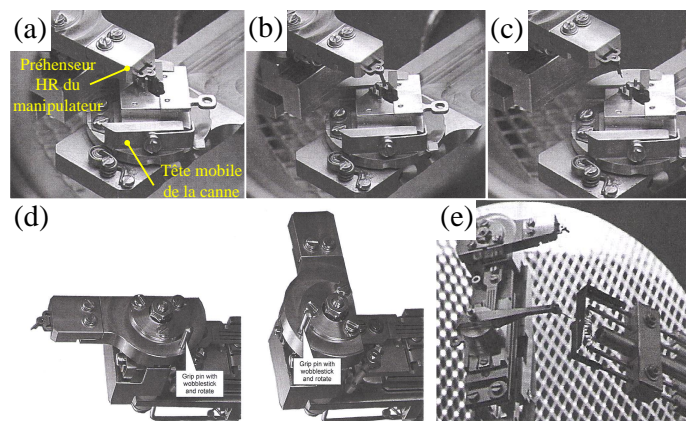


FIGURE 2.17 – Transfert d'une pointe HR depuis son support sur la tête mobile de la canne de transfert vers le manipulateur. (a - c) Préhension et extraction de la pointe de son support. (d) Rotation de l'extrémité du manipulateur. (e) Pointes BR et HR prêtes à être préparées.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

manipulateur de la chambre de préparation.

La figure 2.18 montre plusieurs exemples de pointes. L'image (a) montre une pointe préparée selon la procédure décrite précédemment. On y voit la partie amincie du fil. L'image (b) montre une pointe dont le fil n'a pas été aminci au préalable. Pour effectuer certaines mesures de transport, quatre pointes doivent être mises en contact. En comparaison avec la pointe de la figure (a), les pointes non amincies occupent un volume important de l'espace. Leur positionnement pour la réalisation de contact peut s'avérer difficile par rapport aux pointes amincies.

L'image de la figure 2.18(c) montre la partie amincie du fil. On y voit les stries dues aux quinze étapes d'amincissement. L'encart de l'image est un zoom sur l'apex. Les pointes préparées selon notre procédure ont un rayon de courbure en-dessous de 25 nm de manière régulière.

Si la pointe est trop chauffée pendant la préparation sous UHV, l'apex peut fondre (Fig. 2.18(d)). Si elle ne l'est pas assez, une partie de l'oxyde peut ne pas être retirée (Fig. 2.18(e)).

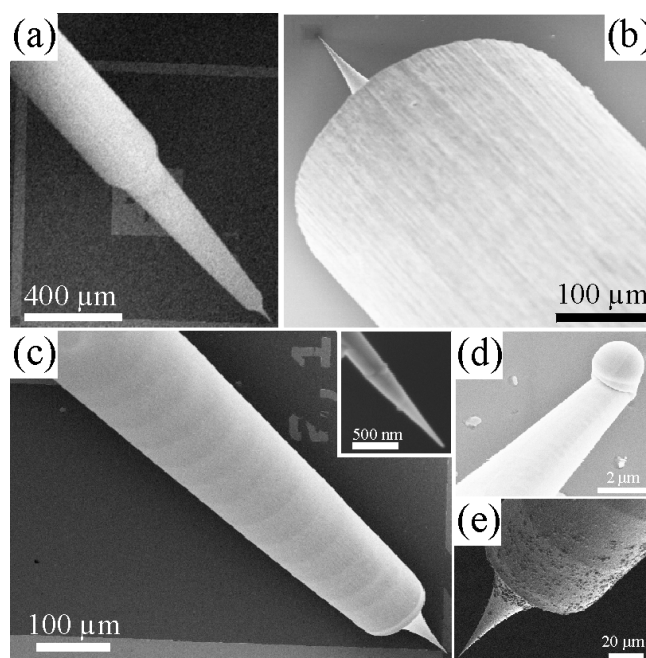


FIGURE 2.18 – Images MEB de pointes réalisées par attaque électrochimique et chauffées par effet Joule sous UHV. (a) Pointe réalisée avec amincissement par le procédé de la section 2.3.2. (b) Pointe Omicron réalisée avec un fil non aminci de 0,25 mm de diamètre. Une telle taille rend difficile la préparation sous UHV et leur manipulation. (c) Partie amincie d'une pointe fabriquée pour le Nanoprobe. On y voit les stries dues aux étapes d'amincissement du fil. Zoom sur l'apex en encart. (d) Pointe trop chauffée lors de la préparation sous UHV, l'apex a fondu. (e) Pointe pas assez chauffée, on y voit des restes de contamination, dont une partie correspond probablement à de l'oxyde de tungstène. Images obtenues avec le MEB du Nanoprobe.

2.4 L'observation de la matière et des objets

2.4.1 Le Microscope Électronique à Balayage (MEB)

L'aptitude à manipuler des objets dans les trois dimensions de l'espace provient des performances qu'offre la microscopie électronique à observer des objets de taille extrêmement réduite. L'électron possède une longueur d'onde bien inférieure aux photons visibles. En effet, la longueur d'onde associée à des électrons accélérés par un potentiel V_0 est donnée par une relation tirée de celle de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.4)$$

h étant la constante de Planck, m la masse de l'électron et v sa vitesse. La vitesse est reliée à l'énergie de la particule par la relation :

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV_0 \quad (2.5)$$

d'où :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emV_0}} \sim \sqrt{\frac{150}{V_0}} \quad (2.6)$$

avec λ en Å, V_0 en volts.

Pour un potentiel compris entre 1 kV et 20 kV, la longueur d'onde associée s'étend donc de 0,387 Å à 0,085 Å, inférieure à la distance inter-atomique du *Si*, par exemple. C'est en 1932 que M. Knoll et E. Ruska [184] ont conçu le premier Microscope Électronique à Transmission (TEM), en utilisant un faisceau d'électrons comme générateur d'interactions produisant de l'information (focalisé sur une surface). Le faisceau balaye la surface grâce à un système de lentilles électromagnétiques qui remplace les lentilles de verre de la microscopie optique. Ce fut le tout premier microscope électronique, permettant d'obtenir à quelques milliers de volts une résolution de quelques milliers de nanomètres. Cette observation directe de la matière à cette échelle fit faire de grands pas en avant dans de nombreux domaines de recherche, ainsi que dans l'instrumentation destinée à des techniques de micro et nano-analyse. Le premier MEB fut construit en 1938 ; la première version commerciale sortit en 1965.

2.4.1.1 Principe de la Microscopie Électronique à Balayage

Les interactions électrons - matière

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon,

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Celles-ci provoqueront l'émission de plusieurs signaux, sources d'informations.

Les interactions élastiques Elles ont lieu principalement avec le noyau des atomes, par interactions de Coulomb. Le transfert d'énergie lors d'un choc élastique entre un électron et un noyau est très faible, quelques eV , dû à l'importante différence de masse. Il est négligeable comparé à E_0 . Dans le cas d'une diffusion élastique des électrons du faisceau, les interactions modifient l'orientation de leur vecteur d'onde, leur donnant une trajectoire aléatoire, leur norme étant conservée (pas de perte d'énergie).

Le schéma de la figure 2.19 représente la trajectoire d'un électron de masse m et de vitesse \vec{v} à proximité d'un noyau de numéro atomique Z . Son mouvement rectiligne initialement (\vec{v} et \vec{e}_x sont colinéaires) est dévié d'un angle Θ .

Le centre O du repère est placé sur le noyau de numéro atomique Z . b est appelé le paramètre d'impact. En utilisant le modèle établi par E. Rutherford en 1909, on obtient la relation entre b et Θ [185] (Eq. (2.7)) :

$$b = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0mv^2} \cot\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (2.7)$$

Cette relation est représentée sur la figure 2.20. Elle montre que plus le paramètre d'impact est petit, plus l'angle de diffusion est grand. Ce modèle est une bonne description du phénomène, mais il diverge lorsque Θ tant vers 0 (choc frontal). Cette difficulté est levée en prenant en compte l'influence du nuage électronique de l'atome, qui écranthe la charge nucléaire. Ce phénomène est traité dans le cadre de la théorie quantique de la diffusion [185]. Ces interactions multiples mènent donc à une trajectoire aléatoire des électrons incidents, certain d'entre eux sont ré-émis par l'échantillon, ce sont les électrons rétrodiffusés.

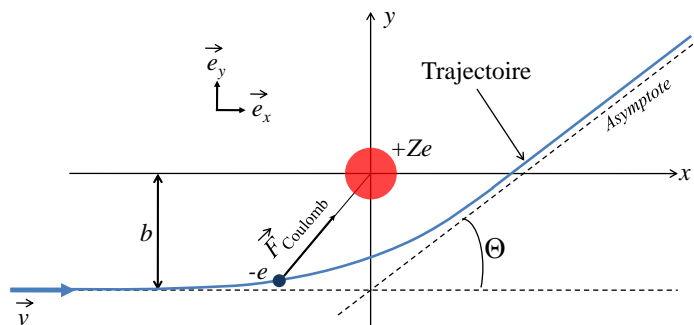


FIGURE 2.19 – Représentation géométrique de la trajectoire d'un électron incident en interaction élastique avec un atome.

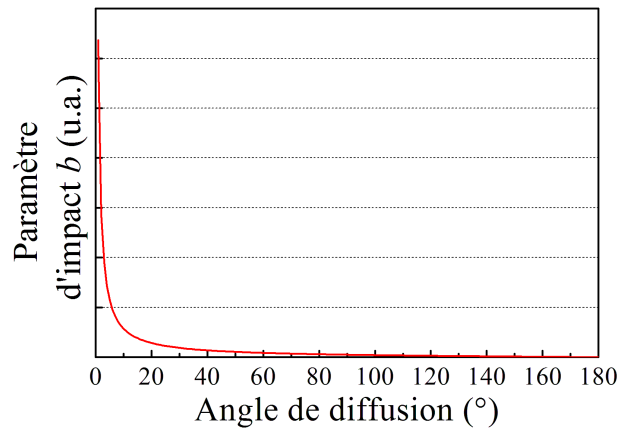


FIGURE 2.20 – Représentation de la dépendance du paramètre d'impact b en fonction de l'angle de diffusion θ .

Les interactions inélastiques Elles se traduisent par une perte progressive de l'énergie des électrons, principalement par un transfert aux électrons des orbitales atomiques, provoquant l'excitation de ceux-ci et l'ionisation des atomes de la cible, et un ralentissement des électrons incidents. L'angle de diffusion est bien plus faible que dans le cas des interactions élastiques, mais la perte d'énergie varie considérablement. Il existe plusieurs types d'interactions inélastiques, en voici les principales :

excitation collective des électrons de valence : les plasmons Ces excitations résultent de l'oscillation collective des électrons de valence. La perte d'énergie de l'électron incident engendrée par la création d'un plasmon est comprise entre 2 et 20 eV, ce qui est relativement faible, mais les interactions électrons incidents-plasmons sont très probables.

excitation individuelle des électrons de valence L'excitation individuelle des électrons de valence peut conduire à leur éjection. Ces électrons secondaires sont éjectés de manière isotrope et ont une énergie continue comprise entre 0 et 50 eV.

excitation des niveaux profonds (de cœur) Si un électron incident a suffisamment d'énergie cinétique E_0 , il est possible qu'il éjecte un électron de cœur. La perte d'énergie dans ce cas est beaucoup plus importante, elle varie de 20 eV à 90 keV selon les éléments, et les électrons issus de l'ionisation de la couche font partie des électrons secondaires. Les atomes se retrouvent dans un état instable. Leur retour à l'équilibre se fait par transitions électroniques successives avec les couches plus externes de l'atome. Ces transitions libèrent de l'énergie qui peut servir à deux choses. Elle peut éjecter un électron supplémentaire (effet Auger). Ces électrons Auger sont caractéristiques des atomes, ce sont des

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

électrons secondaires ayant une énergie variant de quelques centaines d'eV à quelques keV. Cette énergie peut également mener à l'émission d'un photon X caractéristique de l'élément.

attraction coulombienne par un noyau L'interaction coulombienne ne donne pas lieu qu'à des interactions élastiques. Elle peut également lui faire perdre de l'énergie sous forme de photons et le freiner. Ceci est appelé rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung [185]. La perte d'énergie est continue, de 0 eV à E_0 (totale). L'intensité de ce rayonnement X est proportionnelle à Z^2 et à E_0^2 et constitue le bruit de fond du spectre caractéristique d'émission des matériaux.

L'ensemble de toutes ces particules émises constitue une source de signaux porteurs d'importantes informations pour effectuer de la microanalyse. D'autres effets n'ont pas été cités, comme la création de paires électrons - trous dans les semi-conducteurs, ou l'émission de photons dans le visible, l'ultraviolet, l'infrarouge... La schéma de la figure 2.21 résume l'émission par un matériaux massif sous un faisceau électronique des différentes particules et la forme du volume d'interaction dans le matériau. Cette forme de poire est due au caractère aléatoire de la trajectoire des électrons incidents.

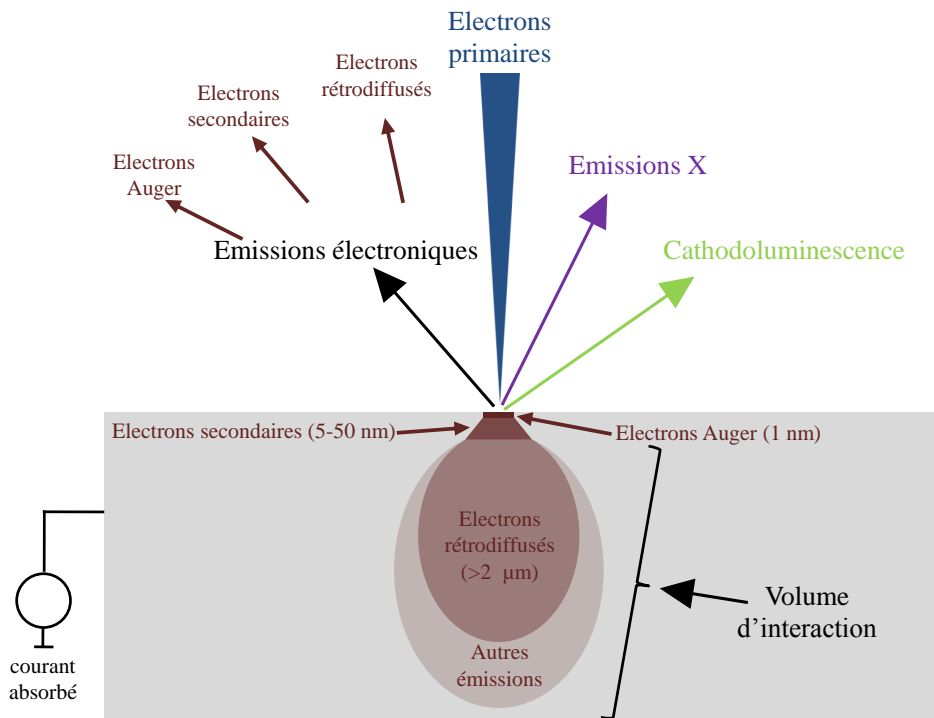


FIGURE 2.21 – Principales émissions dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

Les émissions électroniques

Les électrons rétrodiffusés Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident ré-émis par la surface. En voici les principales caractéristiques [185] :

influence de la tension d'accélération La tension d'accélération n'a que très peu d'influence sur le coefficient d'électrons rétrodiffusés. En effet si on augmente leur énergie, les électrons sont moins "sensibles" aux interactions élastiques, conduisant à leur rétrodiffusion. Néanmoins, à plus haute énergie, les électrons ont un parcours plus grand, amenant à un nombre plus grand d'interactions. Ces deux effets se compensant, la proportion d'électrons incidents ré-émis par la surface reste la même.

influence de la nature de la cible Les interactions élastiques ont principalement lieu entre les électrons incidents et les noyaux des atomes de la cible. Il a été montré que le nombre d'électrons rétrodiffusés varie avec Z . Sur l'image recueillie, ceci se traduit par un contraste en fonction de la nature chimique des éléments de la cible, ce qui permet une analyse de sa composition.

énergie des électrons rétrodiffusés Avant d'être rétrodiffusés, ces électrons peuvent tout de même subir un certain nombre d'interactions inélastiques, induisant une perte d'énergie. Leur étalement spectral varie donc de 0 à E_0 . Cette limite haute correspond à la "vraie" rétrodiffusion, sans événement donnant lieu à des pertes d'énergie. Elle s'effectue dans les premières couches atomiques et est d'autant plus probable que l'élément a un Z élevé. Plus les noyaux de la cible sont lourds, plus l'étalement spectral de ces électrons présente un pic étroit proche de E_0 , ce qui implique un meilleur signal de détection à Z élevé. Par convention, les électrons rétrodiffusés sont des électrons ayant une énergie supérieure à 50 eV.

profondeur d'échappement Elle correspond à la profondeur maximale depuis laquelle les électrons ayant pénétré dans l'échantillon peuvent encore en ressortir. Celle-ci varie en fonction de Z de quelques centaines de nanomètres pour les éléments lourds, à plus de $2 \mu\text{m}$ pour les éléments légers.

influence de l'angle d'incidence L'angle d'incidence du faisceau électronique par rapport à la normale de la cible modifie la forme du volume d'interaction (Fig. 2.21). Son augmentation a pour effet d'accroître l'émission d'électrons rétrodiffusés, quelque soit la valeur de Z . Cependant, cette augmentation n'est pas équivalente en fonction de ce dernier

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

paramètre. Plus Z est petit, plus l'augmentation est importante. De ce fait, le contraste obtenu entre les différents éléments chimiques diminue avec l'augmentation de l'angle d'incidence.

Les électrons secondaires Les électrons secondaires sont ceux émis par la surface. Ils résultent de l'ionisation des atomes. Ils sont le résultats de plusieurs étapes : leur production, leur transport à travers l'échantillon et leur émission depuis la surface. En voici les principales caractéristiques [185] :

influence de la tension d'accélération La production d'électrons secondaires augmente de manière identique pour tous les matériaux lorsque l'énergie primaire diminue. En effet les électrons ont une vitesse plus faible et un parcours plus petit à faible tension, augmentant le nombre d'interactions inélastiques productrices d'électrons secondaires à la surface de la cible.

influence de la nature de la cible La nature de la cible influence peu la production d'électrons secondaires. Ceci implique qu'ils ne fournissent pas de réel contraste sur l'image en fonction de Z . Néanmoins, sur les matériaux semi-conducteurs, le niveau de dopage du matériau modifie le contraste observé à cause de la différence d'affinité électronique. Les anomalies de contrastes cependant observées sont dues à la contamination de l'échantillon, surtout à faible énergie. Cette contamination est due à la déposition d'une couche fine provenant d'une rupture, sous l'impact intense du faisceau d'électrons, des liaisons $C - H$ des hydrocarbures potentiellement présents dans la chambre du microscope.

énergie des électrons secondaires L'énergie des électrons secondaires a une distribution étroite, inférieure à 20 eV. Elle présente un extremum à faible énergie (entre 2 et 5 eV), ce qui exprime le fait qu'il est plus probable de produire des électrons secondaires à faible énergie. La chute de rendement après cet extremum est due à la forte probabilité d'interaction avec les phonons. Il est important de noter que la production des électrons secondaires a principalement lieu dans le cas d'interactions avec les bandes de conduction et de valence des éléments, plutôt qu'avec les niveaux de cœur. Par convention, les électrons secondaires ont une énergie inférieure à 50 eV, 90 % d'entre eux ayant une énergie inférieure à 10 eV.

profondeur d'échappement Elle est très faible comparée à celle des électrons rétrodiffusés. Ceci est dû à un libre parcours inélastique moyen faible en raison de leur faible énergie. La profondeur d'échappement

2.4 : L'observation de la matière et des objets

maximale de ces électrons est d'environ 5 fois le libre parcours inélastique, quelques nanomètres pour les métaux, plus pour les isolants. La conséquence importante de cette faible épaisseur est que l'information provenant de ces électrons est une information de surface.

influence de l'angle d'incidence L'angle d'incidence du faisceau primaire a une importante influence sur le rendement des électrons secondaires. En effet leur profondeur d'échappement étant très faible, une inclinaison du faisceau électronique modifie de manière importante leur parcours pour être extrait de l'échantillon, en comparaison avec leur libre parcours moyen. De manière locale, ceci implique que le rendement des électrons secondaires va très fortement dépendre du relief de l'échantillon, ce qui donne à l'expérimentateur une source importante d'information sur sa topographie. Par le même principe, appliquer une inclinaison à l'échantillon pour modifier l'angle d'incidence du faisceau peut permettre d'obtenir une meilleure résolution topographique.

Bilan de l'émission électronique La figure 2.22 montre le spectre des électrons émis par une surface bombardée par un faisceau d'électrons d'énergie E_0 . Une telle répartition de l'énergie de ces électrons en fonction de leur nature permet aisément de les identifier. Ainsi, en utilisant des capteurs adéquats, on peut capter les signaux relatifs aux différents électrons et en tirer les informations souhaitées sur l'échantillon.

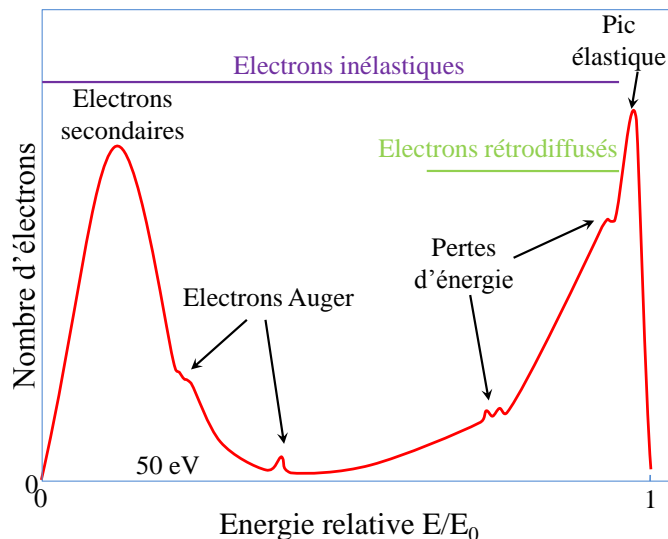


FIGURE 2.22 – Distribution en énergie des électrons émis suite aux interactions électrons - matière.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

la création d'électrons secondaires par la rétrodiffusion Un point important est à noter sur la production d'électrons secondaires. Comme mentionné précédemment, leur production vient de la perte d'énergie par interactions inélastiques des électrons incidents. Néanmoins, les électrons rétrodiffusés en produisent également lors de leur parcours dans la cible. Leur parcours est plus étendu, provoquant une délocalisation de la génération d'électrons secondaires par rapport au point d'impact du faisceau. Plus le nombre de ces électrons est important, plus on perd en résolution latérale. Ainsi, la résolution de l'image topographique obtenue est indirectement influencée par la nature des matériaux étudiés. En effet, puisque les matériaux lourds produisent plus d'électrons rétrodiffusés, ils produisent également plus d'électrons secondaires délocalisés, diminuant la résolution.

Principe de fonctionnement du microscope

Le faisceau électronique

La figure 2.23 est une représentation schématique d'un MEB. Un canon à électrons produit la source du faisceau qui vient balayer la surface de l'échantillon. Il existe trois types de canon, utilisant l'émission thermoélectronique (chauffage d'un filament de tungstène ou d'une pointe en hexaborure de lanthane (LaB_6)), l'émission Schottky (émission de champ à cathode chaude, chauffage d'une pointe de tungstène recouverte d'oxyde de zirconium ZrO_2 en présence d'un fort champ électrique) ou l'émission de champ par effet tunnel (émission d'électrons par une pointe de tungstène par effet tunnel sous l'effet d'un champ électrique très intense). Je conseille au lecteur la référence [185] pour plus d'informations sur les différents types de canon.

Le faisceau d'électrons ainsi créé passe dans la colonne électronique, constituée d'un ou deux condenseurs selon les modèles, focalisant le faisceau en un point de 0,4 à 5 nm de diamètre. Une paire de bobines déflectrices dévie le faisceau en X et Y qui balaye ainsi l'échantillon.

En chaque point de l'échantillon, les électrons incidents du faisceau interagissent avec la surface. Les signaux qui résultent de ces interactions sont détectés par les différents capteurs présents dans la chambre. Des amplificateurs électroniques sont ensuite utilisés pour amplifier ces signaux, qui sont traduits en variation de brillance sur un tube cathodique. Ces variations sont synchronisées avec le balayage pour conduire à la reconstruction d'une image de la zone balayée par le faisceau.

La détection d'électrons

Le premier détecteur d'électrons fut inventé par Everhart et Thornley en

2.4 : L'observation de la matière et des objets

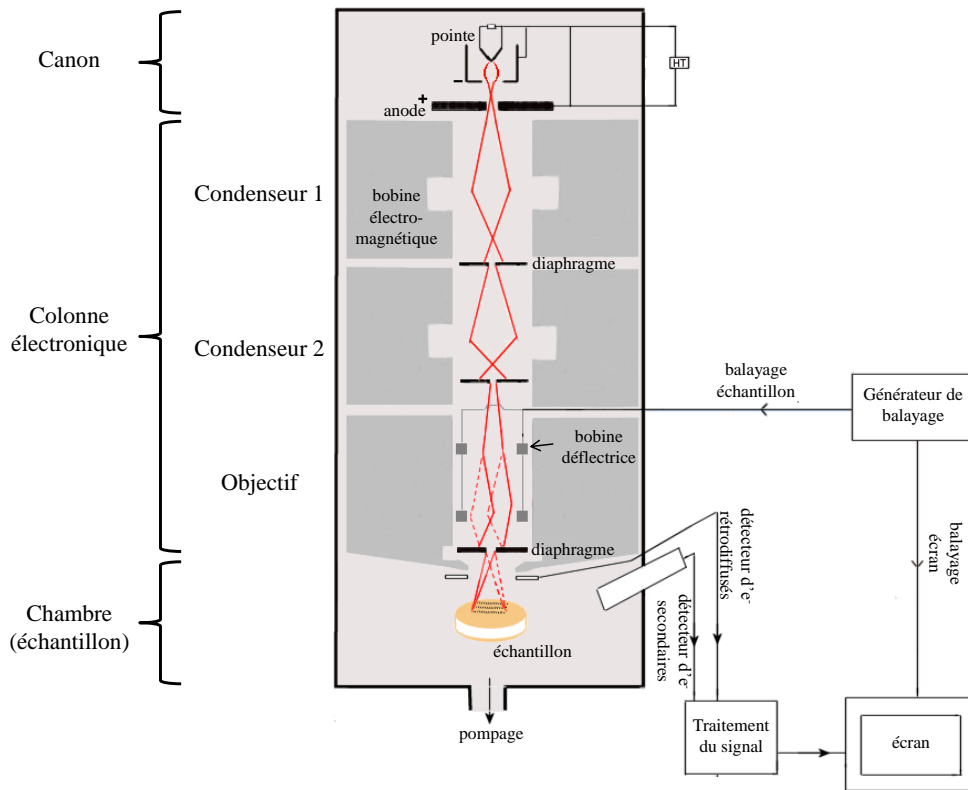


FIGURE 2.23 – Représentation schématique d'un MEB.

1960 [186]. Leur système constitua une base que les constructeurs ont fait évoluer depuis sa création. Il est composé de quatre parties. Un collecteur, souvent constitué d'une grille polarisée, permet d'attirer les électrons provenant de la surface. Ceux-ci sont convertis en photons par un scintillateur. Ces derniers sont transférés par un guide de lumière à un photomultiplicateur, transformant le signal optique en signal électrique par le biais d'une photocathode et l'amplifiant grâce à une chaîne dynodes (multiplication en cascade d'électrons).

Ce système est toujours une référence dans la conception des capteurs d'électrons secondaires. La grille permet de sélectionner les électrons provenant de la surface en fonction de leur énergie, séparant ainsi les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés. Ce dernier type d'émission électronique peut être détectée par le même système, mais avec un mauvais rapport signal sur bruit. La référence [185] donne des exemples de capteurs spécifiques à ce type de détection.

Ce livre [185] présente également les différentes conceptions de capteurs des fabricants de MEB qui jouent sur différents points comme la position

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

du capteur, la nature du collecteur (grille ou anneaux polarisés), les différentes manières de filtrer les électrons en fonction de leur énergie, dans le but d'améliorer la qualité des signaux détectés. Le point important à noter est que l'efficacité des capteurs dépend grandement de la distance de travail, c'est à dire la distance entre la lentille finale de la colonne et l'échantillon. Ceci est particulièrement vrai pour les derniers modèles de capteurs, généralement placés à l'intérieur de la colonne. Dans ce derniers cas, les collecteurs sont efficaces à faible distance de travail et collectent moins d'informations à grande distance de travail.

Les conditions environnementales

Effectuer ce type de microscopie requiert des conditions de travail spécifiques. En effet l'utilisation de particules de haute énergie est fortement impactée par l'environnement dans lequel elles se trouvent. Il a précédemment été expliqué que les hydrocarbures présents dans l'atmosphère peuvent polluer l'échantillon et apporter des anomalies de contraste sur les images. En plus de cela, les ions créés par interactions entre les électrons et les molécules dans l'atmosphère sont également soumis aux différents champs électriques et magnétiques du système et peuvent ainsi détériorer les échantillons.

Pour palier à cela, l'ensemble du système doit fonctionner sous vide. De plus, une atmosphère résiduelle provoque une diffusion des électrons du faisceau. Cela implique une focalisation détériorée sur l'échantillon qui provoque une perte de résolution latérale.

Typiquement, dans un canon à émission de champ, le vide nécessaire à son fonctionnement est de l'ordre de 10^{-10} mbar. Il est obtenu par pompage ionique. Dans la colonne, la pression requise est inférieure à 10^{-6} mbar et le vide dans la chambre de l'échantillon est compris entre 10^{-5} et 10^{-7} mbar.

La résolution

Au mieux, ce type de microscope peut atteindre actuellement une résolution de l'ordre du nanomètre, pour une tension d'accélération de 15 keV. Néanmoins, dans ce cas-ci, cela nécessite une importante focalisation du faisceau sur l'échantillon, réalisable uniquement à de très faibles distances de travail, de l'ordre de 2 mm.

Le cas des matériaux isolants

Ils couvrent une large variété de matériaux, et sont caractérisés par une grande résistivité et une faible conductivité thermique. Sous l'effet d'une exposition trop intense au faisceau, ces matériaux subissent des dégradations, allant de la création de défauts ponctuels, la modification de la morphologie

et de la composition, jusqu'à une destruction partielle ou totale des zones balayées dans le cas des matériaux les plus isolants.

Des phénomènes de charge sont également présents étant donnée la faible conductivité électrique des isolants. La description du transfert d'énergie entre les particules lors de la production d'électrons secondaires est similaire aux matériaux conducteurs. Cependant, les lois de transport et de sortie des porteurs sont différentes. Elles sont liées aux phénomènes de charge électrique sous l'effet d'un bombardement par les électrons incidents. Les mécanismes de charge et de décharge, les interactions spécifiques aux matériaux, la distribution spatiale des pièges et les effets de charge d'espace doivent être pris en compte dans la production d'électrons secondaires et donc dans l'interprétation des images obtenues [185].

Des précautions peuvent être prises, comme utiliser une faible tension d'accélération pour diminuer les effets de charge, ou travailler sous pression contrôlée, ce qui apporte une compensation superficielle aux effets de charge du fait de la présence d'une atmosphère résiduelle. Cependant, utiliser ces méthodes diminue la résolution latérale et limite l'analyse chimique.

2.4.1.2 Le MEB du Nanoprobe

Adaptation à l'environnement UHV Le MEB du Nanoprobe est une colonne Carl ZEISS-Gemini adaptée à l'environnement UHV. La colonne originale a été modifiée pour comporter uniquement des pièces compatibles à l'environnement UHV et étuvables jusqu'à 180°C.

Le canon Le faisceau est créé par une source à émission Schottky, constituée d'une pointe de tungstène recouverte d'oxyde de zirconium. La pointe est chauffée à 1800 K et la tension pour extraire les électrons est de 7 kV maximum. Le vide du canon (de l'ordre de 10^{-9} mbar) est effectué par pompage ionique, contrôlé par l'électronique Carl Zeiss. Le canon est isolé du reste de la chambre par une vanne pneumatique.

La colonne La colonne Gemini possède une particularité. Les électrons issus du canon sont accélérés par un potentiel supplémentaire de 8 kV, additionné à la tension d'accélération. Au niveau de l'objectif, la lentille applique un champ ralentissant le faisceau avec le même potentiel. Ainsi, un faisceau électronique avec une énergie de 1 keV à la sortie de l'objectif voyage dans la colonne avec une énergie cinétique de 9 keV. Cela permet de diminuer les aberrations dues à l'optique, particulièrement à basse énergie d'accélération.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

La détection Le Nanoprobe est équipé uniquement avec un capteur d'électrons secondaires. Son objectif est constitué de lentilles électrostatiques et électromagnétiques (à la place d'une grille), placées dans l'axe du faisceau, normal à la surface, là où l'émission d'électrons secondaires est la plus importante. La partie électrostatique a deux fonctions. Elle crée un champ électrique qui sert à la fois à ralentir le faisceau d'électrons incidents et à attirer les électrons secondaires qui remontent dans la colonne. La partie électromagnétique focalise ces électrons sur le scintillateur placé également dans la colonne. Le signal est dirigé vers un photomultiplicateur par une guide de lumière. Une sortie vidéo permet de recueillir l'image.

Le positionnement de la colonne Dans le Nanoprobe, où quatre pointes de STM doivent être mises en contact avec une nanostructure, le bas de la colonne est plus éloignée de l'échantillon que dans un modèle Carl Zeiss standard. La présence et la géométrie des pointes nécessitent une distance de travail comprise entre 10 et 15 mm. De plus, les scanners STM doivent être maintenus de manière rigide au MEB afin de ne pas perdre en résolution à cause des vibrations. Aucune rotation de l'échantillon n'est possible. De ce fait, l'imagerie MEB est toujours effectuée par le dessus de l'échantillon.

Les performances Cette importante distance de travail imposée par la géométrie du système diminue les performances du MEB comparé à un système Carl Zeiss-Gemini classique. En effet, la diminution de la distance de travail permet d'augmenter la résolution latérale du système. Un MEB classique peut atteindre des distances de travail de l'ordre de 2 mm, alors que le Nanoprobe fonctionne à des distances de travail fixes, comprises entre 10 mm et 15 mm, selon la structure de l'échantillon observé et la géométrie de son support.

Ceci impose également une limite basse à la tension d'accélération E_0 choisie par l'utilisateur. En effet une distance de travail supérieure à 10 mm nécessite de travailler avec des tensions élevées, sans quoi le faisceau n'est plus focalisé sur la surface. En dessous de 3 kV, il est impossible d'obtenir une image nette, et cette tâche reste compliquée jusqu'à 5 kV.

La figure 2.24 permet de comparer les performances en termes de résolution. Les deux images de la figure ont été acquises avec des colonnes Carl Zeiss-Gemini, la première ayant été obtenue avec un système conventionnel et la seconde avec le MEB du Nanoprobe. L'échantillon est constitué d'une mono-couche de nanocristaux (NCs) de $PbSe$ déposés à la surface d'un cristal de silicium oxydé par dépôt d'une goutte contenant ces NCs en suspension. Avec le MEB conventionnel (Fig. 2.24(a)), la matrice de nanocristaux est

2.4 : L'observation de la matière et des objets

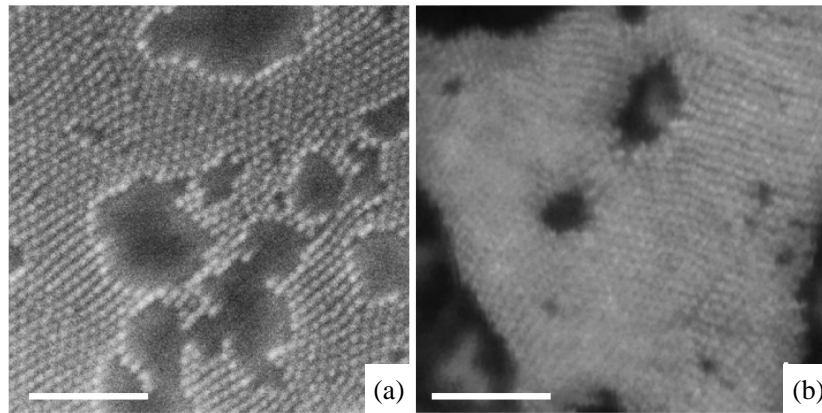


FIGURE 2.24 – Images MEB de nanocristaux de $PbSe$ ayant un diamètre moyen de 8 nm déposés sur une surface de SiO_2 par par dépôt d'une goutte contenant ces NCs en suspension. (a) Image acquise avec un MEB Carl Zeiss-Gemini conventionnel, à une distance de travail de 2,7 mm. (b) Image acquise avec le MEB-Gemini du Nanoprobe, à une distance de travail de 14,6 mm. Barres d'échelle : 100 nm.

clairement visible et chaque nanoparticule est résolue. Dans ce cas-ci, la distance de travail est de 2,7 mm et les mesures montrent une taille moyenne des nanocristaux de 8 nm, ce qui est en accord avec les diamètres trouvés par d'autres mesures effectuées par exemple par Microscopie Électronique à Transmission (TEM). Dans le Nanoprobe (Fig. 2.24(b)), la distance de travail pour cet échantillon est de 14,6 mm. L'image est floue dans certaines régions, mais la résolution permet toujours de distinguer les nanocristaux. Le MEB du Nanoprobe permet donc de faire des évaluations statistiques sur le taux de couverture des nanocristaux, sur leur répartition et sur la morphologie du réseau.

Le MEB du Nanoprobe sert principalement à positionner les pointes STM sur une surface ou des objets. Une bonne résolution est nécessaire, mais elle n'est pas la fonction principale du microscope. Le Nanoprobe est un outil de caractérisation électrique. La création de défauts et leur répartition, l'échauffement, les phénomènes de charge et de décharge vont avoir un impact sur le transport électronique des objets étudiés, particulièrement en présence de matériaux isolants qui possèdent une très faible conductivité électrique.

Il est à noter que la présence d'objets polarisés au dessus de la surface de l'échantillon perturbe le faisceau électronique et crée des effets d'ombrage, ce qui engendre de la distorsion au niveau de l'image et rend la visualisation difficile, comme le montrent les images de la figure 2.25. Sur cette figure, la pointe en bas (Fig. 2.25(a)) a un aspect différent en présence de la troisième pointe visible sur l'image (b). La présence de la troisième pointe déforme l'image MEB et peut compliquer la tâche de l'utilisateur pour certaines expériences.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

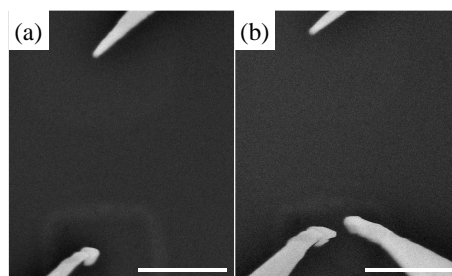


FIGURE 2.25 – Influence des pointes sur la qualité des images MEB. (a) Images MEB d'une surface de *Si* sur laquelle sont connectées 2 pointes polarisées à 0 V (la surface est polarisée à 0 V également). (b) Image de la même zone en présence de la pointe HR (0 V) positionnée à environ 50 nm de la surface. L'image (b) a été réalisée avec un moyennage par pixel plus important, afin de diminuer le rapport signal/bruit par rapport à l'image (a). En comparant ces deux images, on voit en regardant la pointe en bas qu'en présence de la pointe HR (image (b)) la distorsion de l'image est plus importante. Barres d'échelle : 1 μm .

La dérive d'un microscope électronique est aussi un paramètre important à connaître. Pour estimer cela, nous avons laissé le MEB imager la surface de la figure 2.24 (nanocristaux de *PbSe*) pendant 43 heures. En repérant le mouvement d'une nanoparticule d'une image à l'autre, nous avons pu tracer les courbes de la figure 2.26. Celle-ci montre que le faisceau du MEB à un mouvement de dérive dans une zone inférieure à $0,25 \mu\text{m}^2$ en l'espace de 43 heures. Cette dérive est bien plus importante le jour que la nuit à cause des vibrations de l'environnement.

En dépit de la plus faible résolution causée par l'importante distance de travail et l'impossibilité d'effectuer des rotations de l'échantillon, le Nanoprobe possède un double avantage comparé aux MEB conventionnels :

- Il fonctionne sous environnement UHV, ce qui préserve les échantillons de l'adsorption de contaminations au carbone. En outre, la très faible pression résiduelle diminue la diffusion du faisceau et augmente le pouvoir de résolution du microscope.

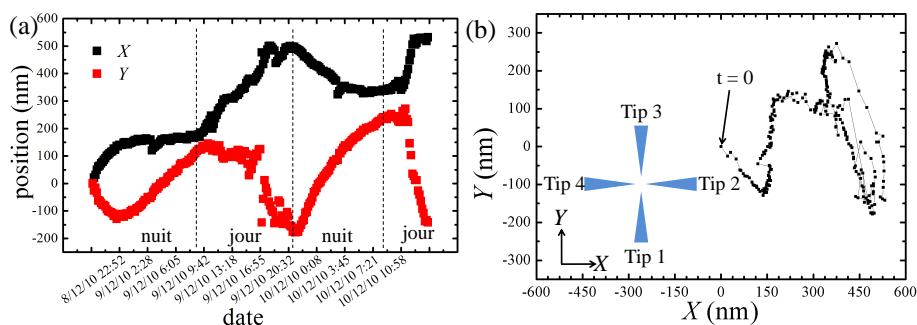


FIGURE 2.26 – (a) Dérive en X et Y du MEB en fonction du temps. La mesure a été effectuée sur 43 heures en repérant un objet fixe sur une série de 239 images (10,5 min par image). (b) Mouvement du faisceau dans le repère (X, Y) de la plateforme de caractérisation. Ces données sont les mêmes que celles du graphique (a). En encart, le repère (X, Y) par rapport à la configuration des pointes.

- Il est compatible avec les conditions nécessaires pour effectuer des expériences STM, ce qui contribue à augmenter le pouvoir de résolution du système complet.

2.4.2 Les Microscopes à Effet Tunnel (STM)

La plateforme de caractérisation (Fig. 2.7) doit pouvoir accueillir 4 pointes STM et un MEB au dessus de l'échantillon. L'espace est limité, cela implique des contraintes au niveau de l'architecture des scanners.

2.4.2.1 Les scanners basse-résolution

Ce sont les modèles standards du 4T-STM fabriqué par Omicron. Pour économiser de l'espace et avoir suffisamment de visibilité, le support de la pointe (Fig. 2.13) est constitué d'un bras inclinant la pointe (5 mm de longueur) à 45° au dessus de l'échantillon. En raison de l'important bras de levier dans cette configuration, la pointe est très sensible aux vibrations et il s'avère très difficile d'obtenir la résolution atomique dans le plan (X, Y) .

Les déplacements grossiers

Les scanners BR (Fig. 2.27) sont constitués de trois parties mobiles. La tête, sur laquelle on pose la pointe, qui effectue la translation dans l'axe Z est montée sur une table X , elle-même montée sur une table Y . Ces trois parties sont mobiles les unes par rapport aux autres. La figure 2.27(a) montre un schéma du système vu du dessus. Sur la photographie (b), on voit les deux tables X et Y ainsi que la tête Z sur laquelle est montée une pointe. Deux

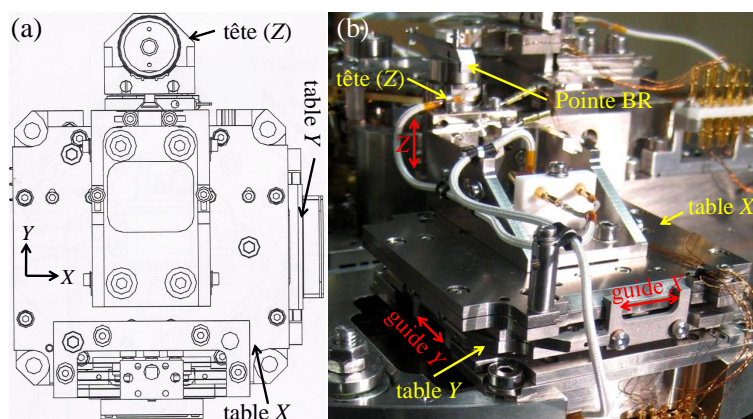


FIGURE 2.27 – (a) Représentation schématique d'un scanner BR vue du dessus. (b) Photographie d'un scanner BR (vue arrière) sur lequel est montée une pointe. La tête Z et les deux tables X et Y sont indiquées en jaune. En rouge sont indiqués des guides aidant pour les translations X et Y .

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

guides aidant aux déplacements dans le plan (X, Y) sont indiqués en rouge ainsi que le déplacement en Z de la tête.

Le déplacement des 3 parties se fait par des moteurs inertiels (moteur slip/stick). Un moteur est constitué d'une bille de rubis montée sur un piézoélectrique, fixé aux éléments mobiles du scanner, comme le montre l'encart en bas à droite de la figure 2.28(b). La bille de rubis est glissée dans un guide taillé dans l'embrase fixe de la table (Fig. 2.28(a)), les deux parties sont en contact grâce à des aimants (Fig. 2.28(b)). Une table X ou Y comporte 3 moteurs (Fig. 2.28).

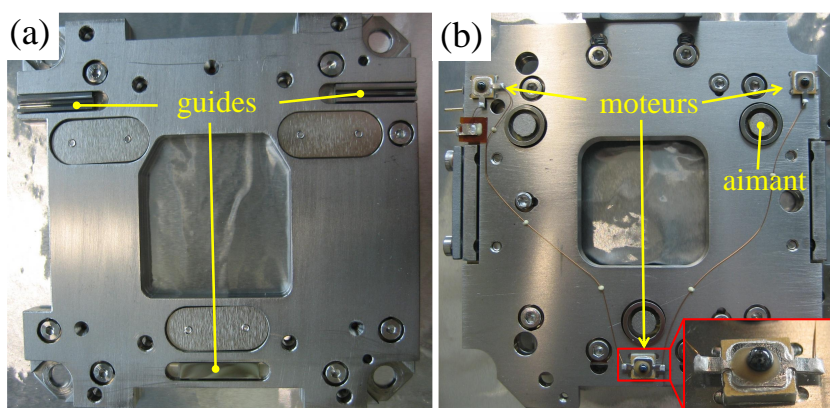


FIGURE 2.28 – Tables (a) X et (b) Y d'un scanner BR démonté. Les deux tables sont montées l'une sur l'autre, les moteurs dans les guides, et maintenues en contact par les aimants. Encart : moteur slip/stick (décrit dans le texte principal).

En appliquant un signal de tension en dents de scie aux piézoélectriques, les moteurs déplacent le scanner lors de la phase de déformation lente de la céramique (variation lente de la tension). Lors de la chute abrupte de la tension, la céramique se rétracte, mais en raison de l'inertie du scanner, celui-ci reste immobile, alors que le moteur retourne à sa position initiale. Ce système permet d'effectuer des mouvements dans une zone de 1 cm^2 en X et Y et de 5 mm en Z . La vitesse de déplacement est contrôlée par la fréquence et l'amplitude du signal de commande. Néanmoins, il n'est pas conseillé de dépasser 1 kHz et 200 V , respectivement.

Le balayage STM

Le balayage de la pointe et son mouvement en Z sont assurés par un tube piézoélectrique, dont les spécifications sont contenues dans la table 2.1. En appliquant une tension au tube, celui-ci se déforme et fait balayer la pointe dans le plan (X, Y) et contrôle sa position en Z .

2.4 : L'observation de la matière et des objets

Tension maximale (X, Y et Z)	± 140 V (pour $T^\circ \leq 40$ °C)
Taille maximale de la zone de scan (X, Y)	$(4 \times 4) \mu\text{m}^2$
Dynamique maximale en Z	$2,5 \mu\text{m}$
Sensibilité en X et Y	$5,06$ nm/V pour des zones de scan ≤ 100 nm \times 100 nm
Sensibilité en Z	$9,77$ nm/V

TABLE 2.1 – Spécifications des piézoélectriques des scanners BR.

2.4.2.2 Le scanner haute-résolution

Ce type de scanner est constitué d'une structure beaucoup plus compacte et rigide compatible avec une acquisition d'images à la résolution atomique. Cependant, à cause de ses dimensions plus importantes, un seul scanner ne peut être intégré à la plateforme de caractérisation (l'encombrement spatial des deux types de scanner peut être comparé sur la figure 2.7(b)).

Les déplacements grossiers

Le scanner HR contient 2 parties mobiles. Les mouvements se font selon R, ϕ (table R, ϕ) et Z et non pas selon X, Y et Z . Ces deux parties sont visibles sur le schéma de la figure 2.29. Les déplacements sont assurés par le même système de moteurs inertiels et la zone couverte a une taille identique à celle couverte par l'un des scanners BR.

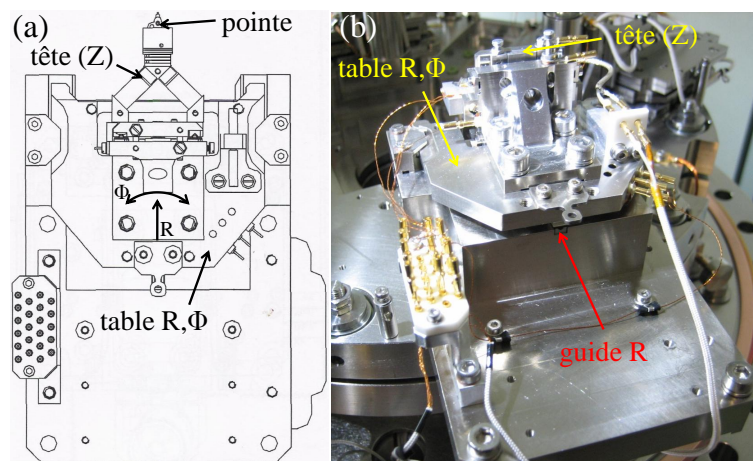


FIGURE 2.29 – (a) Représentation schématique du scanner HR vu du dessus. (b) Photographie du scanner HR (vue arrière). La tête Z et la table R, ϕ sont indiquées en jaune. En rouge est indiqué un guide aidant pour la translation R .

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

Le balayage STM

Le balayage est également assuré par une céramique piézoélectrique, dans le repère R, ϕ, Z . Néanmoins, à cette échelle, la déformation du scan est négligeable comparée à un mouvement $X Y Z$, on garde donc ce repère pour la suite. Les principales caractéristiques sont données dans la table 2.2.

Il est à noter que les deux types de piézoélectriques servant au balayage STM sont différents, ce qui implique des signaux de commande et un câblage des scanners différents ($\pm X, \pm Y, Z$ pour les BR, donc 5 signaux, contre $\pm X, \pm Y, \pm Z$ pour le HR, soit 6 signaux).

Tension maximale (X, Y)	0 à 200 V (pour $T^\circ \leq 40^\circ \text{C}$)
Tension maximale (Z)	± 135 V (pour $T^\circ \leq 40^\circ \text{C}$)
Taille maximale de la zone de scan (X, Y)	$(7 \times 7) \mu\text{m}^2$
Dynamique maximale en Z	$1,5 \mu\text{m}$
Sensibilité en X et Y	72 nm/V
Sensibilité en Z	4 nm/V

TABLE 2.2 – Spécifications des piézoélectriques des scanners HR.

2.4.2.3 Les contrôleurs STM

Les pré-amplificateurs des STM

Connectés au système sous la plateforme de caractérisation et identiques pour les quatre pointes, les pré-amplificateurs réalisent l'acquisition et l'amplification du courant tunnel et transmettent également le signal de polarisation de la pointe. La conversion de I_{tunnel} se fait sur une dynamique de 10 V, avec deux gains différents. La table 2.3 donne les principales caractéristiques de fonctionnement des pré-amplis.

Tension d'alimentation	$\pm 8,0$ V	
Calibre I_{tunnel}	333 nA	3,3 nA
Bande passante	≥ 20 kHz (Gain : 3×10^7)	≥ 800 Hz (Gain : 3×10^9)
Résistance de transconductance	$30 \text{ M}\Omega$	$3 \text{ G}\Omega$
Conversion I_{tunnel} /tension	3×10^7 V/A	3×10^9 V/A
Bruit	≤ 30 pA	≤ 1 pA

TABLE 2.3 – Spécifications des pré-amplificateurs STM (Omicron-SPM PREAMP 4).

Les contrôleurs Nanonis

Le déplacement des scanners, le contrôle du balayage STM, la polarisation de la pointe (± 10 V maximum), la sélection du gain des pré-amplis et la contre réaction en Z de la pointe sur I_{tunnel} sont effectués grâce à l'électronique Nanonis (SPECS-Zurich). Chaque pointe possède sa propre électronique de contrôle pilotée par une station (PC) et peut ainsi être gérée de manière indépendante. Les quatre stations sont connectées en réseaux, l'une d'entre elles étant maître (la station de la pointe 1) les autres esclaves, ne nécessitant ainsi qu'un seul clavier et une seule souris. A chaque station est associé un écran (Fig. 2.30).

L'électronique Nanonis est un contrôleur conçu pour le pilotage de microscopes à sonde locale (STM, AFM...), adaptable à un grand nombre de modèles de microscope. L'ensemble de l'électronique du Nanoprobe est visible sur la figure 2.31(a). Le module de base contient le logiciel de pilotage, un contrôleur en temps réel et un contrôleur de signaux, possédant 24 canaux (8 entrées, 8 sorties et 8 signaux internes). C'est cette partie du système qui gère l'ensemble des signaux de commande de l'électronique.

En entrée (8 connecteurs BNC), les convertisseurs analogiques/numériques font l'acquisition des signaux sur 16 bits sur une bande passante de 5 kHz,

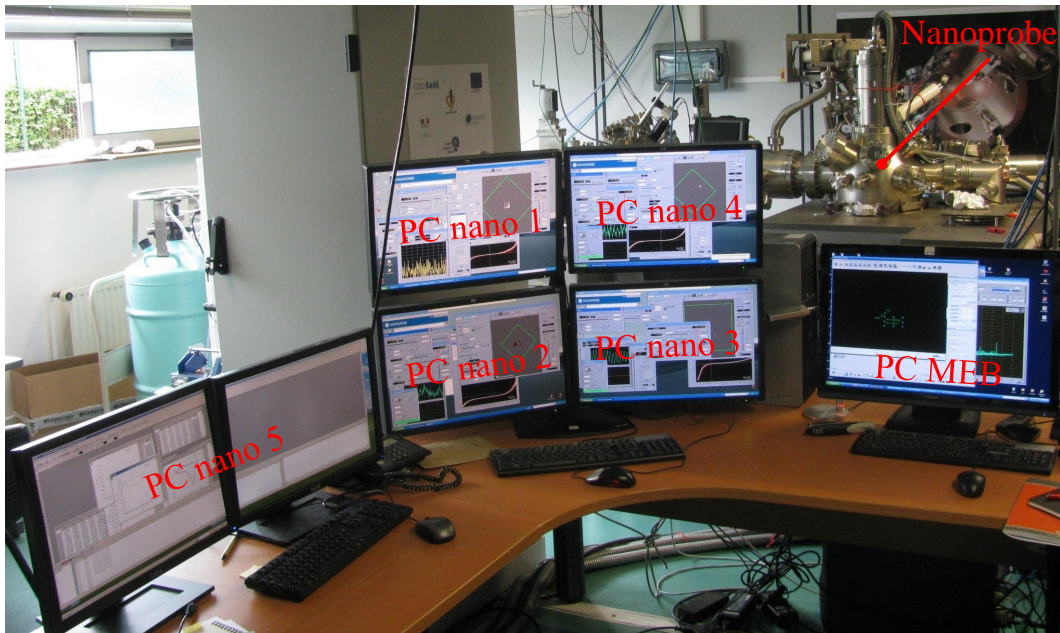


FIGURE 2.30 – Photographie de la station de pilotage du Nanoprobe. Sur la droite, le PC pilotant le MEB. Au milieu, les 4 stations "PC nano X", "X" étant le numéro de la pointe. Connectées en réseau, les 4 stations sont pilotées depuis le PC nano 1 avec un seul clavier et une seule souris. A gauche, le PC nano 5, utilisé pour le pilotage de l'électronique externe (Sec. 2.5.2.2) et le traitement des données.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

l'oversampling permettant d'augmenter la résolution jusque 24 bits. Les sorties (8 connecteurs BNC) sont limitées à ± 10 V et les convertisseurs numériques/analogiques ont une résolution de 16 bits également (bande passante de 5 kHz), pouvant être augmentée jusque 22 bits. Lors de l'acquisition du Nanoprobe, le boîtier d'alimentation des pré-amplis n'existait pas pour cet instrument. Il a donc été développé en interne à l'IEMN.

Le mouvement des scanners nécessite des signaux hautes tensions pour les piézoélectriques, produits par un générateur prévu à cette effet et contrôlés par des amplificateurs générant les signaux pour les balayages en X et Y et la position Z . Les moteurs slip/stick sont actionnés grâce au boîtier PMD (Piezo-Moteur-Driver), générant les signaux en dents de scie à amplitude et fréquence voulues.

Le logiciel (Fig. 2.31(b)) contient une large variété de modules dédiés à la visualisation et l'analyse de n'importe quel signal parmi les 24 signaux mesurés. Il comprend un oscilloscope à deux canaux, un analyseur de spectre en temps réel, un module de visualisation des signaux en temps réel et qui permet de les enregistrer sur plusieurs jours.

Le module Z -Controller gère la boucle de contre-réaction et la position en Z de la pointe. La contre-réaction de la pointe peut être effectuée avec n'importe quel signal ou combinaison mathématique de 2 signaux en entrée. Elle se fait par un régulateur PI numérique (paramètres ajustables en temps réel, bande passante jusque 2 kHz). Une seconde boucle de contre-réaction

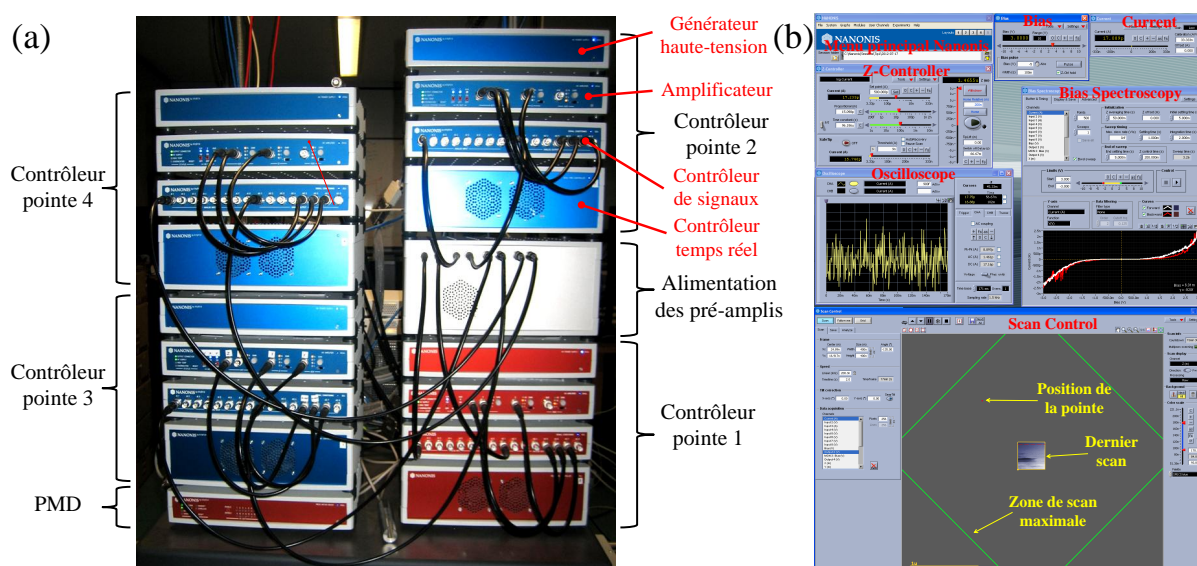


FIGURE 2.31 – (a) Photographie de l'ensemble des boîtiers constituant le contrôleur Nanonis. (b) Capture d'écran des fenêtres principales du logiciel pilotant un contrôleur Nanonis.

peut être ajoutée et utilisée pour n'importe quel signal.

La fenêtre "Scan Control" du logiciel en bas de la figure 2.31(b) offre 3 modes de fonctionnement. "Scan" (mode classique), "Follow-me", pour gérer la position de la pointe avec la précision des STM, et "Grid", pour ajouter une grille de mesures spectroscopiques à effectuer pendant une image de la topographie d'un échantillon. La taille maximale de l'image acquise par le balayage dépend du scanner utilisé (BR ou HR) et la résolution est comprise entre 32×32 pixels et 8192×8192 pixels. La position de la pointe est toujours visualisée en temps réel. Tous les signaux d'entrée/sortie peuvent être enregistrés simultanément, pour un balayage de ligne aller et retour, et le module peut afficher jusqu'à 7 fenêtres (images des signaux) en même temps.

Les modules de spectroscopie permettent de réaliser 3 types de mesures. "*Z-Spectroscopy*", permet de faire varier la hauteur de la pointe et "*Bias-Spectroscopy*" sa polarisation (les conditions de spectroscopie sont paramétrables par l'utilisateur). En réponse, tous les signaux peuvent être enregistrés simultanément. Le dernier mode "*Generic sweeper*" permet de réaliser des rampes de n'importe lequel des 8 signaux physiques de sortie ou d'un parmi 5 des 8 signaux générés en interne par le contrôleur. Ce mode autorise également l'enregistrement des 24 signaux.

Une détection synchrone est intégrée directement dans le programme et est paramétrable de manière automatique. N'importe quel signal peut être modulé et démodulé de 0 à 3 kHz, pour ensuite être enregistré ou réutilisé par le système.

L'ensemble du logiciel est programmé en LabVIEW et il possède une interface programmable, très utile pour paramétrer des expériences spécifiques, avec une ou plusieurs pointes. L'ensemble des modules permet de réaliser une large variété d'expériences simplement. Par exemple, la potentiométrie de surface par STM expliquée dans le chapitre 1 dans la section 1.5.8 nécessite deux boucles de contre-réaction. Le système Nanonis peut simultanément effectuer la contre-réaction sur la valeur continue (valeur moyenne) de I_{tunnel} pour la mesure du potentiel de la surface alors que la seconde boucle de contre-réaction combinée avec la détection synchrone réalise la mesure topographique sur la composante de I_{tunnel} de fréquence choisie par l'utilisateur.

2.4.2.4 Les performances

Même si sur le Nanoprobe la plateforme de caractérisation est solidaire du bâti, le faible bruit des pré-amplis et la stabilité de l'électronique permet d'obtenir une résolution atomique verticalement avec les scanners BR et une résolution atomique latéralement avec le scanner HR. La figure 2.32 montre des images réalisées avec les scanners du Nanoprobe sur différentes surfaces.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

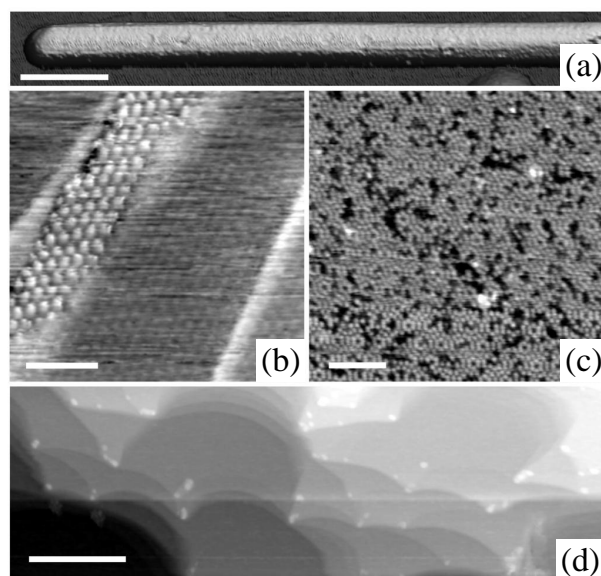


FIGURE 2.32 - (a) Image STM avec un rendu à 3 dimensions ($V = -470$ mV ; $I = 3$ nA) d'un nanofil d'*InAs*, barre d'échelle : 200 nm. (b) Image STM ($V = 80$ mV ; $I = 115$ pA) de nanocristaux de *PbSe* déposés sur un substrat de graphite, barre d'échelle : 100 nm. (c) Image STM haute-résolution ($V = 1.5$ V ; $I = 400$ pA) d'une surface de *Si(111) - (7 × 7)*, barre d'échelle : 2 nm. (d) Image STM ($V = 2$ V ; $I = 200$ pA) d'une surface *Si(111)*, où les marches atomiques sont observées, barre d'échelle : 500 nm. Toutes les images ont été acquises à $T = 295$ K, avec le scanner HR en (a), (b) et (c) et avec l'un des 4 scanners BR en (d).

Les figures 2.32(a), (b) et (c) ont été réalisées avec le scanner HR. Celui-ci est capable d'imager sur une large échelle comme sur la figure 2.32(a) qui montre un nanofil d'*InAs*. Sa rigidité assure une bonne stabilité de la jonction tunnel. Ainsi la pointe ne semble pas perturber le réseau de nanocristaux de *PbSe* vu sur la figure 2.32(b). Quand la pointe balaye au-dessus du réseau, celle-ci peut endommager la structure en cas de trop fortes instabilités dues aux vibrations. Ce scanner est capable aussi d'atteindre la résolution atomique, comme sur la surface *Si(111) - (7 × 7)* visible sur la figure 2.32(c).

L'image STM de la figure 2.32(d) a été réalisée avec un scanner BR. Elle montre une image large échelle d'une surface *Si(111)*. Bien que les vibrations externes empêchent d'obtenir la résolution atomique sur les terrasses, ces scanners atteignent une haute résolution verticale, permettant d'imager des marches simples entre deux plans atomiques, séparés de $3,14 \text{ \AA}$.

Il n'y a pas à l'heure actuelle de réelle électronique de contrôle conçue spécialement pour le Nanoprobe. Le système Nanonis de l'IEMN est sûrement l'un des plus confortables. Il permet la gestion simultanée et de manière totalement indépendante des quatre pointes en temps réel sur une station de contrôle unique et simple d'utilisation. La gestion indépendante des paramètres des pointes et les nombreuses entrées/sorties donnent la possibilité

de router les signaux des 4 sondes entre les contrôleurs et d'en effectuer la lecture et l'enregistrement simultanément lors de mesures multi-points sur un seul d'entre eux. La précision et les caractéristiques des STM offrent donc le moyen d'effectuer des mesures de transport à l'échelle nanométrique, pour des signaux très faibles. L'interface programmable du logiciel permet un développement encore en cours pour des applications spécifiques au 4T-STM : par exemple la gestion du mouvement simultané et coordonné des quatre sondes, facilitant la tâche de l'utilisateur pour la manipulation de nano-objets où encore le positionnement des pointes.

2.4.3 Avantages de la combinaison MEB-STM

2.4.3.1 La procédure d'approche des pointes

L'approche grossière En comparaison à un STM classique, le MEB du Nanoprobe facilite la procédure d'approche des pointes sur une surface. L'utilisateur commence par amener les 4 sondes à l'aide d'une caméra CCD dans le champ de vision du MEB (Fig. 2.33(a)). Ensuite, on abaisse les pointes avec la télécommande de l'électronique Nanonis en contrôlant visuellement leur position par MEB. Le contrôle de la distance pointe-surface se fait en manipulant la distance de travail (plan de la focale) du MEB.

La figure 2.33 montre trois images MEB d'une même zone avec des réglages du microscope différents. Sur l'image (a), les pointes sont placées dans le champ d'imagerie du microscope. Ensuite on abaisse les pointes en restant focalisé sur elles. Sur la figure 2.33(b), le MEB est focalisé sur les 2 pointes positionnées au-dessus de la surface. La distance de travail (DT) est de 11,7 mm. Sur l'image (b), le MEB est focalisé sur la surface, les pointes apparaissent donc floues sur l'image. La distance de travail a été augmentée à 12,0 mm. Ces deux images permettent de dire que les pointes sont situées approximativement $300 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface. En utilisant ce

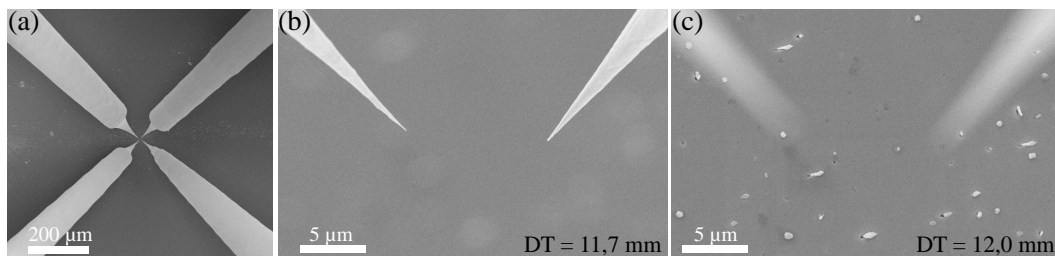


FIGURE 2.33 – Approche grossière des pointes du Nanoprobe au-dessus d'une surface contrôlée au MEB. (a) Les 4 pointes STM sont placées dans le champ d'imagerie du MEB. (b) Les pointes sont abaissées en gardant le MEB focalisé sur elles. Distance du travail : 11,7 mm. (c) Le MEB est focalisé sur la surface. La distance de travail est passée à 12,0 mm, les pointes sont à $300 \mu\text{m}$ de la surface.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

type de contrôle, l'utilisateur peut facilement et rapidement approcher les pointes jusqu'à une distance d'environ $50 \mu\text{m}$ de l'échantillon. En-dessous de cette valeur, les risques d'écraser les pointes sur la surface deviennent trop importants.

L'approche fine Sur les surfaces métalliques et semi-conductrices, l'approche finale se fait de manière automatisée avec l'électronique STM. La pointe est à quelques dizaines de micromètres de la surface après l'approche grossière et l'utilisateur fixe les paramètres de la boucle de contre-réaction et la polarisation de la pointe. A cette distance, aucun courant tunnel entre la pointe et la surface ne peut être établi.

Lorsque l'approche automatique est lancée, la boucle de contre-réaction est activée. Le tube piézoélectrique qui sert au balayage STM abaisse la pointe pour détecter un courant tunnel. S'il arrive au bout de sa course sans avoir détecté un courant comparable à la consigne, il remonte la pointe. Le contrôleur STM abaisse alors la tête Z du scanner en déplacement grossier par les moteurs slip/stick de quelques pas, sur une distance inférieure à la dilatation maximale en Z du tube piézoélectrique pour éviter tout risque de choc entre la pointe et la surface. La boucle de contre-réaction est ensuite réactivée et la pointe redescend pour détecter un courant tunnel.

Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la pointe détecte la consigne sur le courant tunnel. Elle permet une approche fine et contrôlée directement par l'électronique STM. Combinée à l'approche grossière du paragraphe précédent par MEB, cette méthode ne prend que peu de temps en comparaison à une approche grossière faite à l'aide d'une caméra et apporte un confort indéniable lorsqu'il y a 4 pointes à approcher.

Lorsque le substrat est isolant, l'approche automatique n'est pas utilisable car la pointe entre en collision avec la surface sans avoir détecté de courant tunnel. L'utilisateur doit faire l'approche pas à pas manuellement et vérifier visuellement que le contact mécanique s'établisse entre la pointe et la surface avec le MEB. Cette procédure est longue, mais elle permet d'approcher des pointes sur des surfaces isolantes sans dommage.

2.4.3.2 Connexion des pointes STM sur une nanostructure déposée sur une surface semi-conductrice

Comme il l'est mentionné dans le chapitre 1, le STM a l'inconvénient de son avantage. Il ne peut imager des surfaces qu'à haute résolution. Lors d'études STM sur des nanostructures positionnées aléatoirement sur un substrat, plusieurs heures peuvent être nécessaires à l'utilisateur pour localiser un nano-objet. L'avantage certain de coupler le MEB et le STM réside dans

2.4 : L'observation de la matière et des objets

la possibilité de localiser à l'échelle microscopique des nanostructures tout en les contactant avec une précision nanométrique.

Pour tester l'efficacité de la combinaison MEB-STM sur la localisation des nanostructures et la connexion des pointes, nous avons fabriqué un échantillon-test de nanofils de siliciure de platine. Le mécanisme de formation des nanofils est similaire à celui des nanofils de siliciure de cobalt [187]. Dans la chambre de préparation, nous avons monté un substrat de $Si(110)$ sur le manipulateur en face d'un filament de platine (à environ 5 cm) monté sur la station de chauffage. Le substrat Si est chauffé à $580^{\circ}C$ et du platine est évaporé sur la surface par effet Joule à partir du filament. On obtient ainsi des nanofils de siliciure de platine auto-assemblés alignés sur la surface ainsi que de nombreux îlots. Une fois l'échantillon transféré sur la plateforme de caractérisation, nous avons approché les pointes près d'un nanofil selon la procédure décrite précédemment.

La figure 2.34 montre un des nanofils de cette surface connecté par 2 pointes. Nous avons commencé par réaliser des images STM sur le nanofil avec les 2 pointes. Les encarts de l'image correspondent aux images STM réalisées avec la pointe indiquée. Un angle a été ajouté pour garder la direction de l'axe du nanofil sur les 3 images.

Le nanofil est repéré sur ces images STM et le mode "Follow-me" du logiciel permet de positionner les pointes en régime tunnel au dessus des points de contact souhaités avec la précision nanométrique offerte par les scanners STM. Les sondes sont ensuite abaissées et le contact électrique est contrôlé par le courant détecté par les pré-amplis.

Cette expérience montre que la combinaison MEB-STM permet de localiser facilement les nanostructures et de connaître les positions relatives

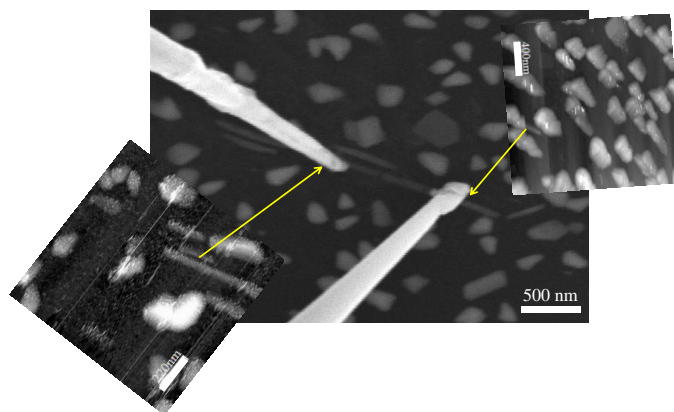


FIGURE 2.34 – (a) Image MEB de 2 pointes connectées sur un nanofil de siliciure de platine auto-assemblé sur une surface de $Si(110)$. Les 2 encarts sont des images STM réalisées avec les deux pointes sur lesquelles on voit une portion du nanofil. Barres d'échelle : encart de gauche, 220 nm ; encart de droite, 400 nm.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

entre les sondes et les objets à l'échelle du nanomètre. La mise en contact est contrôlée directement à partir des scanners STM.

2.4.3.3 Contrôle de la qualité des sondes

La pointe est l'élément déterminant en STM. La qualité des analyses réalisées dépend directement de son état. En effet dans un STM classique l'utilisateur ne connaît pas l'état de ses pointes. Si celles-ci ont été sévèrement détériorées, il peut perdre un temps conséquent. Le MEB apporte l'avantage de pouvoir contrôler visuellement les sondes.

La figure 2.35(a) montre trois pointes au-dessus d'une surface sur laquelle des nanofils ont été déposés. Les deux pointes en bas de l'image sont entrées en collision et sont devenues inutilisables pour établir des contacts contrairement à la pointe neuve vue en haut de l'image. Il est également difficile d'obtenir de bonnes images STM avec des pointes endommagées. Le STM classique n'offre pas la possibilité de connaître l'état des pointes et un contrôle direct de la sonde par MEB permet de gagner en temps et en efficacité.

Les deux autres images de la figure 2.35 montrent un nanofil conducteur déposé sur un substrat isolant et connecté par deux électrodes en or. Sur l'image (b), la pointe 3 a été connectée mécaniquement sur l'une des électrodes en or par contrôle visuel directement au MEB. Elle polarise le système. Sur l'image (c), la pointe 4 a été connectée sur le nanofil. Elle est d'abord positionnée au-dessus du fil avec le MEB puis abaissée jusqu'à ce que le pré-ampli STM détecte un courant. Les mouvements sont contrôlés grâce au tube piézoélectrique du scanner STM.

La pointe 2 n'est pas en contact sur l'image (c). La flèche jaune indique une zone de collision entre la pointe et le substrat. Entre les images (b) et (c),

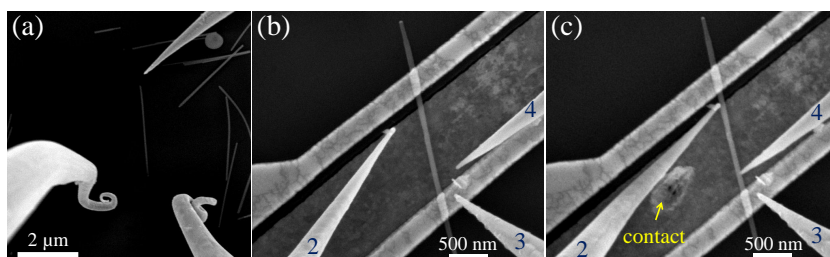


FIGURE 2.35 – (a) Image MEB de 3 pointes au-dessus d'une surface sur laquelle ont été déposés des nanofils. La pointe en haut est une pointe neuve, les deux en bas sont entrées en collision et ont été très fortement endommagées. (b) Image MEB d'un nanofil connecté par deux électrodes en or sur un substrat isolant et de trois pointes STM. La pointe 3 est connectée sur une des électrodes en or. Les pointes 2 et 4 sont à quelques dizaines de nanomètres. (c) La pointe 4 est connectée sans difficulté sur le nanofil. Le contact de la pointe 2 ne s'est pas fait par son apex sur le nanofil, mais par une autre partie sur le substrat dont l'impact est visible.

nous avons tenté de connecter cette sonde sur le nanofil. Le MEB a permis de voir un contact mécanique de la pointe mais le pré-ampli du STM n'a détecté aucun courant. La sonde 2 est en fait légèrement tordue, la partie de la pointe la plus proche de la surface (celle qui établit le contact) n'est pas son apex. Ceci montre que la combinaison des deux types de microscope offre l'avantage de pouvoir détecter simultanément les contacts électriques et mécaniques. De plus, elle fournit à l'utilisateur des informations déterminantes sur la forme des sondes, ce qui a un impact direct sur la faisabilité des contacts entre les pointes et les nanostructures.

2.5 Les mesures de transport électrique

Le Nanoprobe est utilisé avant tout comme un outil de caractérisation électrique, en plus de ses fonctionnalités de microscope. Il est dédié à l'exécution de mesures de transport électronique sur des surfaces et des objets à l'échelle nanométrique. Pour l'ensemble des mesures détaillées dans cette section, les pointes sont en contact électrique sur les nanostructures.

2.5.1 Les mesures de transport multi-pointes

2.5.1.1 Mesures de transport 1 et 2-pointes

Pour caractériser les propriétés de transport des nano-objets, les pointes du Nanoprobe sont utilisées comme électrodes de contact. Si une seule pointe est connectée (Fig. 2.36(a)), la caractéristique $I(V)$ est obtenue en polarisant la pointe au potentiel V et l'échantillon à la masse. Le courant I passe alors à travers l'objet et le substrat. En utilisant deux pointes sur un objet 1D (ex : un nanofil, Fig. 2.36(b)), on peut connecter chacune de ses extrémités, avoir l'échantillon flottant, et faire passer le courant uniquement à travers la nanostructure. Dans certains cas, le substrat en contact peut influencer les

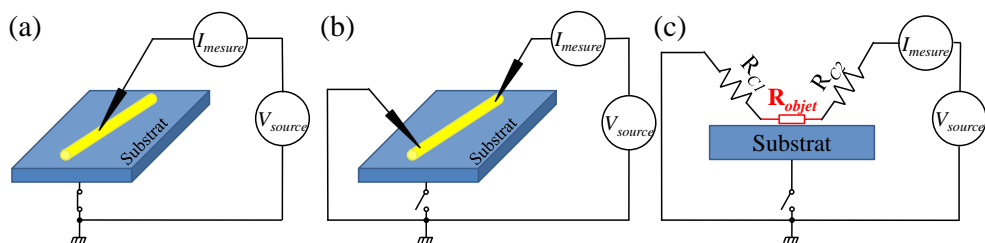


FIGURE 2.36 – (a) Mesure de transport 1-pointe sur un nano-objet 1D (nanofil représenté) déposé sur un substrat connecté au potentiel de la masse. (b) Mesure de transport 2-pointes sur le même nano-objet, échantillon flottant. (c) Schéma électrique correspondant à (b). Les résistances R_{C1} et R_{C2} représentent les résistances de contacts des pointes, R_{objet} la résistance de l'objet.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

propriétés de transport. Le schéma électrique représente sur la figure 2.36(c) un tel système.

Sur les nanostructures, la résistance de l'objet mesurée est erronée. les contacts ajoutent une différence de potentiel à travers leurs résistance R_{C1} et R_{C2} (Fig. 2.36(c)) et modifient la caractéristique $I(V)$ s'ils ne sont pas ohmiques [188]. Pour s'affranchir de ce problème, l'utilisation de quatre contacts est requise.

2.5.1.2 Mesures de transport 4-pointes

L'utilisation de 4 pointes permet d'effectuer des mesures $V(I)$ en s'affranchissant de la mesure des contacts³. Deux contacts servent à "sourcer" le courant, et deux effectuent une mesure de chute potentiel. La figure 2.37 montre une telle configuration employée sur une nanostructure 1D (nanofil) déposée à plat sur un substrat (flottant).

Le courant traversant l'objet est identique à celui appliqué par la source I_{source} , indépendamment des résistances de contact R_1 et R_4 . L'impédance d'entrée des sondes de potentiel étant très élevée, le courant traversant le voltmètre représenté par V_{mesure} est très faible (négligeable). Ainsi, la chute de potentiel due aux contacts R_2 et R_3 est très faible et devient négligeable. La résistance mesurée correspond à celle de la portion L de l'objet (R_{objet}), R_{o1} et R_{o2} ne faisant pas partie de la mesure.

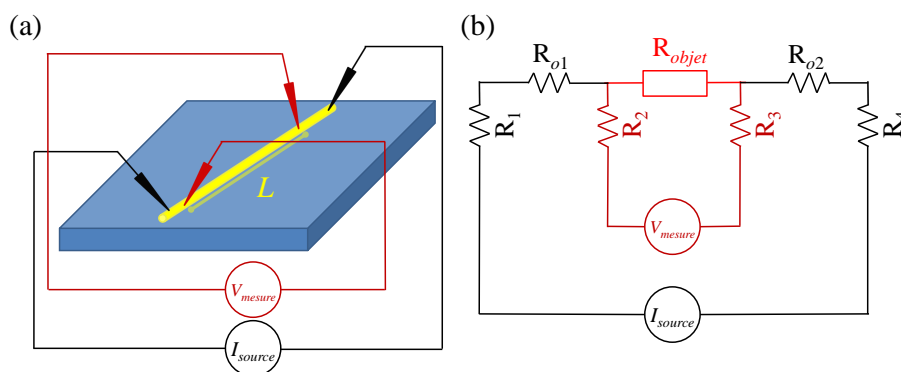


FIGURE 2.37 – (a) Schéma représentant une mesure de transport 4-pointes sur un objet (un nanofil est ici représenté). On applique une source de courant I_{source} grâce à 2 électrodes externes (noires). La différence de potentiel est mesurée entre les 2 électrodes internes (rouges). La résistance obtenue par mesure $V(I)$ est celle de la portion L . (b) Schéma électrique correspondant à (a). Les résistances R_1 à R_4 représentent les résistances de contacts des pointes, R_{objet} la résistance de la portion L d'objet mesurée entre les deux sondes de potentiel et R_{o1} et R_{o2} les résistances des portions non-mesurées, entre la source de courant et les sondes de potentiel.

3. Des mesures 4 pointes $I(V)$ sont également possibles [188].

2.5.1.3 Mesures de transport 2-pointes avec application d'une grille

La configuration de mesure décrite par la figure 2.38 est similaire à une structure Field Effect Transistor (FET). Elle permet d'extraire la mobilité et la concentration de porteurs dans la structure (un nanofil déposé sur un substrat isolant/métal est représenté ici).

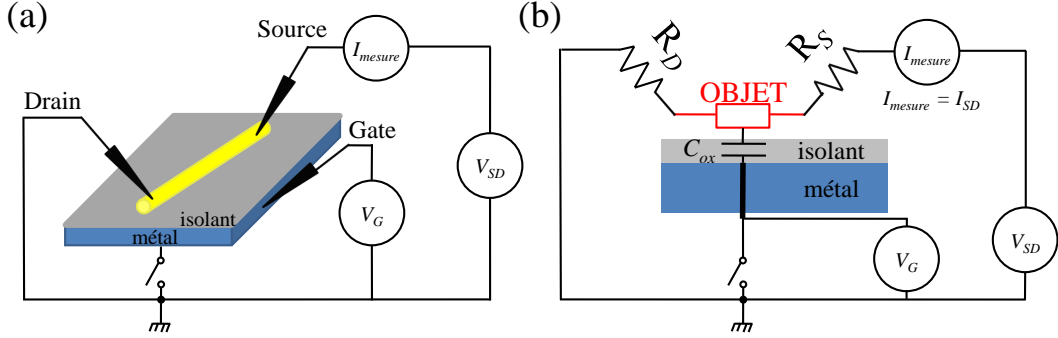


FIGURE 2.38 – (a) Schéma représentant une mesure de transport 2-pointes avec application d'une grille. Un objet (un nanofil représenté ici) est déposé sur un substrat isolant/métal et polarisé par deux pointes en contact (Source et Drain). Une troisième polarise le système en face arrière et applique la tension de grille (Gate). (b) Schéma électrique correspondant à (a).

L'équation suivante (Eq. (2.8)) donne la valeur du courant source-drain I_{SD} à une polarisation V_{SD} dans le cas d'une mesure sur un nanofil de longueur L_{NW} , de section S_{NW} , de conductivité σ et de mobilité μ , avec une concentration volumique de porteurs n , e étant la charge de l'électron :

$$I_{SD} = \sigma \frac{S_{NW}}{L_{NW}} V_{SD} = ne\mu \frac{S_{NW}}{L_{NW}} V_{SD} = \frac{n_{1D} e \mu}{L_{NW}} V_{SD} \quad (2.8)$$

avec $n_{1D} = n S_{NW}$. Pour un nanofil de section circulaire de rayon R_{NW} et de longueur infinie entouré d'une couche d'isolant (Fig. 2.39(a)), la capacité C_{ox} induite par l'isolant est donnée par la relation :

$$C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\text{arcosh}(d/R_{NW})} \quad (2.9)$$

avec d la distance séparant l'axe du nanofil et le substrat conducteur (Fig. 2.39(a)), ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la constante diélectrique de l'isolant. En considérant que $d \gg R_{NW}$ on peut utiliser l'approximation $\text{arcosh}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 - 1}) \approx \ln(2x)$. On obtient donc :

$$C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\ln(2d/R_{NW})} \quad (2.10)$$

Si le nanofil a une section circulaire et est déposé à plat sur du SiO_2 , la constante ϵ_r devient $\epsilon_r^{eff} = 2,2$ [189]. Pour une section hexagonale d'un

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

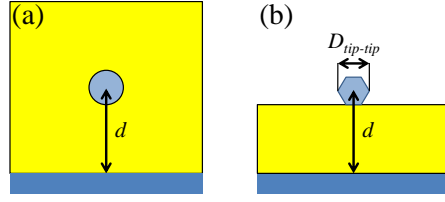


FIGURE 2.39 – (a) Schéma représentant un nanofil de section circulaire entouré d'une couche d'isolant (en jaune) sur un substrat conducteur (en bleu). (b) Schéma représentant un nanofil de section hexagonale déposé sur un isolant (en jaune) lui-même sur un substrat conducteur (en bleu). d est la distance séparant l'axe du nanofil et le substrat conducteur.

nanofil déposé à plat sur du SiO_2 (Fig. 2.39(b)), la constante ε_r devient $\varepsilon_r^{eff} = 2,25$ et le rayon R_{NW} du nanofil est approximé par $R_{NW}^{eff} = \frac{0,9094}{2} D_{tip-tip}$ [189] avec $D_{tip-tip}$ la distance entre deux sommets opposés de la section hexagonale (Fig. 2.39(b)).

En prenant en considération la capacité induite par l'oxyde (isolant) C_{ox} et celle attribuée au nanofil C_{NW} liées par la relation $C_{ox} = C_{NW}/L_{NW}$ et la tension de seuil V_{th} de la courbe $I_{SD}(V_G)$, on détermine la charge du nanofil Q_{NW} par la relation :

$$-en_1 D L_{NW} = Q_{NW} = C_{NW}(V_{th} - V_G) = L_{NW} C_{ox}(V_{th} - V_G) \quad (2.11)$$

En reprenant les deux équations (2.8) et (2.11), on détermine la valeur de la transconductance g_{trans} [190] à polarisation V_{SD} constante :

$$g_{trans} = \frac{dI_{SD}}{dV_G} = \frac{C_{ox}\mu}{L_{NW}} V_{SD} \quad (2.12)$$

La valeur de la mobilité μ est donc extraite pour la valeur maximale de g_{trans} par la relation :

$$\mu = \frac{L_{NW} g_{trans}}{C_{ox} V_{SD}} \quad (2.13)$$

En reprenant l'équation (2.11) on peut extraire la densité de porteurs n grâce à V_{th} obtenu à partir de la courbe $I_{SD}(V_G)$:

$$n = \frac{C_{ox} V_{th}}{e S_{NW}} \quad (2.14)$$

ou, dans le cadre d'un transport diffusif, en passant par la valeur μ préalablement déterminée :

$$n = \frac{\sigma}{e\mu} = \frac{L_{NW}}{R S_{NW} e \mu} \quad (2.15)$$

avec R la résistance du nanofil de longueur L_{NW} et de section S_{NW} .

2.5.2 Le système de mesure du Nanoprobe

Le Nanoprobe est équipé d'un système de mesure externe en plus des contrôleurs STM. Il permet d'effectuer des mesures de transport électrique en utilisant les pointes STM comme électrodes.

2.5.2.1 Routage et contrôle des signaux des sondes

Bien souvent, la conductivité des nanostructures est élevée et nécessite d'acquérir des courants d'ordre de grandeur bien supérieur à ceux autorisés par les pré-amplis Omicron. Placées entre les pointes du microscope et les pré-amplis, des switchboxes (boîtiers constitués de relais) permettent de router les signaux des sondes soit vers les pré-amplis (utilisations des contrôleurs Nanonis), soit vers des appareils de mesure externes. Une switchbox dans son environnement est représentée sur la figure 2.40^{4 5}.

Le modèle de switchbox représenté sur ce schéma est l'Omicron-CSW 4 G. Comme la figure l'indique, le relais commute la pointe *et sa garde* entre les

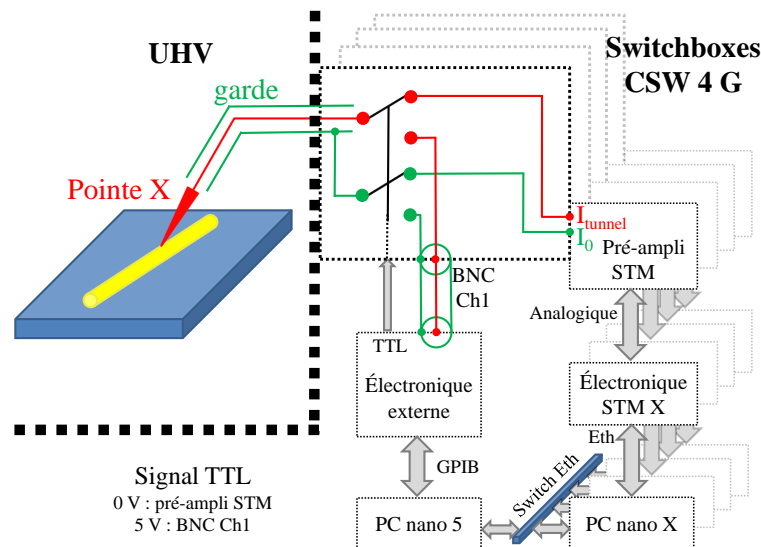


FIGURE 2.40 – Représentation schématique simplifiée du routage des signaux par les switchboxes ainsi que l'ensemble du réseau du Nanoprobe. Les relais sont pilotés par des signaux TTL 0/5 V (10 mA max) et commutent les signaux de la pointe vers les pré-amplis ou vers l'électronique externe.

4. Les contrôleurs STM ne sont pas connectés aux stations (PC), mais directement au switch ethernet. "X" représente le numéro de la pointe. Le réseau a été représenté ainsi sur le schéma de la figure 2.40 pour plus de clarté et de compréhension car "Electronique STM X" ne peut dialoguer qu'avec la station "PC nano X".

5. Une télécommande manuelle peut être utilisée pour contrôler les relais à la place du signal TTL.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

signaux des pré-amplis I_{tunnel} et I_0 ⁶ et la sortie BNC Ch1. Le modèle normalement fourni avec le Nanoprobe (Omicron-CSW 4 S) ne commute que la pointe entre I_{tunnel} et BNC Ch1, sa garde restant connectée au pré-ampli par I_0 . Elle se trouve donc continuellement au potentiel appliqué par l'électronique Nanonis. La différence de bruit entre les deux modèles de switchbox est donc importante, comme le montre l'étude comparative qui suit.

L'estimation de la capacité responsable du bruit électrostatique provenant de l'entrée I_0 pour les 2 modèles de switchbox à été effectuée de la manière suivante. Une pointe a été mise en contact sur un échantillon connecté à la masse. Les switchboxes sont commutées sur la sortie BNC Ch1 (électronique de mesure externe). On applique un signal avec une rampe de fréquence sur la polarisation V_{bias} du potentiel de la pointe par le contrôleur STM (entrée I_0). Le courant de BNC Ch1 est mesuré et converti en tension par un amplificateur de courant possédant sa propre fonction de transfert (Gain : 10^8 V/A, Déphasage : 180° , Bande passante : 2 kHz). Le courant capacitif (seul présent) est donné par la relation suivante :

$$i = C \times \frac{dV_{bias}}{dt} \longrightarrow \underline{i} = jC\omega \underline{V_{bias}} \quad (2.16)$$

avec $\omega = 2\pi f$. Ce qui donne une fonction de transfert :

$$\underline{H} = \frac{\underline{i}}{\underline{V_{bias}}} = jC\omega \quad (2.17)$$

d'où :

$$\begin{aligned} G_{\underline{H}} &= \|\underline{H}\| = \left\| \frac{\underline{i}}{\underline{V_{bias}}} \right\| = C\omega \\ \varphi_{\underline{H}} &= \arg(jC\omega) = 90^\circ \end{aligned} \quad (2.18)$$

Les valeurs de gain $G_{\underline{H}}$ et de phase $\varphi_{\underline{H}}$ pour les deux types de switchbox sont tracées sur la figure 2.41. La phase mesurée est de -90° au lieu des $+90^\circ$ attendus à cause de l'amplificateur (apportant une phase supplémentaire de 180°). La décroissance du gain $G_{\underline{H}}$ après 2 kHz correspond à la fréquence de coupure de l'amplificateur de courant mesurant le signal i sur BNC Ch1. Comme on peut le voir sur le graphique de la figure 2.41(a), le gain mesuré $G_{\underline{H}}$ du modèle Omicron-CSW 4 S est supérieur de presque trois ordres de grandeur au gain du modèle Omicron-CSW 4 G, signe d'un couplage capacitif bien plus important.

6. Le signal I_0 correspond au V_{bias} en mode STM. La garde est polarisée au même potentiel que la pointe afin de diminuer le bruit capacitif.

2.5 : Les mesures de transport électrique

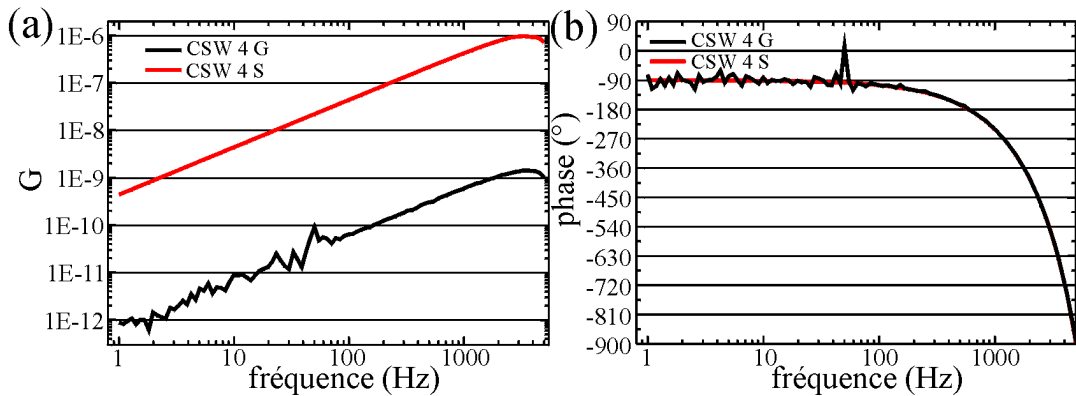


FIGURE 2.41 – Fonction de transfert des deux modèles de switchbox CSW 4 S et CSW 4 G, (a) gain et (b) phase.

Finalement, on calcule la capacité de bruit par la relation $C = \frac{G_H}{\omega}$ tirée des équations (2.18). Les capacités déterminées ainsi sont tracées sur le graphique de la figure 2.42.

Le modèle CSW4 G présente une capacité de l'ordre de 100 fF, alors que celle de la CSW4 S est environ 700 fois supérieure (70 pF). Une telle capacité (de la CSW 4 S) entraîne un fort couplage entre les deux canaux. Si une source de bruit est présente sur la masse du système, elle est transmise sur la ligne principale à cause de cette capacité.

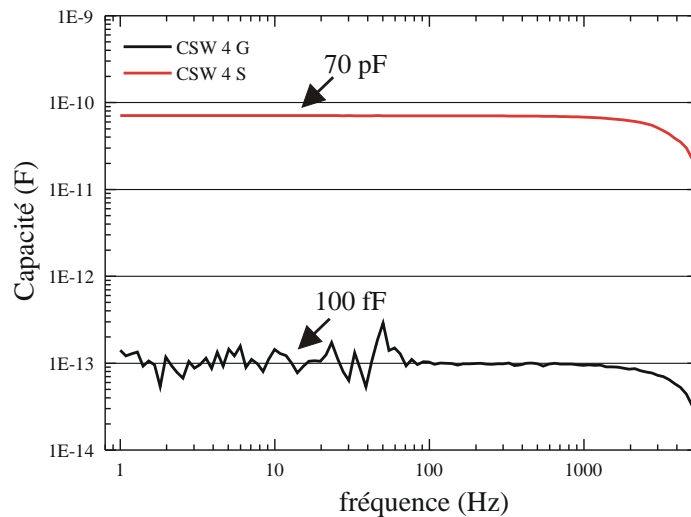


FIGURE 2.42 – Capacité mesurée des deux modèles de switchbox CSW 4 S et CSW 4 G.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

2.5.2.2 L'électronique dédiée aux mesures de transport

Les SMUs (Source-Measure Units)

Les mesures en contact sont effectuées avec 4 SMUs (Source-Measure Units). Comme son nom l'indique, cet instrument peut à la fois remplir la fonction de source de courant ou de potentiel, et de mesure de courant ou de potentiel. Chaque fonction peut être utilisée indépendamment avec les combinaisons source de courant/mesure de potentiel ou source de potentiel/mesure du courant. Le schéma de la figure 2.43 représente de manière simplifiée le schéma électronique d'un SMU.

La configuration représentée sur le schéma est celle utilisée pour effectuer les mesures $V(I)$ 4-points. L'utilisation d'un seul SMU n'offre aucune flexibilité sur la fonction des sorties. Chaque électrode de contact a donc un rôle déterminé. Or, la position des systèmes étudiés est souvent aléatoire, comme par exemple l'orientation d'un nanofil déposé sur une surface. Sur le Nanoprobe, chacune des sondes doit pouvoir remplir n'importe laquelle des quatre fonctions. En effet c'est l'orientation de l'objet à étudier qui va dé-

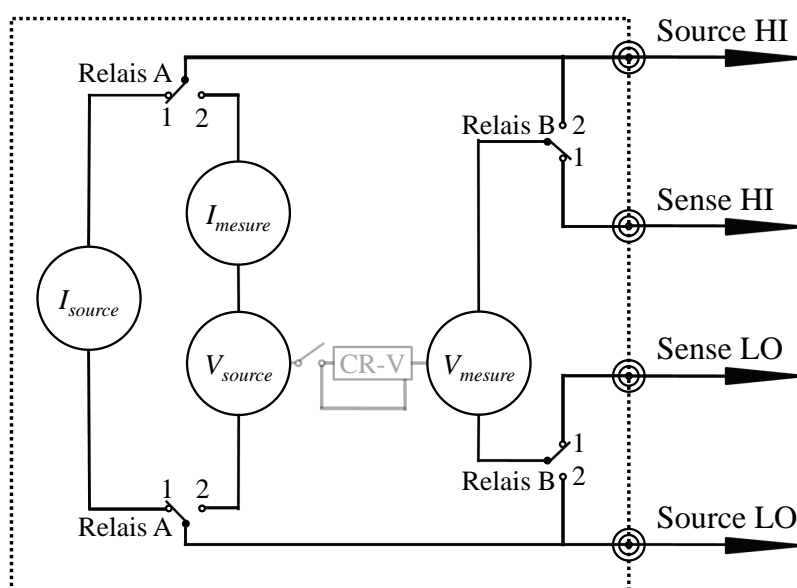


FIGURE 2.43 – Schéma électrique simplifié d'un SMU. Les relais A sélectionnent la source, courant ou tension (la mesure du courant peut être activée en source de tension). Les relais B sélectionnent les sorties sur lesquelles sont effectuées les mesures de potentiel : Positions 1 (sorties Sense HI/LO), mesures 4-points et positions 2 (sorties Source HI/LO), mesures 2-points. Lorsque les relais A sont en position 2, les relais B en position 1 et la boucle de contre-réaction CR-V active, la tension V_{source} est ajustée pour que la tension V_{mesure} soit égale à la tension de consigne de l'utilisateur. Cette configuration permet d'effectuer des mesures de transport 4-points $I(V)$, on lui préfère souvent les mesures de transport 4-points $V(I)$, sans contre-réaction (relais A et B en 1), configuration représentée ici.

2.5 : Les mesures de transport électrique

terminer les points de contact et la fonction des sondes. De plus, les mesures de potentiel avec un seul voltmètre (donc un seul SMU) peuvent induire des fuites de courant vers la masse [188].

L'électronique de mesure externe est composée de 2 Keithley 2636, comportant chacun 2 SMUs. Chaque pointe du Nanoprobe est reliée à une sortie Source HI, et peut donc être indépendamment configurée pour être une source de potentiel ou de courant, et/ou une sonde de courant ou de potentiel. De plus, lors d'une mesure de transport 4-points, les deux sondes de potentiel sont indépendantes l'une de l'autre et aucun courant de fuite ne peut s'échapper par la masse de l'appareil. La chute de potentiel obtenue correspond à la différence des deux valeurs mesurées par les deux sondes.

La figure 2.44 schématise une mesure de transport 4-points réalisée avec le Nanoprobe sur un nanofil. La pointe 1 sert de source de courant, la pointe 3 polarise une extrémité du nanofil à la masse et les pointes 2 et 4 mesurent les potentiels V_1 et V_2 . La chute de potentiel est donnée par $V_2 - V_1$. Si le nanofil était orienté avec une rotation de 90° supplémentaire dans le sens anti-horaire, cette configuration des pointes serait inutilisable. La pointe 2 serait la source de courant, la pointe 4 la masse et les pointes 1 et 3 mesureraient V_2 et V_1 .

La connexion entre les différents appareils est organisée selon le schéma de la figure 2.45.

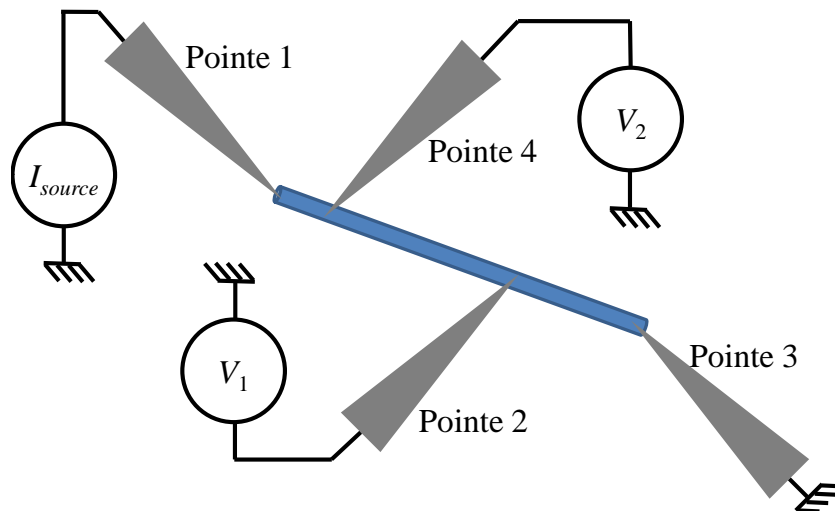


FIGURE 2.44 – Schéma d'une mesure de transport 4-points sur une nanostructure 1D (un nanofil). L'orientation du nanofil impose la fonction attribuée aux pointes. La pointe 1 sert de source de courant, la pointe 3 polarise une extrémité du nanofil à la masse et les pointes 2 et 4 mesurent les potentiels V_1 et V_2 . La chute de potentiel est donnée par $V_2 - V_1$.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

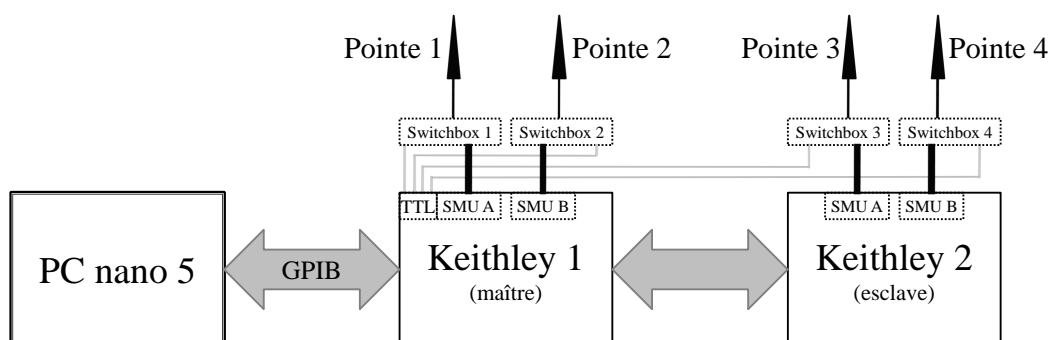


FIGURE 2.45 – Schéma représentant l'électronique de mesure externe du Nanoprobe. 2 Keithley 2636 (un maître, un esclave), contrôlant les signaux TTL des switchboxes et comprenant 2 SMUs chacun (1 par pointe) pilotés par une station de contrôle (PC nano 5, communication GPIB) sont utilisés pour effectuer les mesures de transport en contact. Les pointes sont connectées aux 4 sorties Sense HI (Fig. 2.43) et peuvent donc être utilisées pour n'importe quelle fonction des SMUs.

Le programme développé à l'IEMN

Le programme de mesure associé à l'électronique externe a été développé à l'IEMN (par Maxime Berthe⁷, l'ingénieur qui a également conçu le boîtier d'alimentation des pré-amplis STM) en LabVIEW.

Le fenêtre principale montrée sur la figure 2.46 présente les différentes fonctionnalités. Chaque pointe possède son interface. "Contact", permet de contrôler la switchbox correspondante (mode tunnel ou mode contact). "Output" permet d'activer la sortie du SMU. Si elle n'est pas active, la sortie peut être connectée à une haute impédance ($> 10 \text{ G}\Omega$, pointe flottante) ou à 0 V (onglet "Settings"). Activée, elle prend le mode de source configuré (courant ou tension). "Limit V" et "Limit I" sont les paramètres de la source à régler par l'utilisateur (en mode source de tension, la limite basse de I est de 100 pA).

L'utilisateur peut également afficher en temps réel les valeurs de courant et de tension de la pointe (bouton "Measure", fenêtres d'affichage "Voltage (V)" et "Current (A)"), éventuellement sur un graphique séparé affichant l'évolution en fonction du temps (bouton "Graph") qu'il peut réinitialiser (bouton "RAZ"). Les *slew-rate* maximums de courant et de tension sont paramétrés par les commandes "dI/dt" et "dV/dt" respectivement. "Measure interval (ms)" est le paramètre de rafraîchissement des valeurs mesurées ("Measure" activé).

Les 5 boutons en bas à gauche ouvrent des fenêtres permettant de programmer les différentes mesures. Pour les travaux présentés dans ce manuscrit, seuls les programmes "1 TIP" et "4 TIPS" sont utilisés.

Le programme "1 TIP" permet de réaliser les mesures $I(V)$ et $V(I)$ avec

7. maxime.berthe@isen.fr

2.5 : Les mesures de transport électrique

1 pointe, une seconde pouvant être paramétrée depuis la fenêtre principale "ControlPanel" pour réaliser des mesures 2-pointes. Un mode *Gate* peut être activé pour l'ajout d'une pointe supplémentaire servant de grille (Sec. 2.5.1.3). Dans ce dernier cas, "ControlPanel" permet de polariser une pointe comme Drain (polarisation à 0 V), la polarisation de la Source se fait alors avec "1 TIP" qui exécute une rampe de tension sur la Gate (grille) et enregistre la valeur du courant sur la source (courbe $I_{SD}(V_G)$).

Le programme "4 TIPS" réalise les mesures $V(I)$ 4-pointes. Lorsque la fonction des 4 pointes est sélectionnée ("SourceI", "SinkI", "V1", "V2"), toutes les configurations étant possibles, on lance la mesure et le programme enregistre alors la différence de potentiel "V2" - "V1" en fonction du courant de "SourceI".

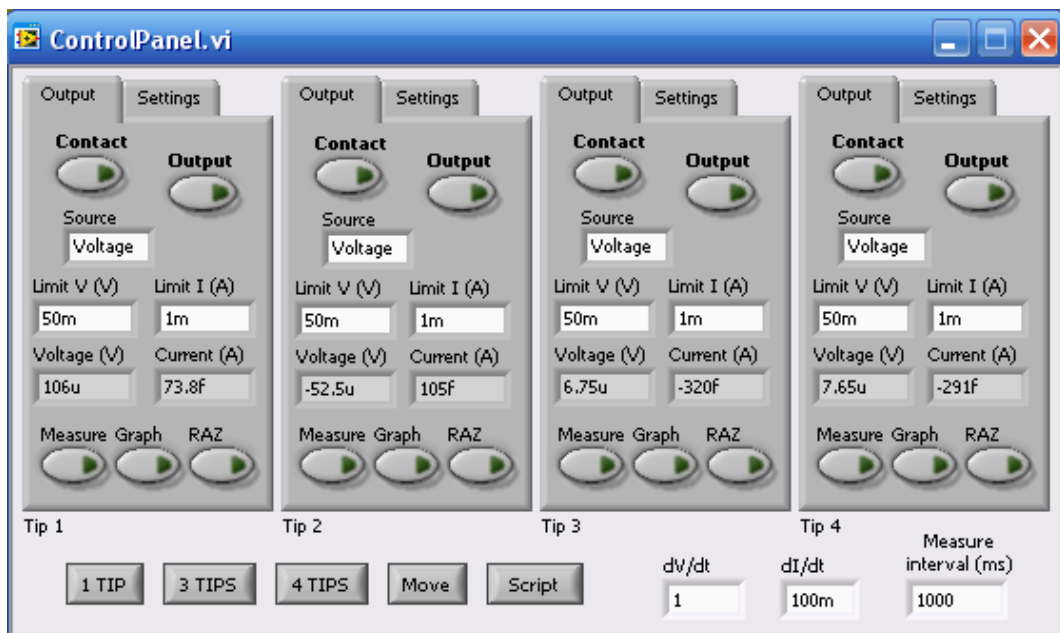


FIGURE 2.46 – Fenêtre principale du programme de mesure en contact développé à l'CIEMN.

2.5.3 La gestion des contacts

Puisque les nanostructures étudiées ont des dimensions très réduites (parfois inférieures à quelques nanomètres), une attention particulière doit être attribuée à l'établissement des contacts entre les pointes et les nano-objets.

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

2.5.3.1 Mise en contact des pointes

Lorsqu'une pointe en régime tunnel est positionnée au-dessus de la zone sur laquelle un contact doit être établi, celui-ci est réalisé en désactivant la boucle de contre-réaction du contrôleur STM puis en abaissant la pointe. Le contact électrique est ensuite détecté par la lecture du courant sur les contrôleurs STM ou grâce aux SMUs. La figure 2.47 montre deux exemples de contacts établis entre une pointe STM et différents échantillons (en utilisant les SMUs pour la détection du contact électrique) et montre la précision avec laquelle ceux-ci peuvent être contrôlés.

Sur la figure 2.47(a), le contact est établi entre une pointe STM et une surface $Au(111)$. La surface est d'abord imagée par STM. La pointe est ensuite immobilisée sur une terrasse atomique et la boucle de contre-réaction est désactivée. Avec les switchboxes, le courant est ensuite détecté par l'électronique de mesure externe et plusieurs séries de mesures du courant sont réalisées pour des phases d'approche et de retrait de la pointe. Pendant les phases d'approche, les courbes mesurées (non montrées) montrent une augmentation exponentielle du courant entre la pointe et la surface (courant tunnel) suivi par une saturation lorsque le contact électrique est établi. En rétractant la pointe, des sauts abrupts sont mesurés sur le courant, associés à la rupture successive des canaux de taille atomique à travers lesquels passent le courant entre la pointe et l'échantillon [191]. Le graphique montré

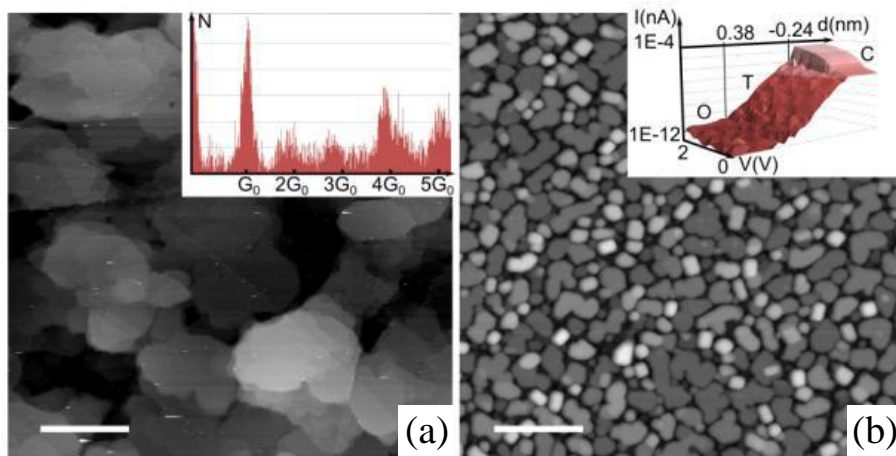


FIGURE 2.47 – Exemples de comportement du courant pendant des phases d'approche et de retrait d'une pointe au dessus d'une surface. (a) Image STM d'une surface $Au(111)$. Barre d'échelle : 400 nm. Encart : répartition statistique de la conductance mesurée pendant les phases de retrait, après établissement d'un contact électrique. Des pics sont révélés à des valeurs correspondant à des multiples du quantum de conductance. (b) Image STM de nano-plots d' Al sur une surface $Si(111)$. Barre d'échelle : 40 nm. Encart : graphique $I(Z, V)$ (échelle verticale logarithmique) montrant trois régimes différents sur le courant I mesuré : circuit ouvert (O), régime tunnel (T) et contact (C).

sur la figure 2.47(a) correspond à la répartition statistique de la valeur de la conductance mesurée lors du retrait de la pointe. La répartition équidistante des pics mesurés montre la signature d'un transport dont la conductance correspond à des multiples du quantum de conductance. Après l'expérience, le mode tunnel est réactivé.

L'image STM de la figure 2.47(b) montre des nano-plots d'aluminium fabriqués sur une surface $Si(111)$ [192]. Après la réalisation de l'image par STM, la pointe a été immobilisée au-dessus de l'un de ces plots et le signal du courant commuté vers l'électronique de mesure externe (avec la contre-réaction désactivée). Le graphique en encart (échelle verticale logarithmique) montre l'évolution du courant détecté en fonction de la polarisation de la pointe et de la distance pointe-surface (mesure $I(Z, V)$). Ce graphique montre trois régimes différents sur la conductance qui dépendent de la distance pointe-surface (position d de la pointe) :

- A grandes distances, lorsque la pointe est rétractée, aucun courant n'est détecté : $I = 1$ pA pour d allant de $+1$ nm à $+0,38$ nm, pour toutes les valeurs de la polarisation V .
- A distances plus petites, ($+0,38$ nm $< d < -0,24$ nm), le courant varie exponentiellement avec d (évolution linéaire sur l'échelle logarithmique), signature caractéristique d'un courant tunnel.
- Pour les distances pointe-surface très courtes ($d < -0,24$ nm), le courant atteint une saturation, ce qui correspond à un contact électrique. Dans ce régime, si la distance pointe-surface est gardée constante, les spectres $I(V)$ tracés montrent un comportement rectificateur. Celui-ci est attribué à la formation d'un contact Schottky entre la surface de silicium et les nano-plots d'aluminium.

Ces résultats démontrent le potentiel de l'instrument concernant sa précision spatiale et électrique.

2.5.3.2 Impact des contact sur les mesures des transport

Les contacts ont toujours une influence très importante sur les mesures de transport électrique. Les processus technologiques actuels permettent de déposer des électrodes sur des matériaux semi-conducteurs pour obtenir des contacts ohmiques. Dans le cas de contacts non-ohmiques (contact Schottky, présence d'oxyde entre les deux électrodes...) certains effets sont à prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Les mesures $I(V)$ 2-pointes perdent leur caractère linéaire. Par exemple, le courant traversant une barrière Schottky n'est pas linéairement proportionnel au potentiel appliqué à ses bornes, et la courbe $I(V)$ mesurée n'est plus symétrique par rapport au signe de V [188]. Dans le cadre de mesures de faibles résistances (mesures

Chapitre 2 : Le Nanoprobe, un Microscope à Effet Tunnel Quatre-Pointes (4T-STM)

4-pointes), si les contacts des sondes de potentiel ne sont pas ohmiques, les composantes AC du courant vont induire un décalage DC sur la mesure du potentiel [188].

2.5.3.3 Utilisation du mode tunnel

Le Nanoprobe offre l'avantage considérable de pouvoir établir des contacts à l'échelle nanométrique avec la précision des 4 STM. Ceux-ci peuvent être également utilisés pour effectuer d'autres types d'expériences nécessitant l'injection de courants sans contact (jonction tunnel) avec toujours 4 électrodes disponibles. Une telle utilisation des fonctionnalités du Nanoprobe est employée pour la réalisation des expériences du chapitre 4.

2.6 Conclusion

Les fonctionnalités et les performances des 5 microscopes du Nanoprobe en font un outil de caractérisation performant sur une échelle spatiale allant du millimètre au nanomètre. Cet outil permet d'**observer** et donc de déterminer les propriétés structurales des matériaux, en partant du composant jusqu'à l'atome.

L'un des principaux problèmes concernant la caractérisation de nano-objets est l'établissement de contacts. La complémentarité du MEB et de la précision des 4 STM permet grâce au Nanoprobe de **connecter** des objets avec une précision sub-nanométrique, tout en conservant une très large flexibilité dans l'utilisation des électrodes.

L'opportunité d'avoir 4 pointes totalement indépendantes travaillant de manière simultanée à partir d'une station de contrôle épurée au maximum et simple d'utilisation offre aussi des perspectives intéressantes pour **manipuler** les objets à l'échelle du nanomètre.

Enfin, grâce aux nombreux types de mesure proposés par l'électronique STM et les appareils de mesure externes, nous sommes capables de **mesurer** un panel très large de caractéristiques électriques, avec une bonne reproductibilité.

Nous avons à notre disposition 4 électrodes, pouvant être utilisées en mode tunnel ou contact, comme source de courant ou de potentiel, ou comme sonde (de courant ou de potentiel également). De nombreuses configurations ont déjà été employées, mais d'autres sont encore imaginables, ouvrant la voie à un grand nombre d'expériences pour aboutir à une vaste exploration des propriétés physiques de la matière.

Cet appareil est encore sujet à des phases de développement. Une prochaine version du programme de mesure en contact doit élargir le panel d'expériences programmables : l'expérimentateur aura la possibilité d'enregistrer les signaux provenant de chacune des sondes en fonction de la valeur de consigne⁸.

Un système optique sera également ajouté au Nanoprobe. La détection de lumière permettra de caractériser les émissions photoniques de la matière, et un système d'excitation comprenant un laser permettra l'excitation des porteurs par irradiation lumineuse (STM à résolution temporelle, c.f. Chapitre 1)⁹.

8. Par exemple pour mesure $I(V)$ 2-pointes, l'utilisateur aura la possibilité de mesurer et d'enregistrer le courant traversant les deux pointes, alors qu'actuellement seul le courant émis par la source de potentiel est mesuré.

9. Projet ExCELSiOR, lauréat de l'appel à projets "Equipements d'Excellence" dans le cadre du programme "Investissements d'avenir" - ANR édition 2011.

Chapitre 3

Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

3.1 Introduction

La conception des composants à base de matériaux semi-conducteurs repose de plus en plus sur l'intégration de nanostructures afin d'améliorer leurs performances optiques et électriques. Dans le but de conserver une haute qualité et une haute fiabilité, le contrôle du positionnement des nanostructures dans les composants ainsi que l'inspection de la conservation de leurs propriétés intrinsèques requièrent l'utilisation de techniques d'analyse et d'imagerie à haute résolution. Les composants constitués de nanofils uniques ne sont généralement pas une exception à cette règle. Par exemple, l'inspection, la localisation et la connexion de nanofils avec des électrodes électriques sont difficilement réalisables sans faisceau électronique vu les dimensions réduites de ces objets (diamètre inférieur à 100 nm, longueur de quelques micromètres) [193, 194]. Cependant, l'excitation des matériaux par un faisceau d'électrons incidents peut engendrer un large éventail de réactions qui sont connues pour modifier les propriétés des matériaux [195, 196]. Pendant des années, la tolérance des matériaux et des composants à un faisceaux d'électrons a donc été un sujet d'études dans de nombreuses applications technologiques, car les électrons sont connus pour créer des défauts et générer du désordre dans les matériaux [197, 198, 199].

Récemment, des performances et des effets physiques remarquables ont été démontrés avec des nanofils semi-conducteurs [4, 200, 201, 202]. Avec des nanofils d'*InAs*, on peut citer la fabrication de transistors à haute mobilité électronique [203, 204] pour les applications hyperfréquences [205], la fabrication de transistors à électron unique (SET) [3] pour la détection de charge

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

ultra-sensible et qui possèdent l'avantage de dissiper très peu de puissance, et la fabrication de composants dédiés à la spintronique [206, 207].

Cependant, une étude détaillée sur la modification des propriétés électriques des nanofils causée par l'irradiation par un faisceau d'électrons manque toujours. Il est déjà connu que l'irradiation de l'*InAs* épingle le niveau de Fermi de ce matériau haut dans sa bande de conduction [208]. Aussi, la question de savoir si l'irradiation électronique change les propriétés électriques des nanofils d'*InAs* se pose.

Une approche fiable et simple pour étudier l'influence de l'irradiation électronique consiste à irradier des nanofils avec un MEB dans un environnement UHV. En effet, des faisceaux d'électrons ayant une énergie primaire de quelques milliers d'électron-volts ont montré qu'ils créaient des défauts à une profondeur limitée aux plans atomiques de surface. De plus, lorsque les nanofils sont déposés sur un substrat, des défauts chargés, qui sont produits dans l'environnement diélectrique des nanofils, sont susceptibles de contrôler électrostatiquement la conductivité de ces objets. Ainsi, dans le but de déterminer la nature intrinsèque de "l'épinglement" du niveau de Fermi dans les nanofils, l'étude de ces nanostructures déposées à plat et connectées par des techniques de lithographie conventionnelles sur un substrat doit être réalisée mais n'est pas suffisante. Nous devons également étudier les propriétés de nanofils décorrélés de leur environnement, approche que permet le Nanoprobe comme nous allons le voir dans ce chapitre.

3.2 Préparation des échantillons de nanofils d'*InAs*

Dans ce chapitre, nous étudions l'impact de l'environnement proche des nanofils d'*InAs* sur leurs propriétés de transport électronique. Pour cela, nous avons réalisé nos mesures avec plusieurs configurations d'échantillon. Cette section présente dans un premier temps le procédé de croissance des nanofils et ensuite la fabrication des différents échantillons étudiés.

3.2.1 La croissance des nanofils d'*InAs*

3.2.1.1 L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy - MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique qui permet la croissance de matériaux monocristallins, couche atomique par couche atomique. Elle a été développée dans les années 1970 par A. Y. Cho et J. R. Arthur [209]. La croissance cristalline est réalisée sous environnement UHV (10^{-9} à 10^{-11} mbar) en faisant interagir, à la surface du substrat, des flux atomiques ou

3.2 : Préparation des échantillons de nanofils d'*InAs*

moléculaires obtenus à partir de sources solides ou gazeuses. Ces conditions de croissance garantissent une grande pureté du matériau.

Dans le cas des matériaux semi-conducteurs III-V, la croissance est basée sur la méthode dite des "trois températures", proposée par K. G. Günter en 1958 [210]. Les flux moléculaires d'éléments III et V sont contrôlés par les températures des cellules d'évaporation. On choisit des températures de cellule d'éléments III supérieures à celle du substrat. Par conséquent, les éléments III se condensent en surface et il n'y a que très peu de réévaporation. La vitesse de croissance est donc contrôlée par le flux d'éléments III. Les éléments V sont évaporés en excès pour assurer la stœchiométrie. Dans l'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses, les flux d'éléments V sont produits par décomposition de gaz à haute température. Par exemple l'arsenic *As* est obtenu par décomposition d'arsine AsH_3 selon l'équation (3.1) :



Dans ce cas, le débit d' AsH_3 est contrôlé par un débitmètre massique. La figure 3.1 montre le bâti d'épitaxie de l'équipe EPIPHY de l'EMN (et ses caractéristiques) utilisé pour la croissance des nanofils d'*InAs* fabriqués pour cette étude. Ce schéma représente un échantillon de *GaAs* sur lequel est

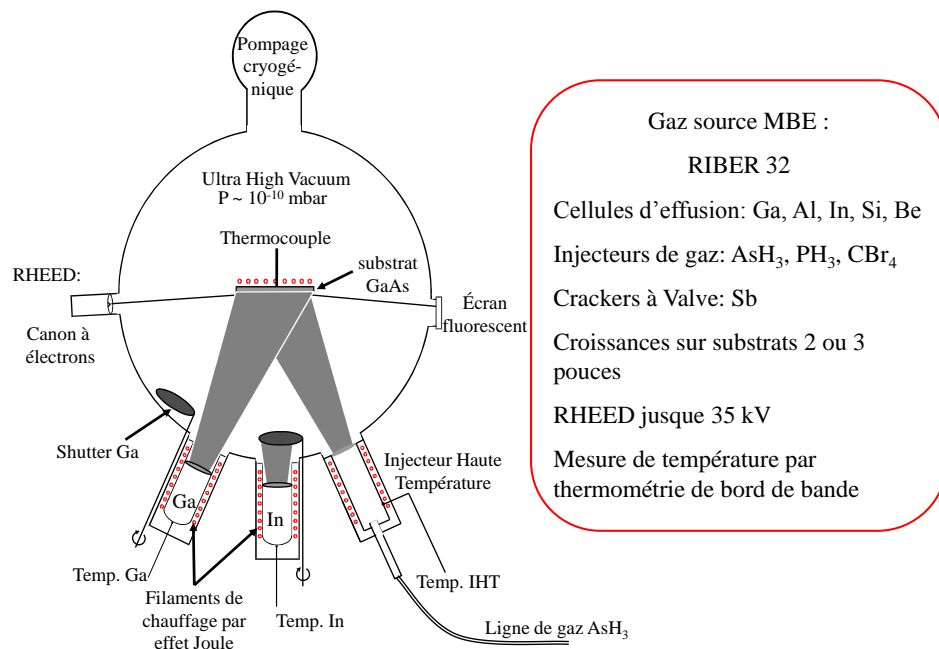


FIGURE 3.1 – Schéma et caractéristiques du bâti MBE du groupe EPIPHY de l'EMN utilisé pour la croissance des nanofils d'*InAs*. Image fournie par le groupe EPIPHY.

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

déposée une couche de $GaAs$ obtenue à partir d'une source solide de gallium Ga et d'une source gazeuse d' AsH_3 .

Les principaux avantages de l'épitaxie par jets moléculaires par rapport à d'autres techniques utilisées pour l'épitaxie, comme la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), la LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ou LPE (Liquid Phase Epitaxy), sont :

- une faible vitesse de croissance, inférieure à 1 monocouche par seconde ($MC.s^{-1}$) ($1 MC \approx 0,3 \text{ nm}$), permettant un contrôle de la croissance à l'échelle atomique ;
- une interruption rapide des flux permettant la réalisation d'interfaces abruptes ;
- une enceinte sous environnement UHV autorisant l'observation *in situ* de la croissance par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) ;
- une croissance hors équilibre thermodynamique, permettant la croissance de nombreux alliages métastables.

3.2.1.2 La croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) des nanofils d' $InAs$

Le mode de croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) La croissance unidimensionnelle (1D) des matériaux résulte d'une anisotropie de la vitesse de croissance favorable à une direction cristalline particulière. Dans la majorité des cas, une particule métallique est utilisée pour favoriser la croissance 1D, sans être consommée. Le mécanisme général a été découvert par R. S. Wagner et W. C. Ellis dès 1964 [211] et baptisé mécanisme Vapeur-Liquide-Solide ou VLS. Les conditions de croissance peuvent ensuite être choisies pour limiter cinétiquement la croissance des facettes latérales du nanofil ou pour augmenter la croissance radiale et ainsi produire des hétérostructures en géométrie cœur-coquille.

La figure 3.2 présente schématiquement le mécanisme de formation des nanofils selon ce modèle. A gauche elle montre le diagramme de phases de deux matériaux (particule A et semi-conducteur B) et à droite les étapes (1 à 4) de la croissance. (1) La présence de précurseurs sous forme gazeuse et une température supérieure à l'eutectique du système particule-semi-conducteur conduit la nanoparticule métallique à former un alliage eutectique liquide. (2) Quand la sursaturation est atteinte (3) la cristallisation du semi-conducteur solide a lieu à l'interface particule/substrat. (4) L'alimentation continue de la particule avec les atomes du matériau semi-conducteur permet alors de faire "pousser" un nanofil selon une croissance axiale.

3.2 : Préparation des échantillons de nanofils d'*InAs*

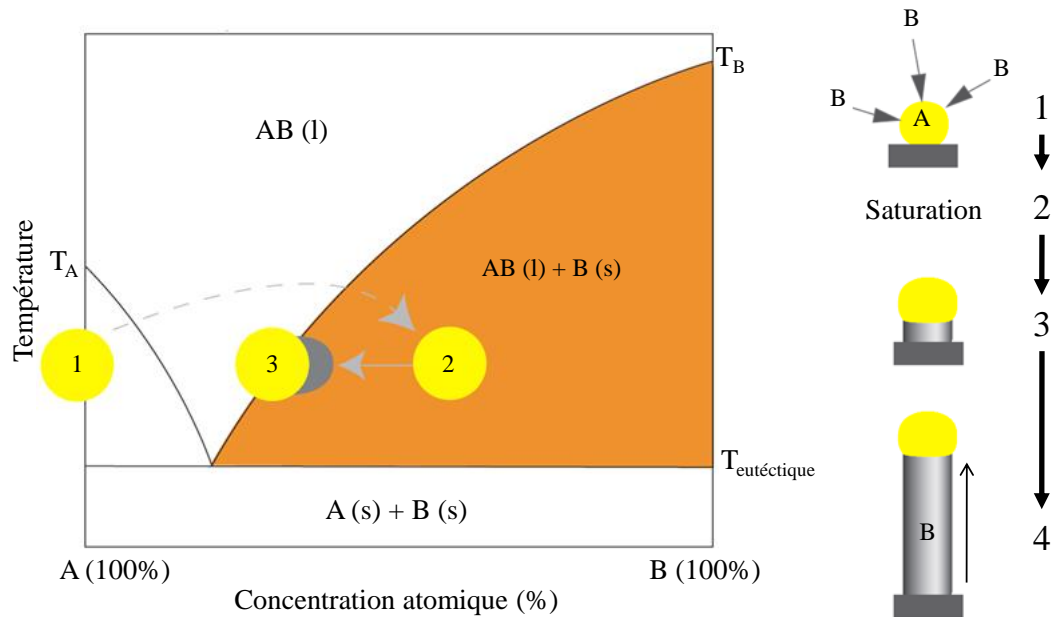


FIGURE 3.2 – Diagramme de phases binaires pour la croissance de nanofils semi-conducteurs, avec une particule métallique A et le semi-conducteur B.

Les nanofils d'*InAs* La fabrication des nanofils d'*InAs* est effectuée dans un bâti MBE possédant des sources gazeuses décrit précédemment par croissance VLS sur un substrat *InP*(111)B. Un film fin d'or (3 \AA) a été déposé par évaporation (faisceau d'électrons) *ex situ* sur le substrat avant introduction dans le bâti. Les nanoparticules d'or sont auto-formées pendant l'étape de recuit et de désoxydation à $525 \text{ }^\circ\text{C}$ sous flux de P_2 , par démouillage du film d'or. Les ratios V/III sont calculés à partir des vitesses de croissance 2D équivalentes, calibrées au RHEED et réglées à $2,0 - 2,2 \text{ MC.s}^{-1}$ pour l'*InP* et l'*InAs* avec un flux d'indium correspondant à une vitesse de croissance 2D équivalente de $0,5 \text{ MC.s}^{-1}$.

La croissance est débutée avec l'*InP* à $410 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes, ce qui correspond à un nanofil de 80-130 nm (la longueur dépendant du diamètre). Un segment court d'*InP* (croissance homoépixiale) est formé en premier pour éviter la nucléation d'*InAs* directement sur substrat *InP*. Ceci conduit à un rendement de fils verticaux proche de 100% (pas de fil dans d'autres directions de croissance). Après commutation directe du flux moléculaire de l'élément V de P_2 à As_2 , la croissance du segment *InAs* est effectuée, donnant des nanofils de $\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$ de longueur avec enterrement de la base *InP* par la croissance 2D sur le substrat.

La figure 3.3 montre les nanofils obtenus par cette procédure de croissance. Une forêt de nanofils, visible sur l'image MEB de (a) (Tilt = 30°), a

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

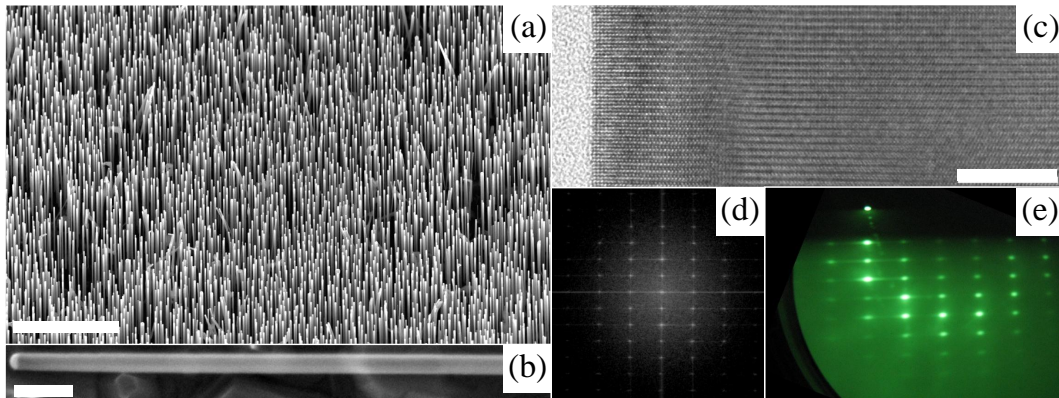


FIGURE 3.3 – (a) Image MEB d’une forêt de nanofils réalisés selon la croissance décrite dans le texte principal. (b) Image MEB d’un nanofil unique. (c) Image TEM haute résolution d’un nanofil. (d) Transformée de Fourier de l’image TEM (c) montrant une structure cristalline wurtzite parfaite du nanofil. (e) Analyse RHEED réalisée *in situ* lors de la croissance montrant une structure cristalline wurtzite sur une large zone de la surface de l’échantillon. Barres d’échelle : (a) 2 μm , (b) 50 nm, (c) 10 nm.

poussé sur le substrat. Tous les nanofils sont perpendiculaires au substrat en raison du germe d’*InP* utilisé au démarrage de la croissance. L’image (b) est un zoom sur l’un d’eux avec une rotation de 90° où la particule d’or est clairement visible à l’extrémité gauche du fil. L’image TEM haute résolution (c) d’un morceau de nanofil montre que ceux-ci possèdent une structure wurtzite parfaite, validée par la transformée de Fourier (d) correspondante. La diffraction RHEED (e) obtenue *in-situ* prouve que cette structure wurtzite se retrouve pour l’ensemble des nanofils (le faisceau électronique sonde une large surface de l’échantillon).

3.2.2 Structures FET de nanofils d’*InAs*

Pour effectuer les premières mesures de transport, nous avons utilisé des structures FET (c.f. Chapitre 2, Sec. 2.5.1.3, p. 127) fabriquées par des techniques de lithographie accessibles à l’IEMN. Des marqueurs métallisés espacés de 40 μm sont au préalable définis sur un substrat *Si* fortement dopé recouvert d’une couche de 225 nm de *SiO₂*. Les nanofils sont d’abord décrochés mécaniquement du substrat de croissance à l’aide d’un papier de salle blanche, puis déposés aléatoirement sur ce substrat. Des images sont prises au MEB à 5 kV et faible grossissement ($\times 2000$) de façon à repérer la position des nanofils par rapport aux marqueurs.

L’échantillon est ensuite recouvert d’une résine bicouche sensible aux électrons à l’aide d’une tournette : copolymère MAA8.5¹ (épaisseur 420

1. méthacrylate de méthyle

3.2 : Préparation des échantillons de nanofils d'*InAs*

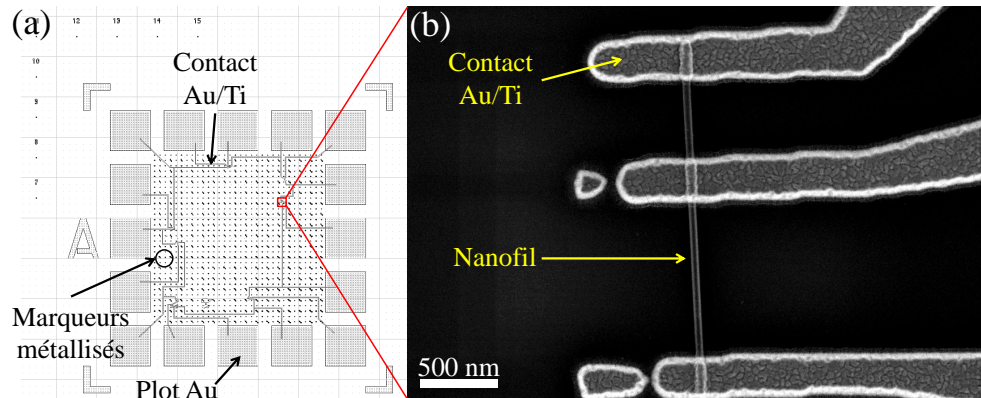


FIGURE 3.4 – (a) Schéma de l'échantillon final sur lequel sont modélisées les électrodes métalliques à déposer. (b) Image MEB d'un nanofil connecté une fois l'échantillon terminé.

nm), puis PMMA² 495 K 3% (épaisseur 60 nm). Après recuit de chaque couche à 180 °C pendant 10 minutes, les parties de l'échantillon à métalliser sont exposées à un faisceau d'électrons accélérés à 100 kV dans un nanomasqueur VISTEC EBPG-5000Plus. Après développement dans un mélange MIBK³/isopropanol pendant 60 secondes, l'échantillon est placé dans un plasma oxygène pendant 30 secondes pour l'élimination des résidus de résine, puis dans une solution de $(NH_4)_2S_x$ pour désoxyder et passiver au soufre les parties du nanofil à métalliser.

L'échantillon est ensuite métallisé (20 nm de titane, puis 150 nm d'or), et l'excès de métal est retiré par lift-off dans une solution SVC-14⁴. La figure 3.4(a) montre le schéma sur lequel sont définies les électrodes métalliques à déposer ainsi que les marqueurs métalliques pour à la fois contacter les nanofils et se repérer. (b) montre une image MEB de la fabrication de l'échantillon terminée où un nanofil est connecté avec 3 électrodes.

3.2.3 Connexion de nanofils d'*InAs* à plat avec le Nanoprobe

Grâce au Nanoprobe, nous avons à notre disposition 4 électrodes mobiles pour réaliser nos mesures de transport. Elles peuvent donc remplacer les électrodes fabriquées par lithographie. Dans ce cas, la préparation de l'échantillon est simplifiée.

2. polyméthacrylate de méthyle
3. Méthylisobutylcétone
4. solvant organique

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

3.2.3.1 Préparation de l'échantillon

Les nanofils sont déposés par contact mécanique à l'air libre sur une couche de 225 nm de SiO_2 , réalisée par croissance thermique à la surface d'un wafer Si très fortement dopé (dégénéré) de type n (substrat identique à celui utilisé dans la section précédente). L'échantillon est ensuite introduit dans le Nanoprobe sous environnement UHV. Il est chauffé à 200°C pendant plusieurs heures pour désorber certaines molécules gazeuses telles que l'eau. La figure 3.5 montre une image d'un tel échantillon. On peut voir sur l'image MEB que les nanofils se cassent principalement à la base, conservant une longueur proche de leur longueur initiale.

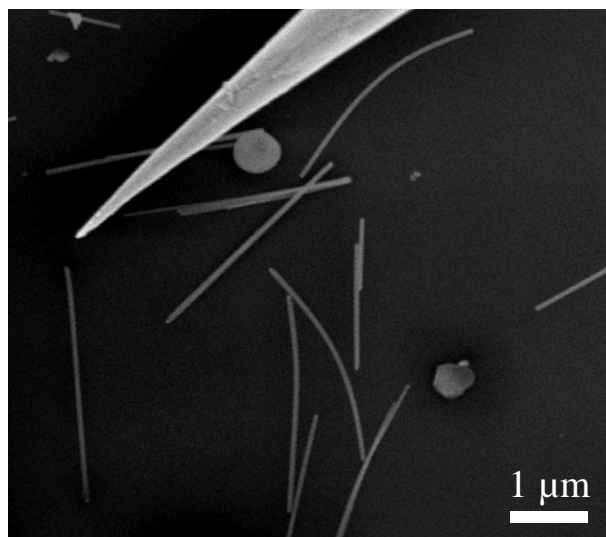


FIGURE 3.5 – Image MEB de nanofils d' $InAs$ déposés sur un substrat Si/SiO_2 selon la méthode décrite dans le texte principale. En haut, la pointe n°4 du Nanoprobe à proximité du substrat.

3.2.3.2 Connexion des électrodes, mesure de transport 4-pointes

Pour effectuer des mesures de transport 4-pointes, les sondes (pointes STM) sont approchées de la surface sous contrôle direct au MEB. Cette visualisation permet de voir directement le contact mécanique pointe-nanofil. Pour la connexion de la première sonde, on voit au MEB un changement de contraste du nanofil car la pointe entre en contact électrique et polarise le fil. Pour les contacts suivants, le contact électrique est directement vérifié par la lecture de la variation de courant détectée par les pré-amplis STM.

La figure 3.6 montre les étapes de réalisation d'une telle mesure sur un nanofil de 50 nm de diamètre. Sur cette exemple, les pointes 1 et 3 sont connectées aux extrémités du nanofil (Fig. 3.6(a)), la distance entre les pointes est

3.2 : Préparation des échantillons de nanofils d'*InAs*

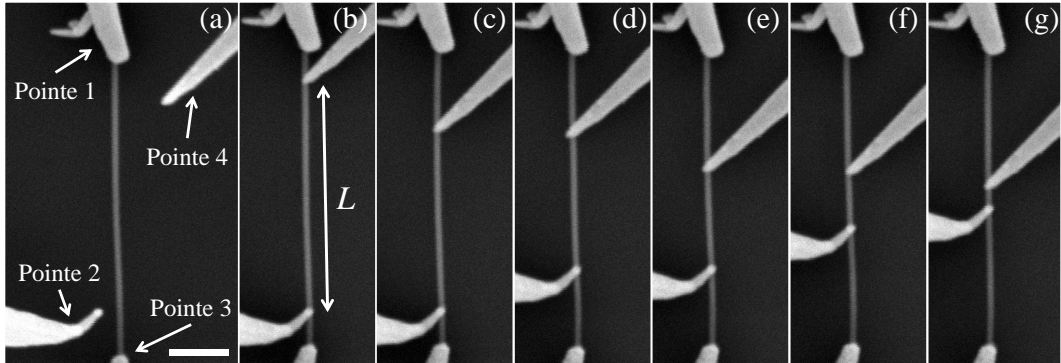


FIGURE 3.6 – Images MEB montrant la connexion des pointes STM sur un nanofil d'*InAs* de 50 nm de diamètre déposé sur un substrat SiO_2 pour la réalisation d'un jeu de mesures 4-pointes. (a) Mise en contact des pointes 1 et 3 utilisées comme source de courant aux extrémités. L'espacement entre les pointes est de 2555 nm. Les pointes 2 et 4 servent de sonde de potentiel pour les mesures $V(I)$. L'image MEB (b) les montre connectées sur la paroi du nanofil séparées d'une distance $L = 1945$ nm. Entre chaque mesure, ces dernières sont rapprochées l'une après l'autre vers le centre du nanofil. (c) $L = 1520$ nm. (d) $L = 1155$ nm. (e) $L = 885$ nm. (f) $L = 470$ nm. (g) $L = 185$ nm. Ce jeu d'images correspond au jeu de mesures présenté plus loin sur la figure 3.13. Barre d'échelle : 500 nm .

de 2555 nm. La plupart des mesures $I(V)$ 2-pointes⁵ montrent un comportement ohmique, mais de bons contacts sont parfois difficiles à réaliser car il faut pouvoir percer la couche d'oxyde du nanofil en pressant avec la pointe sans dégrader le fil. Néanmoins, comme cela a été vu dans le chapitre 2, des contacts Schottky n'altèrent pas les mesures de transport 4 pointes, excepté en la présence de signaux AC qui apportent un offset sur la mesure, ce qui n'est pas le cas ici.

Les 2 autres pointes (2 et 4) sont ensuite connectées entre les pointes 1 et 3 (Fig. 3.6(b)). Elles sont utilisées en tant que sonde de potentiel. Les caractéristiques $V(I)$ obtenues nous permettent de déterminer la résistance du nanofil en fonction de l'espacement L entre les 2 sondes. Celles-ci sont ensuite rétractées de quelques dizaines de nanomètres, déplacées vers le centre du nanofil puis reconnectées (Fig. 3.6(c) à Fig. 3.6(g)). Les pointes sont déplacées vers le centre du fil afin de ne pas endommager la portion mesurée et les caractéristiques $V(I)$ sont acquises pour chaque séparation L entre ces pointes.

3.2.4 Mesures de transport sans substrat par 4T-STM

Dans certaines expériences, il est nécessaire de se soustraire des effets, notamment électrostatiques, induits par le substrat. C'est pourquoi, une autre méthode de connexion des nanofils a été mise en œuvre.

5. Un exemple est donné plus loin en insert de la figure 3.13(a) page 157.

3.2.4.1 Disposition de l'échantillon sur trois dimensions

Le schéma de la figure 3.7 symbolise le montage de l'échantillon utilisé. L'idée est de garder les nanofils sur leur substrat d'origine et de connecter les pointes à même les nanofils. En positionnant un morceau du wafer à la verticale, les nanofils se retrouvent en position horizontale, fixés au substrat uniquement par leur base. Les nanostructures situées en haut sur le bord de l'échantillon sont ainsi accessibles avec les 4 pointes STM. Les mesures 2- et 4-pointes sont donc réalisables dans cette configuration, l'environnement principal des nanofils étant le vide.

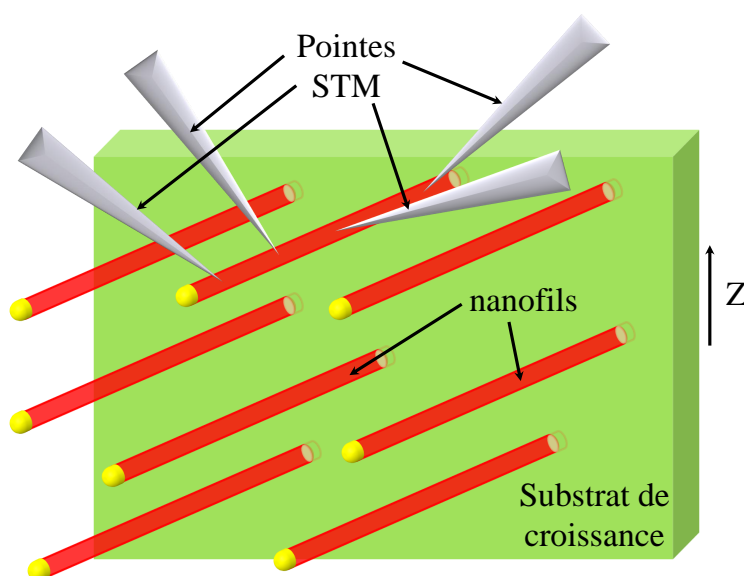


FIGURE 3.7 – Schéma de principe pour réaliser des mesures de transport 4-pointes sur un nanofil semi-suspendu. Les objets accessibles sont ceux situés au ras du haut de l'échantillon. Quatre pointes STM sont représentées en contact avec un nanofil.

3.2.4.2 Préparation de l'échantillon

Pour réaliser ce montage, un support d'échantillon STM a été modifié pour maintenir le morceau de wafer à la verticale, comme le montre la figure 3.8. Sur ces images, on voit que l'échantillon est maintenu dans un ressort fixé sur le porte échantillon. Il est ensuite clivé de telle manière à avoir un rebord parfaitement plat et propre (insert rouge). A l'une des extrémités de la tranche se trouve une section du film de nanofils. Les nanofils dans ce plan sont alors accessibles avec les quatre pointes du Nanoprobe, comme le montre l'encart vert de la figure 3.8.

Ce type de montage offre l'avantage d'être compatible avec un chauffage radiatif via le manipulateur de la chambre de préparation du Nanoprobe. Le

3.2 : Préparation des échantillons de nanofils d'*InAs*

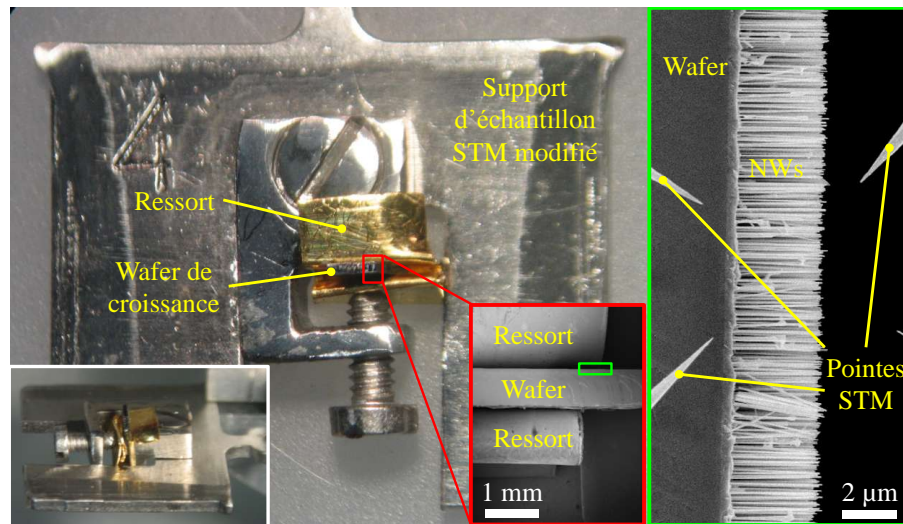


FIGURE 3.8 – Photographie d'un support d'échantillon STM modifié pour réaliser des mesures de transport sur des nanofils semi-suspendus. Encart blanc en bas à gauche : vue de côté. A droite : Images MEB à plus petites échelles sur l'échantillon clivé (encart rouge) et sur la forêt de nanofils (encart vert, zoom sur la zone encadrée en vert de l'encart rouge).

montage de l'échantillon nécessite cependant la précaution suivante : ne pas travailler avec un échantillon trop long car l'espace pour insérer les pointes entre le bas de la colonne du MEB et celui-ci est limité.

En plus de s'affranchir des effets électrostatiques du substrat, cette méthode possède un atout important. Comme cela a été expliqué dans le chapitre 2, l'une des principales difficultés pour connecter des nanostructures déposées sur un substrat est de déterminer quelle est la partie de la pointe qui entrera en contact avec l'objet. La suspension en UHV des nanostructures permet d'utiliser librement les 3 dimensions de l'espace. De ce fait, même si la pointe est légèrement tordue, il est plus facile d'établir les contacts avec son apex et donc de garder la précision de son plus faible rayon de courbure, ce qui n'est pas le cas pour les systèmes disposés à plat. Qui plus est, le risque d'endommager la sonde par un choc trop important avec le substrat se retrouve fortement diminué. La durée de vie des sondes est ainsi augmentée, ce qui donne une plus grande marge de manœuvre à l'expérimentateur.

3.2.5 Pertinence des contacts électriques

Sur un tel système, les résistances de contact sont difficiles à déterminer. Elles peuvent être très différentes d'une mesure à l'autre, particulièrement concernant les points de contact établis entre une pointe et la paroi oxydée des nanofils. Ces derniers sont généralement plus résistifs par rapport à ceux établis sur la goutte d'or. Pour les nanofils semi-suspendus, seule une

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

estimation basée sur la comparaison entre des mesures $I(V)$ réalisées entre l'échantillon connecté à la masse et une pointe connectée sur le fil est donnée dans la suite de cette section.

3.2.5.1 Contacts sur la goutte d'or

La figure 3.9(a) montre une image MEB d'une pointe connectée sur la goutte d'or d'un nanofil semi-suspendu et la figure 3.9(b) le schéma électrique correspondant avec l'échantillon connecté à la masse. Trois résistances entrent en jeu pendant une telle mesure $I(V)$. La résistance du nanofil R_{NW} , de l'échantillon R_S et du contact avec la goutte d'or R_{CAu} . L'encart de la figure 3.14(a), présentée plus loin, montre une telle caractéristique.

Toutes les mesures $I(V)$ réalisées avec ce type de contacts donnent un comportement ohmique. Les mesures 4-pointes dont les résultats sont donnés dans la suite de ce manuscrit permettent de soustraire à la résistance mesurée la résistance R_{NW} associée au nanofil, connaissant sa longueur et son diamètre grâce aux images MEB, et d'extraire la somme $R_S + R_{CAu}$. L'ensemble de ces valeurs mesurées se situent dans une gamme allant de 1 à 6 k Ω , ce qui est relativement faible étant donné la faible surface de contact.

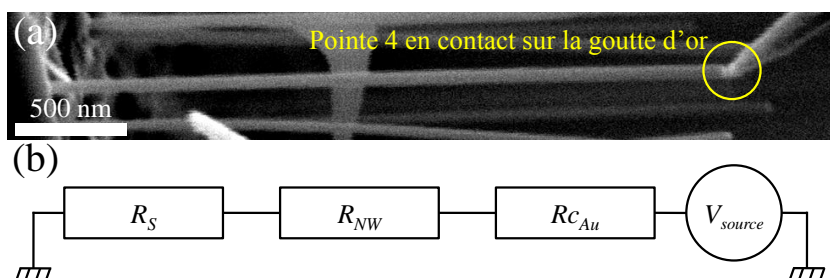


FIGURE 3.9 – (a) Image MEB d'une pointe connectée sur la goutte d'or d'un nanofil semi-suspendu. (b) Schéma électrique équivalent à une mesure $I(V)$ avec l'échantillon connecté à la masse.

3.2.5.2 Contact sur la paroi des nanofils

Les résistances de contact sur la paroi oxydée des nanofils sont élevées en comparaison aux contacts établis sur la goutte d'or. Un mauvais contact peut aller jusqu'à plusieurs M Ω , mais ces valeurs restent comparables à celles trouvées dans la littérature pour d'autres types de mesures par 4T-STM [170]. Un moyen de les améliorer est de frotter légèrement la paroi du nanofil avec l'apex de la pointe et d'appliquer une pression sur celui-ci afin de percer sa couche d'oxyde. Par des mesures similaires à celles de la section précédente, l'estimation établie donne des valeurs allant de quelques dizaines de k Ω à plusieurs centaines de k Ω .

3.2 : Préparation des échantillons de nanofils d'*InAs*

Pour les mesures de transport sur des nanofils semi-suspendus, la pointe normalement connectée à la base peut être contactée directement sur le substrat, juste au-dessus du nanofil et utilisée comme potentiel de masse. Ceci ne modifie pas les caractéristiques obtenues, un exemple est montré dans la section 3.4.3.1 (Fig. 3.25). De cette manière, la surface de contact est plus élevée et a tendance à diminuer la résistance totale. Cela permet également de pouvoir continuer à utiliser une pointe de mauvaise qualité de par sa forme ou sa taille.

3.2.6 Manipulation des nanofils

La grande flexibilité de mouvement et la précision des scanners STM permettent à l'utilisateur de manipuler des nanofils uniques jusqu'à les suspendre entre 2 pointes. La figure 3.10 montre la procédure utilisée pour détacher un nanofil de son substrat et le suspendre en UHV uniquement entre 2 pointes.

Sur l'image de la figure 3.10(a), la pointe 4 est tout d'abord connectée sur la goutte d'or et sert à maintenir l'objet en position. La pointe 3 est ensuite mise en contact sous la base du nanofil. Grâce au mouvement en Z du scanner STM, la pointe 3 exerce lentement une pression de plus en plus importante sous la base jusqu'à la rupture, comme le montre l'image de la figure 3.10(b). Le nanofil est détaché du substrat, uniquement tenu à ses deux extrémités par les pointes 3 et 4. En cas de rupture difficile (selon la taille et

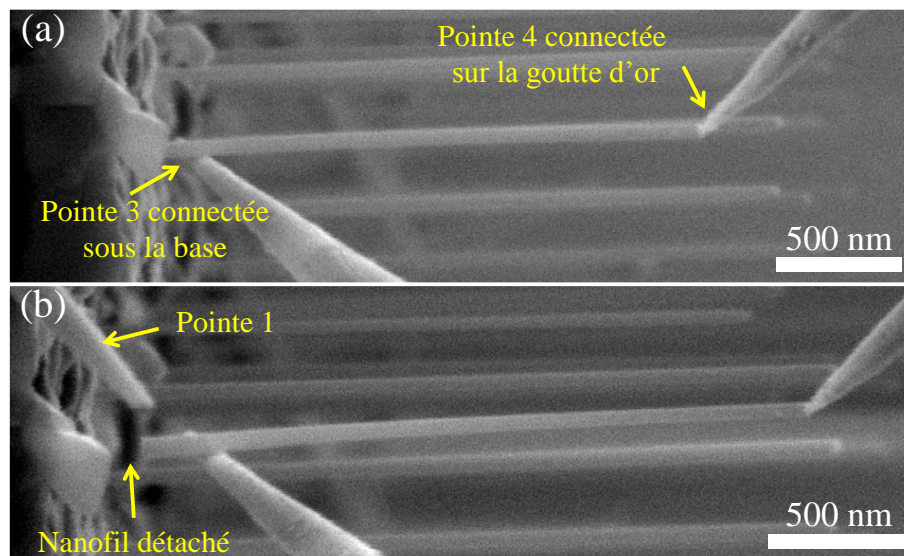


FIGURE 3.10 – (a) Image MEB montrant la préhension d'un nanofil par une pointe connectée sur la goutte d'or (pointe 4) et une autre sous la base du nanofil (pointe 3). (b) Le nanofil est détaché du substrat, une troisième pointe (pointe 1) peut aider à la manipulation.

la robustesse du contact), une troisième pointe (pointe 1) peut être utilisée pour faciliter la rupture du fil.

3.3 Influence de l'irradiation électronique sur la conduction des nanofils d'*InAs*

3.3.1 Introduction

Le Nanoprobe est un outil de caractérisation constitué d'un MEB et de 4 STM. Le MEB est avant tout utilisé comme outil de localisation pour connecter des nanostructures avec les 4 pointes des STM. Cela implique que les systèmes étudiés sont soumis à l'irradiation d'un faisceau d'électrons. Sous ces conditions, des transferts d'énergie entre les particules s'effectuent et les réactions qui en résultent modifient les propriétés des matériaux [195, 196]. Il est connu que ces électrons sont la cause de création de nombreux défauts et de désordres dans les matériaux, [198, 199, 212, 213, 214], ce qui a une influence directe sur le fonctionnement des composants comme les transistors [197] ou encore les diodes électroluminescentes [215]. La littérature donne de nombreux exemples où des modifications de la structure cristalline changent les propriétés optiques [216], chimiques [216, 217], électriques [195, 218] et thermiques [219] des matériaux. Pour la compréhension des résultats obtenus avec le Nanoprobe, il convient en premier lieu d'évaluer l'impact du faisceau électronique du MEB sur les mesures électriques effectuées avec celui-ci.

L'irradiation par faisceau d'électrons ayant une énergie primaire inférieure à quelques milliers d'eV crée des défauts à une profondeur limitée aux plans atomiques de surface [213, 220]. La formation de pièges électriques en surface est cependant susceptible d'avoir un impact important sur la conductivité électrique des nanofils d'*InAs*. En effet dans ces matériaux unidimensionnels, la surface gouverne généralement les propriétés de transport du système. De plus, lorsque les nanofils sont déposés sur un substrat, l'irradiation induit généralement des défauts à la surface du substrat. Ces défauts chargés vont modifier localement le potentiel de l'environnement diélectrique du nanofil, ce qui peut modifier électrostatiquement sa conductivité [221].

Dans la suite de ce manuscrit, les études seront menées pour comprendre quelles sont les conséquences de l'irradiation électronique sur les propriétés de transport électronique de nanofils d'*InAs*.

3.3 : Influence de l'irradiation électronique sur la conduction des nanofils d'*InAs*

3.3.2 Vers une forte métallicité des nanofils sous irradiation

3.3.2.1 Une diminution de la résistivité après irradiation électronique

La résistivité des nanofils d'*InAs* a tout d'abord été étudiée sur des nanofils incorporés dans des structures FET. La conception de l'échantillon a été décrite dans la section 3.2.2. Celui-ci est ensuite introduit dans la chambre d'analyse du Nanoprobe sous UHV, avec une pression de l'ordre de 5×10^{-10} mbar. Grâce à la structure FET, les pointes STM du Nanoprobe sont mises en contact sur des plots métalliques macroscopiques à l'aide d'une caméra CCD (c.f. Encart de la figure 3.11). L'échantillon n'est donc soumis à aucune irradiation électronique lors des premières mesures $I(V)$. Après cela, le nanofil est irradié par un faisceau d'électrons d'un courant de 100 pA pendant 0,35 s à une énergie d'accélération de 5 keV, soit une dose de $2,2 \times 10^8$ électrons pour les dimensions du nanofil présenté dans l'encart du milieu de la figure 3.11. Ensuite, un jeu de caractéristiques $I(V)$ est à nouveau mesuré.

La figure 3.11 montre les caractéristiques mesurées sur un nanofil de 40 nm diamètre et de $0,96 \mu\text{m}$ de longueur. La courbe noire est le résultat avant irradiation. Le nanofil a un comportement ohmique avec une caractéristique $I(V)$ linéaire. Sa résistance est de 129,4 k Ω . Ce comportement est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature. En effet la procédure utilisée pour déposer les contacts métalliques par les techniques de lithographie

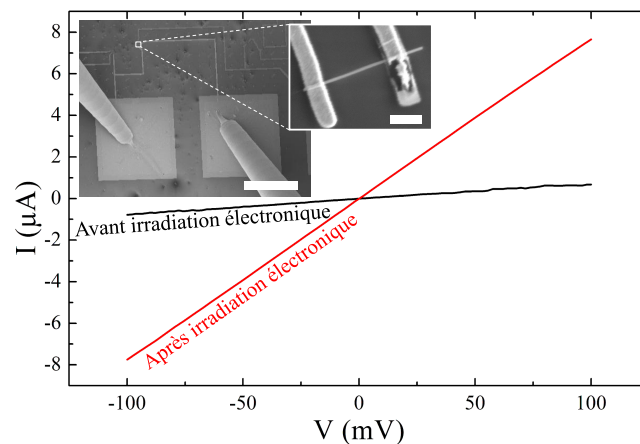


FIGURE 3.11 – Caractéristiques $I(V)$ en mesure 2-pointes d'un nanofil d'*InAs* d'un diamètre de 40 nm, mesurée avant (courbe noire) et après (courbe rouge) irradiation électronique à une énergie d'accélération de 5 keV pendant 0,35 s à 100 pA. Encarts : Image MEB du système avec 2 pointes STM connectées sur les plots métalliques en or (barre d'échelle : $200 \mu\text{m}$) et zoom sur le nanofil connecté par deux électrodes en or (barre d'échelle : 500 nm). Ces images sont obtenues après avoir effectué les mesures $I(V)$.

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

conventionnelles (Sec. 3.2.2) procure des contacts ohmiques [222] et l' $InAs$ a un niveau de Fermi en surface épinglé en bande de conduction, ce qui donne aux nanofils un dopage intrinsèque de type n [223, 224]. Après irradiation, la caractéristique $I(V)$ est toujours linéaire mais la pente est bien plus élevée. La résistance mesurée a été divisée par un facteur 10 (12,9 k Ω). Les deux mesures sont représentées sur la figure 3.12, par les événements 1 et 2 respectivement. Nous nous sommes alors intéressés à l'évolution temporelle de la résistance du nanofil.

Sur ce graphique, les événements 1 à 6 sont des mesures $I(V)$ 2-pointes effectuées sur 48 heures. Ils montrent que le nanofil conserve sa faible résistance acquise après irradiation au MEB lorsqu'il est conservé sous UHV. Une remise à l'air lui permet de retrouver partiellement sa résistance initiale (événement 7). Dès qu'il est à nouveau exposé au faisceau électronique (événements 8 et 9), sa résistance retourne à une faible valeur, comparable à celle de l'événement 2. Notre résultat est en accord avec la littérature qui montre des temps de relaxation de charges piégées dans une couche isolante très longs. Par exemple K. Sridhara *et al* ont montré que le temps de relaxation de charges piégées dans du Si_3N_4 sous environnement UHV était de plusieurs jours [225].

A titre de comparaison, des mesures 4-pointes où les nanofils sont directement connectés avec les pointes ont été réalisées. Dans ce cas, l'irradiation est nécessaire pour positionner les pointes comme le montre la section 3.2.3.2. Une fois le nanofil connecté, une mesure $V(I)$ 4-pointes est ensuite réalisée pour une distance donnée entre les deux sondes de potentiel.

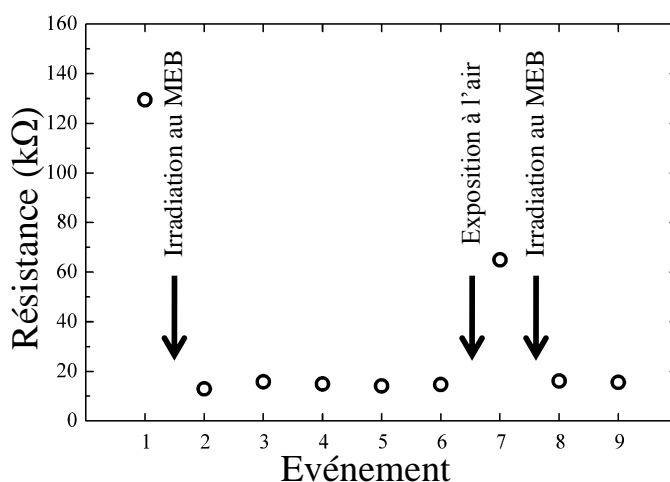


FIGURE 3.12 – Variation de la résistance du même nanofil (Fig. 3.11) en fonction du traitement appliqué (décrit dans le texte principal) sur une période de 72 heures.

3.3 : Influence de l'irradiation électronique sur la conduction des nanofils d'*InAs*

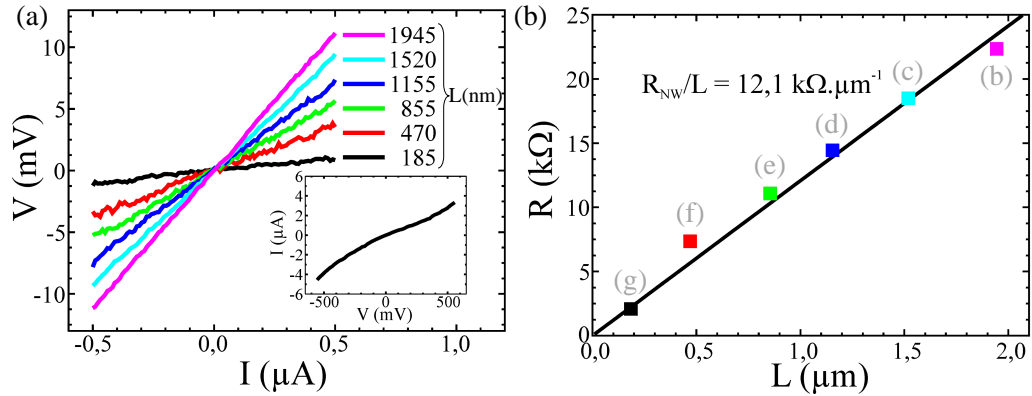


FIGURE 3.13 – (a) Courbes $V(I)$ mesurées par méthode 4-pointes pour différents espacements L entre les sondes de potentiel. Les valeurs des pentes donnent la résistance du nanofil (50 nm de diamètre) en fonction de la séparation des sondes, elle sont reportées sur (b) avec les couleurs correspondantes. Les images MEB montrant la configuration des pointes à chaque mesure sont visibles sur la figure 3.6 page 149. Le nom des images de (b) à (g) (Fig. 3.6) a été reporté en gris aux points correspondants. Encart de (a) : courbe $I(V)$ 2-pointes réalisée entre les deux pointes connectées aux extrémités du nanofil sur la figure 3.6(a).

La figure 3.13(a) montre une série de mesures $V(I)$ 4-pointes réalisée sur un nanofil de 50 nm de diamètre. Pour ce type de mesure, le bruit est compris dans une gamme $\pm 600 \mu\text{V}$. Les spectres $V(I)$ présentent des caractéristiques linéaires. On détermine la résistance du nanofil R_{NW} à partir de la pente de ces courbes. La régression linéaire de la figure 3.13(b) montre que la résistance mesurée est proportionnelle à L (les couleurs des courbes $V(I)$ sur (a) ont été reportées sur le graphique (b) pour les différentes valeurs de L). La pente de celle-ci nous donne la résistance par unité de longueur R_{NW}/L du nanofil, égale ici à $12,1 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$. L'erreur sur la pente est inférieure à 5%. Cette valeur de résistance est en accord avec les mesures réalisées sur des nanofils irradiés connectés par des techniques de lithographie conventionnelles présentées sur la figure 3.11.

3.3.2.2 Impact du substrat sur la modification des propriétés de transport

Afin de déterminer si la modification de la résistance provient de l'impact du substrat ou des propriétés intrinsèques du nanofils, nous avons réalisé des mesures de transport 4-pointes selon la configuration décrite dans la section 3.2.4. Après la croissance, les nanofils ont été laissés plusieurs jours à l'air pour assurer une oxydation complète de leurs parois comme c'est le cas des nanofils incorporés dans les structures FET du paragraphe précédent, puis ils ont été introduits dans le Nanoprobe.

La figure 3.14 montre une série de mesures de transport 4-pointes sur

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

un nanofil oxydé semi-suspendu de 70 nm de diamètre. La pointe 4 est tout d'abord connectée sur la goutte d'or à l'extrémité du nanofil (Fig. 3.14(c)). Ceci procure un très bon contact électrique comme le montre la mesure $I(V)$ de l'encart de la figure 3.14(a) pour laquelle le substrat est à la masse et la résistance mesurée est de 20,9 k Ω . En effet, cette courbe révèle un comportement ohmique. Après cela, la pointe 1 est connectée à la base du nanofil, polarisée au potentiel de la masse. Les pointes 2 et 3 sont ensuite connectées et servent de sonde de potentiel pour la réalisation des mesures $V(I)$ de la figure 3.14(a).

Cette figure montre une série complète de mesures 4-points, en partant

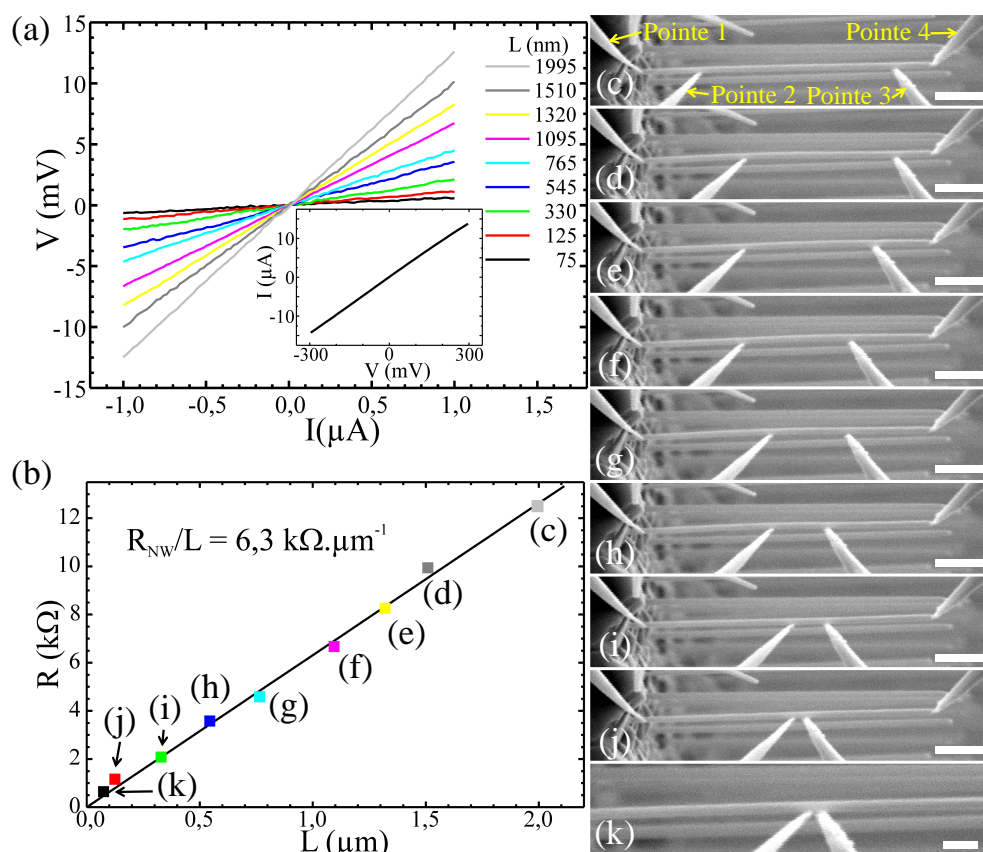


FIGURE 3.14 – (a) Courbes $V(I)$ mesurées par méthode 4-points sur un nanofil d'*InAs* (70 nm de diamètre) oxydé semi-suspendu en UHV pour différents espacements L entre les sondes de potentiel. Les valeurs des résistances (pentes des courbes $V(I)$) du nanofil en fonction de L sont reportées sur (b) avec les couleurs correspondantes. Encart de (a) : courbe $I(V)$ mesurée entre la pointe 4 connectée seule sur la nanoparticule d'or utilisée comme catalyseur pour la croissance et l'échantillon polarisé à la masse. Les pointes 2 et 3 servent de sonde de potentiel pour les mesures $V(I)$ de (a), et leur positionnement pour chacune des courbes est montrée sur les images MEB (c) à (k) dans l'ordre de réalisation. Entre deux mesures les sondes sont déplacées vers le centre du nanofil afin de ne pas mesurer une portion endommagée. Barre d'échelle : 500 nm de (c) à (j) et 200 nm pour (k).

3.3 : Influence de l'irradiation électronique sur la conduction des nanofils d'*InAs*

d'une distance entre les sondes 2 et 3 de 1995 nm (Fig. 3.14(c)). De la même manière que pour les nanofils déposés sur substrat SiO_2 , les mesures suivantes sont réalisées en rapprochant les pointes 2 et 3 successivement vers le centre du nanofil afin de mesurer uniquement une portion non dégradée par la mise en contact des sondes au cas où les contacts dégraderaient la surface des fils (Fig. 3.14(d) à (j)). Dans cet exemple précis, la distance minimale entre deux pointes atteint 75 nm (Fig. 3.14(k)). Les résistances extraites des pentes des courbes $V(I)$ sont reportées sur la figure 3.14(b) avec les couleurs correspondantes. Pour ce nanofil de 70 nm de diamètre, la résistance par unité de longueur R_{NW}/L est déterminée en appliquant une régression linéaire. Elle est égale à $6,3 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$.

Des séries complètes de mesures ont été réalisées sur plusieurs nanofils irradiés (la connexion des pointes STM sur ces nanostructures isolées ne peut être réalisée sans la visualisation au MEB, donc sous irradiation électronique pendant quelques minutes). La figure 3.15 trace l'évolution de la résistance par unité de longueur R_{NW}/L en fonction du diamètre des nanofils. Elle contient les valeurs mesurées sur des nanofils non-irradiés contactés par techniques de lithographie conventionnelles (Sec. 3.2.2), sur des nanofils d'*InAs* oxydés déposés à plat sur un substrat SiO_2 et les nanofils d'*InAs* oxydés semi-suspendus en UHV. Tous les points du graphique ont été obtenus par des mesures 4-pointes. Ces données montrent clairement la diminution de la résistivité après irradiation électronique. Ce comportement est cohérent avec les mesures 2-pointes présentées dans la section 3.3.2.1

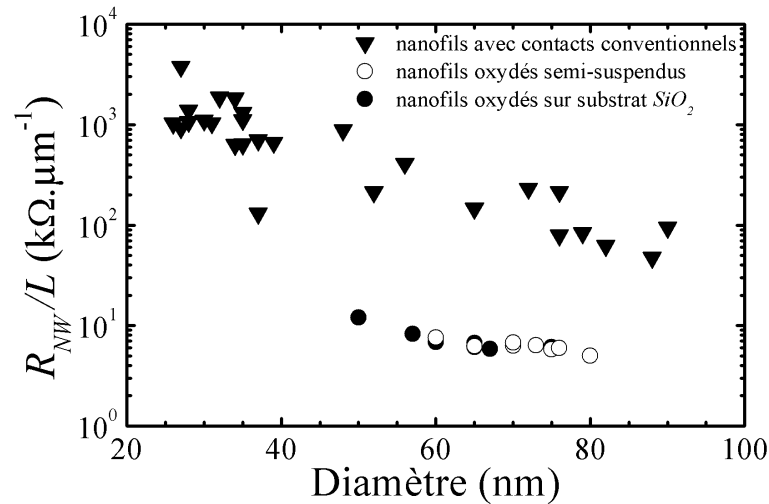


FIGURE 3.15 – Résistance par unité de longueur R_{NW}/L des nanofils d'*InAs* mesurée en fonction de leur diamètre pour des nanofils oxydés contactés par techniques de lithographie conventionnelles (triangles noirs pleins), des nanofils issus de la même croissance irradiés étudiés au Nanoprobe déposés sur substrat SiO_2 (ronds noirs pleins) et suspendus en UHV (ronds blancs).

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

La principale observation à tirer des résultats de ces expériences est que les valeurs de résistivité mesurées dans les 2 configurations, dépôt sur substrat SiO_2 ou suspension en UHV, donnent des résultats similaires. On peut donc conclure que la diminution de la résistivité causée par l'irradiation électronique n'est pas due à l'environnement diélectrique (substrat SiO_2) du nanofil qui comporte un grand nombre de défauts chargés, mais au nanofil lui-même.

3.3.2.3 Mesures en température

Afin de vérifier le degré de métallicité des nanofils d' $InAs$ soumis à l'irradiation électronique, leur résistivité a été mesurée en fonction de la température pour des nanofils non-irradiés et irradiés. La figure 3.16 montre l'évolution de la résistance par unité de longueur R_{NW}/L d'un nanofil d' $InAs$ de 100 nm de diamètre en fonction de la température. Le nanofil est déposé sur un substrat SiO_2 et contacté par les techniques de lithographie conventionnelles (Sec. 3.2.2). La mesure est réalisée en configuration 2-pointes dans un cryostat sur des structures non-exposées au faisceau du MEB. La résistivité croît fortement avec la diminution de la température. Cet effet est dû à la diminution de l'activation thermique des donneurs proches de la bande de conduction ; la densité d'états occupés par les porteurs en bande de conduction étant modulée par la statistique de Fermi-Dirac.

L'encart de la figure 3.16 montre l'évolution de R_{NW}/L (échelle linéaire) sur une gamme de températures plus restreinte. Nous notons que R_{NW}/L est divisé par un facteur 2,8 entre 100 K et 300 K. Après irradiation, les nanofils

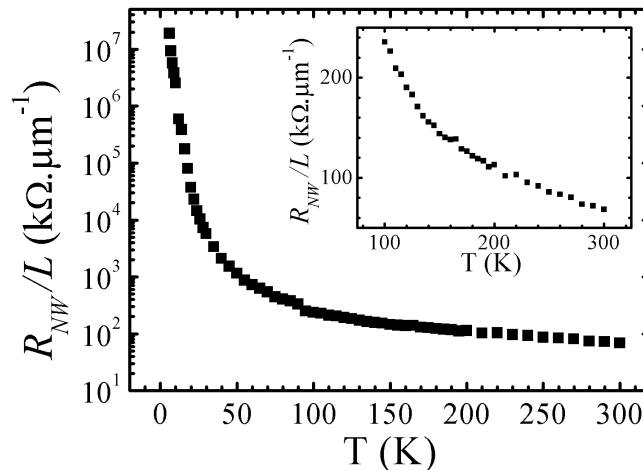


FIGURE 3.16 – Résistance par unité de longueur R_{NW}/L d'un nanofil d' $InAs$ de 100 nm de diamètre mesurée en fonction de la température. La mesure de la résistance est effectuée avec des électrodes déposées par les techniques de lithographie conventionnelles, sur un substrat SiO_2 , en mesure 2-pointes. En encart : zoom sur la plage 100-300 K avec une échelle linéaire.

3.3 : Influence de l'irradiation électronique sur la conduction des nanofils d'*InAs*

ne montrent pas ce comportement. Des mesures de transport 4-points ont été effectuées sur un échantillon de nanofils oxydés semi-suspendus en UHV de diamètre compris entre 45 et 90 nm. Les températures utilisées sont 120 K, 200 K, 250 K et 300 K. Après irradiation, la température n'influe plus sur la résistivité des fils, comme le montre la figure 3.17. Ces résultats sont une confirmation supplémentaire du caractère fortement métallique des nanofils irradiés.

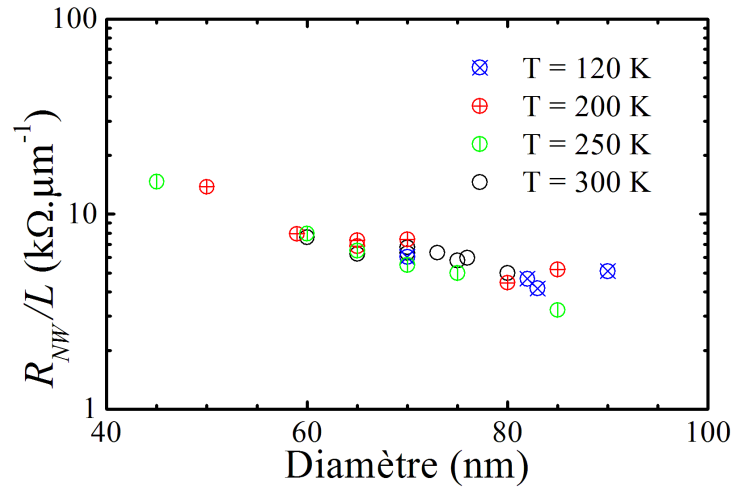


FIGURE 3.17 – Résistance par unité de longueur R_{NW}/L des nanofils d'*InAs* oxydés semi-suspendus en UHV mesurée en fonction de leur diamètre à $T = 120$ K, $T = 200$ K, $T = 250$ K et $T = 300$ K.

3.3.3 Origine physique de la modification du transport

Une telle diminution de la résistivité observée dans notre cas sur les nanofils d'*InAs* irradiés peut être due à deux facteurs : une augmentation de la densité de porteurs, ou une augmentation de la mobilité de ceux-ci (ou les deux). Sur la figure 3.12 (page 156), la résistance d'un nanofil est mesurée directement après introduction dans l'environnement UHV du Nanoprobe (événement 1), après exposition au faisceau d'électrons du MEB (événements 2 à 6), après remise 4 heures à l'air (événement 7), puis après ré-exposition au faisceau d'électrons (événements 8 et 9). Lors de la seconde exposition (juste avant l'événement 8), l'énergie des électrons incidents du faisceau ainsi que le courant utilisé sont les mêmes que lors de la première exposition, mais pour un temps plus long (2,22 s), donc une dose plus importante ($1,4 \times 10^9$ électrons). La résistance mesurée est du même ordre de grandeur qu'après la première exposition. Ceci est le signe que les phénomènes à l'origine de la baisse de la résistivité ont atteint un régime de saturation dès la première irradiation.

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

3.3.3.1 Mesures de transport avec grille

Nous avons alors tenté de déterminer la densité de porteurs en réalisant des mesures de transport 2-pointes avec application d'une grille sur des nanofils déposés sur un substrat Si/SiO_2 . Les résultats obtenus sont tracés sur la courbe $I_{DS}(V_G)$ de la figure 3.18(a) et le dispositif utilisé est présenté sur les images MEB de la figure 3.18(b). Le substrat Si fortement dopé (dégénéré) sert de grille et se trouve en contact avec une pointe. La couche de 225 nm de SiO_2 est utilisée comme oxyde de grille. Un nanofil est connecté par deux pointes servant de source et de drain et la tension appliquée est égale à 5 mV. Le système de mesure du Nanoprobe possédant une dynamique de polarisation allant de -20 V à +20 V, une tension de grille peut être appliquée sur cette gamme de tension.

Sur la courbe $I_{DS}(V_G)$ de la figure 3.18(a), aucun pincement du courant n'est observé, même à $V_G = -20$ V, seule une légère diminution du courant I_{DS} apparaît lorsque la tension de grille baisse. L'encart de la figure 3.18(a) montre la forme de la courbe $I_{DS}(V_G)$ attendue pour un nanofil modérément dopé n . La caractéristique obtenue par nos mesures est la preuve que ces nanofils sont très fortement dopés après irradiation électronique et qu'ils possèdent donc une densité d'électrons très élevée. Avec le Nanoprobe, il n'est pas possible d'avoir une polarisation de grille suffisamment élevée pour arriver en régime de pincement du nanofil. La figure 3.19(b) est une représentation schématique de la caractéristique $I_{DS}(V_G)$ attendue pour des polarisations plus extrêmes.

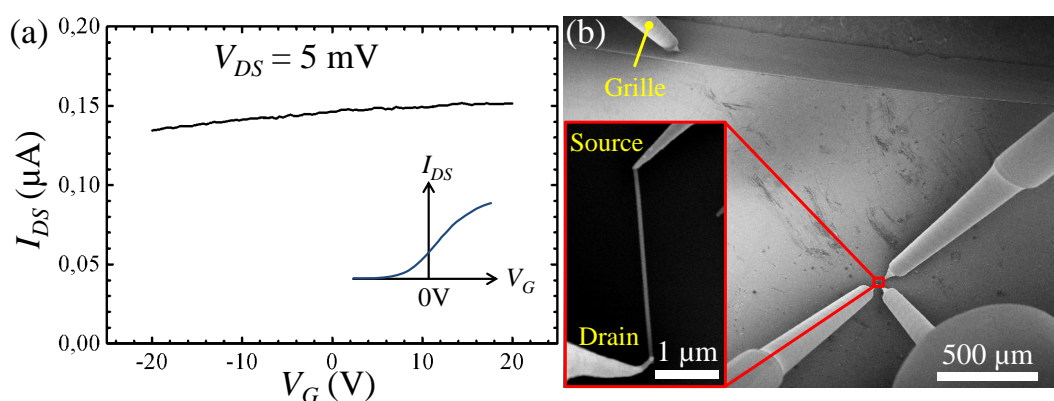


FIGURE 3.18 – (a) Mesure de transport 2-pointes avec application d'une grille $I_{DS}(V_G)$. En encart, la forme de la caractéristique attendue pour un nanofil modérément dopé n . (b) Organisation du dispositif utilisé. Une pointe est plantée sur le côté du substrat Si fortement dopé (dégénéré), la couche de 225 nm de SiO_2 est utilisée comme oxyde de grille. Deux autres pointes sont connectées à un nanofil et utilisées comme source et drain.

3.3 : Influence de l'irradiation électronique sur la conduction des nanofils d'*InAs*

3.3.3.2 Notre modèle

Dans le chapitre 2, la section 2.4.1.1 décrivant les interactions électrons-matière explique que le faisceau électronique d'un MEB a un impact très important sur les matériaux isolants. Celui-ci y crée un important nombre de défauts et de déformations. De plus, la très forte résistivité de ces matériaux fait que les défauts chargés et les atomes ionisés par les électrons de haute énergie ne relaxent pas par conduction électrique. Une très forte densité de pièges chargés positivement doit donc être présente dans la couche d'oxyde sur les parois des nanofils d'*InAs* irradiés.

Cette couche de défauts de surface chargés positivement, induite par l'irradiation électronique, agit comme une grille qui applique naturellement un potentiel positif sur toute la surface du nanofil. Pour écranter ce potentiel, une quantité importante d'électrons s'accumule à l'intérieur du fil (Fig. 3.19(a)). Il en résulte un décalage de la caractéristique $I_{DS}(V_G)$ (Fig. 3.19(b)) à comparer avec l'encart du graphique de la figure 3.18(a). Une polarisation à un important potentiel négatif de la grille est donc nécessaire pour appliquer un champ électrique suffisamment élevé pour pincer le canal (le nanofil).

Pour résumer, le faisceau électronique crée des défauts de surface chargés positivement sur le nanofil qui sont écrantés par la couche d'accumulation d'électrons située sous la surface des fils. Le schéma de la figure 3.19(a) est une coupe de la section d'un nanofil et représente la position des charges radialement. Après irradiation, il a déjà été montré que la mobilité des matériaux semi-conducteurs diminue [226] car l'augmentation de la densité de défauts accroît les interactions subies par les porteurs. L'augmentation de la conductivité de ces nanofils est donc attribuée uniquement à un accroissement de la densité d'électrons. Sous irradiation, le niveau de Fermi E_f

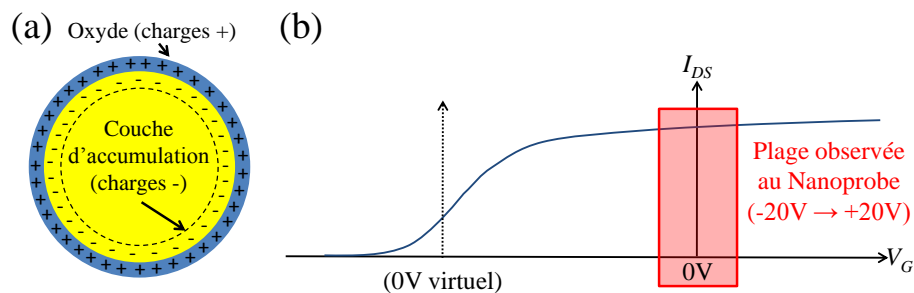


FIGURE 3.19 – (a) Représentation schématique de la section d'un nanofil après irradiation électronique. La surface ionisée est chargée positivement, augmentant la densité d'électrons (électronneutralité de la charge par écrantage du potentiel) sous la surface du nanofil. (b) Représentation schématique de la caractéristique $I_{DS}(V_G)$ attendue à polarisation V_G plus importante. Le 0V virtuel de l'encart de la figure 3.18(a) rajouté ici symbolise le décalage de la courbe induit par l'accroissement de la densité d'électrons dans le nanofil dû à l'irradiation électronique.

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

est épinglé haut en bande de conduction, provoquant un fort dopage n des nanofils et leur donnant un caractère métallique.

3.3.3.3 Estimation de la mobilité et de la concentration de porteurs

Pour la gamme de diamètres étudiée, les nanofils ont un transport diffusif [227]. En effet le diamètre des fils est trop élevé pour avoir un transport quantique et aucun régime balistique n'a été révélé par les mesures de transport 4-pointes. Pour un transport diffusif, l'expression de la conductivité, qui correspond à l'inverse de la résistivité, est donnée par l'expression :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \cdot q \cdot \mu \quad (3.2)$$

avec n la concentration de porteurs libres, q la charge et μ la mobilité. Afin de quantifier n et μ , de nouvelles séries de mesures de transport 2-pointes avec grille ont été réalisées. Les deux nanofils contactés par lithographie conventionnelle de la figure 3.20 ont été caractérisés dans une configuration FET. Les nanofils (a) et (b) ont un diamètre respectif de 26 nm et 40 nm pour une longueur de 1060 nm et 960 nm respectivement.

La figure 3.21 montre le résultat des mesures électriques. Après introduction sous environnement UHV, des spectres $I(V)$ 2-pointes et $I_{DS}(V_G)$ à une tension source-drain de 50 mV ont été réalisés (spectres S1a et S1c respectivement pour le nanofil (a), et S1b et S1d pour le nanofil (b)). Une seconde mesure est effectuée après irradiation à 5 keV pendant 0,35 s pour (a) (spectres S2a et S2c) et 0,20 s pour (b) (spectres S2b et S2d). Les nanofils sont ensuite exposés à l'air libre pendant une durée de 4h. Une fois réintroduits dans l'environnement UHV du Nanoprobe, de nouvelles mesures identiques sont réalisées (spectres S3a et S3c pour (a), S3b et S3d pour (b)).

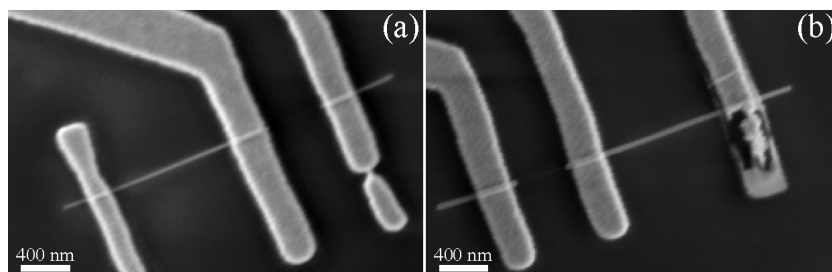


FIGURE 3.20 – Images MEB de nanofils sur un substrat Si/SiO_2 connectés par des électrodes selon la procédure de la section 3.2.2. (a) Diamètre : 26 nm, longueur : 1060 nm et (b) Diamètre : 40 nm, longueur : 960 nm.

3.3 : Influence de l'irradiation électronique sur la conduction des nanofils d'*InAs*

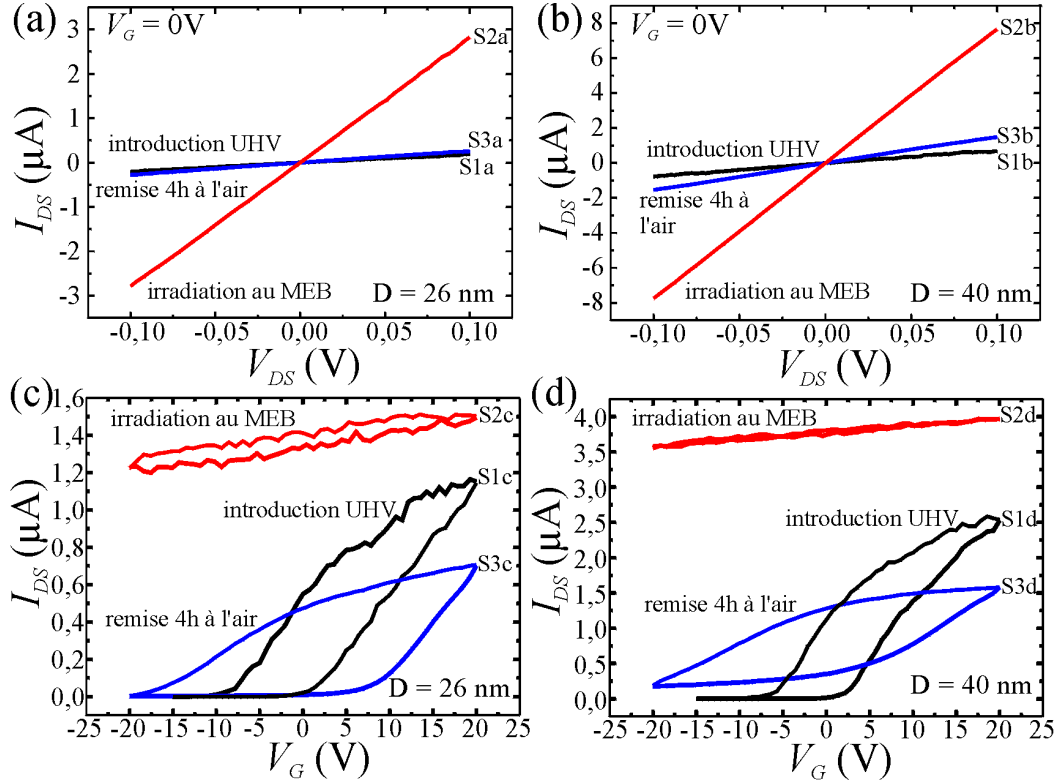


FIGURE 3.21 – Mesures $I(V)$ ((a) et (b)) et $I_{DS}(V_G)$ ((c) et (d)) réalisées successivement sur les 2 nanofils d'*InAs* de la figure 3.20 en fonction de leur traitement : S1) après introduction en UHV (avant irradiation), S2) après irradiation à 5 keV pendant 0,35 s pour le nanofil (a) et 0,20 s pour le nanofil (b), S3) après exposition à l'air pendant 4 heures.

Avant irradiation, les nanofils non-modifiés (spectres S1 en noir), possèdent un comportement typique de type n , avec un accroissement du courant I_{DS} à haute polarisation positive de la grille V_G et un pincement du canal à polarisation négative. Le dopage intrinsèque de type n vient du fait que l'*InAs* possède une couche d'accumulation d'électrons en surface [228], même sans irradiation. Nos mesures sont donc conformes avec la littérature [223].

En revanche, après irradiation, le canal (nanofil) n'est plus pincé à V_G supérieur à -20 V et la résistivité en mesure 2-pointes décroît fortement (spectres S2 en rouge), en accord avec le caractère métallique des nanofils irradiés. Après exposition à l'air, (spectres S3 en bleu) la résistivité ré-augmente (Fig. 3.21(a) et (b)), mais la transconductance ($g_{trans} = dI_{DS}/dV_G$), liée à la mobilité d'effet de champ⁶ diminue (Fig. 3.21(c) et (d)). Nous expliquons ces changements par l'annihilation des charges piégées à la surface des fils

6. c.f. chapitre 2, section 2.5.1.3, page 128, équation (2.13)

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

suite à leur réactivité à la pression atmosphérique. Quant aux désordres provoqués par l'irradiation électronique, ils existent toujours et sont la cause de la diminution de la mobilité observée.

Les spectres S1c et S1d (introduction en UHV) permettent d'extraire une mobilité à partir de la transconductance⁷ des deux nanofils de $417,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $974,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement. Après irradiation et avant exposition à l'air (spectres S2), le courant croît pour une même tension, ce qui implique une conduction plus importante des nanofils. Nous attribuons cette augmentation aux défauts chargés de surfaces qui rendent la couche d'accumulation d'électrons sous la surface plus importante (niveau de Fermi positionné plus haut en bande de conduction). Alors que cet effet provoque une augmentation de la densité électronique, ces défauts chargés agissent comme de forts centres d'interactions [229]. La mobilité attendue doit donc être bien inférieure pour les nanofils irradiés sous environnement UHV. Elle ne peut cependant pas être obtenue à partir de nos mesures car la tension de pincement est bien inférieure à -20 V .

Pour avoir une estimation de la mobilité, nous avons donc remis les nanofils à l'air et réalisé les mêmes types de mesure (spectres S3). La résistivité des nanofils ré-augmente (spectres S3a et S3b), tandis que leur mobilité a diminué par rapport à celle mesurée avant irradiation ($300,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $381,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement pour les spectres S3c et S3d). En considérant ces valeurs comme limites hautes par défaut et en se basant sur le comportement diffusif du transport électronique, la concentration de porteurs après irradiation électronique a été estimée en supposant une distribution électronique homogène dans toute la section du fil à partir de l'équation (3.2) pour les valeurs de résistance issues des spectres S2a et S2b (les résistances de contacts sont négligeables). Pour le nanofil de 40 nm de diamètre (Fig. 3.20(b)), on trouve une concentration d'électrons de $1,17 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, contre $4,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ avant irradiation. Sur le deuxième nanofil de 26 nm (Fig. 3.20(a)), l'estimation de la concentration de porteurs est encore plus élevée, atteignant $1,41 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, contre $7,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ avant irradiation.

Même si l'irradiation électronique a un impact différent sur les nanostructures par rapport aux matériaux massifs en raison de l'influence plus importante des surfaces, ces observations sont comparables aux travaux réalisés par W. Walukiewicz [230]. L'irradiation des semi-conducteurs induit un décalage de E_f jusqu'à une position ultime qui n'est pas affectée par irradiation supplémentaire. Ce décalage de E_f vers la bande de conduction pour l'*InAs* modifie le niveau de dopage du matériau, ce que nous avons déterminé dans cette section.

7. c.f. chapitre 2, section 2.5.1.3, page 128, équation (2.13)

3.3.3.4 La stabilisation du niveau de Fermi dans les matériaux irradiés

Les différents travaux menés par V. N. Brudnyi *et al.* ont montré que les changements des propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs induits par l'irradiation ne dépendent pas du type de particules (électron, proton ou neutron [208, 231, 232, 233]). Les auteurs expliquent que quelque soit le dopage initial de l'échantillon (n , p ou non-dopé), après irradiation, un échantillon d'*InAs* a un comportement n^+ (dégénéré) avec un niveau de Fermi épinglé à une valeur limite telle que $E_{flim} \approx E_V + 0,52$ eV, (77-295 K), E_V étant le maximum de la bande de valence. En tenant compte du faible gap de l'*InAs*, le niveau de Fermi se retrouve ainsi épinglé haut en bande conduction. Un tel comportement de l'*InAs* après irradiation a été confirmé par N. V. Zotava *et al.* [234] qui trouve E_f 90 meV au dessus du minimum de la bande de conduction.

Ce dopage et sa limite diffèrent du dopage par impuretés qui est limité par la nature des dopants et leur solubilité dans le matériau. Dans le cas de l'irradiation électronique, la stabilisation de E_f est due à la condition de neutralité de la charge du cristal. La valeur de E_{flim} est déterminée par l'équilibre entre les défauts chargés de type donneur et accepteur et les impuretés du matériau. E_f tend vers une limite qui est définie par la structure de bandes du matériau et non par la nature des défauts induits par l'irradiation. Pour l'*InAs*, la structure de bandes fait que certains défauts créés par irradiation (lacune-As et antisite-In) forment des états électroniques en résonance avec la bande de conduction [208], ce qui a pour conséquence de stabiliser le niveau de Fermi dans la bande de conduction après irradiation.

Les valeurs de concentration de porteurs des nanofils d'*InAs* après irradiation déterminées par nos mesures démontrent une stabilisation du niveau de Fermi E_f très haut en bande de conduction, en accord avec les très hautes concentrations parfois reportées sur l'*InAs* massif irradié par faisceau de neutrons ($n = 1,8 \times 10^{19}$ cm⁻³ dans la référence 5 de la référence [231]).

3.4 Importance de la chimie de surface

3.4.1 Introduction

Dans la section 3.3 de ce chapitre, nous avons montré que la modification des propriétés électroniques des nanofils d'*InAs* peut être réalisée par irradiation électronique, ce qui a déjà été étudié pour les matériaux semi-conducteurs massifs [235]. Dans ce dernier cas, la génération de défauts affecte la position du niveau de Fermi E_f et à haute concentration de défauts,

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

E_f atteint une position ultime, quelle que soit la dose d'irradiation supplémentaire.

Dans la littérature, cette position a été trouvée similaire à l'énergie à laquelle est épinglé le niveau de E_f aux interfaces métal-semi-conducteur [230]. Ce phénomène, décrit comme la stabilisation du niveau de Fermi, est relativement universel pour les matériaux massifs. Il est la manifestation de la neutralité de la charge dans les matériaux contenant des défauts, où ce positionnement de E_f est déterminé essentiellement par la structure de bandes des matériaux et non pas par la nature des défauts eux mêmes.

Avec l'évolution des nanostructures semi-conductrices et le rôle prépondérant des surfaces sur les propriétés électroniques, la question se pose de savoir si le niveau de Fermi peut toujours être stabilisé à la même valeur que dans les matériaux massifs. En effet, il est connu que la densité de charges dans les nanostructures est très fortement influencée par la position du niveau de Fermi à leur surface [236, 237]. Déterminer le lien entre la chimie de surface et les défauts induits par irradiation électronique pourrait offrir une alternative supplémentaire pour moduler les propriétés électroniques des nano-objets semi-conducteurs.

Dans la première partie de ce chapitre, tous les nanofils étudiés avaient leurs parois couvertes d'oxyde. Dans cette section, nous étudions l'effet de l'irradiation sur deux autres chimies de surface. Nous avons d'abord choisi d'analyser l'influence de la passivation de la surface des nanofils d'*InAs* avec une solution de sulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_x$ (Sec. 3.4.2.1). Notre attention s'est ensuite portée sur l'étude de nanofils ayant une structure cristalline de surface atomiquement reconstruite (Sec. 3.4.2.2).

3.4.2 Les traitements de surface

3.4.2.1 Passivation au soufre de la surface des nanofils

La qualité de la surface des matériaux influe directement sur leurs propriétés chimiques et électroniques. La formation d'oxyde est un exemple de réaction chimique entre une surface et l'environnement dans lequel elle est plongée. Le dépôt d'électrodes sur les matériaux couverts d'oxyde mène à la formation de mauvais contacts électriques et altère la qualité des composants. Avec l'avènement des nanostructures, le contrôle de ces propriétés de surface est devenu un point critique dans la conception de systèmes de qualité. De nombreuses recherches sont donc menées pour trouver des solutions permettant d'éliminer la couche d'oxyde présente à la surface des matériaux et rendre celle-ci inerte aux réactions chimiques avec l'environnement (passivation chimique), afin de permettre leur manipulation dans les conditions

atmosphériques ambiantes.

La passivation au soufre de l'*InAs*

La passivation au soufre (passivation-*S*) des surfaces de l'*InAs* a largement été étudiée ces dernières années. Des solutions de sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S_x$ et de thioacétamide CH_3CSNH_2 ont été utilisées dans la littérature pour passiver des surfaces d'*InAs*. La composition et les liaisons chimiques des surfaces (111)A, (111)B et (001) ont été étudiées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) [238, 239, 240, 241]. Les résultats montrent que ces solutions attaquent et enlèvent efficacement la couche d'oxyde des surfaces d'*InAs*, les signatures des liaisons $In-O_x$ et $As-O_x$ ayant disparu après attaque chimique. Les nouvelles liaisons formées à la surface sont de type $In-S$ (liaisons covalentes), l'arsenic se retrouvant lié uniquement avec des atomes d'indium. Ces analyses ont conduit à un modèle de structure de type "layer-cake" de surface de la forme $S-In-As-InAs$ développé par D.Y. Petrovykh *et al.* [239, 240, 241]. Les mesures réalisées par ces auteurs montrent que la qualité de cette technique de passivation est comparable à un clivage d'échantillon *InAs*(110) sous environnement UHV [239, 240]. En effet une fois passivé, l'analyse de la composition chimique de la surface montre l'absence de liaison carbonée $-C$ et oxygénée $-O$.

La robustesse de cette passivation chimique a été étudiée dans différentes conditions. La couche *S* adsorbée sur la surface terminée *In* reste stable jusqu'à une température de 350°C sous vide [238]. Elle présente également une bonne stabilité dans le temps. Lors d'une exposition à l'air, la réoxydation est beaucoup plus lente en comparaison à une surface non-passivée [239, 240, 241]. Des résultats similaires sont obtenus avec de l'eau dé-ionisée [239, 240] et différents types de solvants [239, 241]. Cette technique permet donc de protéger efficacement les surfaces d'*InAs* de l'oxydation lors de transferts à l'air ambiant vers des systèmes sous vide et de réaliser des mesures et des dépôts métalliques pour des contacts de qualité sur des surfaces propres.

D.Y. Petrovykh *et al.* [239] ont montré que cette technique de passivation était efficace pour attaquer et éliminer la couche d'oxyde de l'*InAs* mais également que la vitesse d'attaque de l'*InAs* lui-même est très lente. Elle procure donc un avantage certain aux applications sur les nanofils. D. B. Suyatin *et al.* ont ainsi montré qu'il est possible d'établir des contacts ohmiques de bonne qualité sur des nanofils d'*InAs* par cette passivation chimique sans dégrader leur diamètre initial [222].

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

Préparation de l'échantillon

Après la croissance, un morceau du wafer est plongé dans une solution de $(NH_4)_2S_x$ pendant 10 à 15 minutes (solution identique à celle utilisée dans la fabrication des structures FET pour le dépôt des électrodes métalliques c.f. Sec. 3.2.2). Quelques minutes après sa passivation, l'échantillon est monté sur son support, selon la configuration décrite dans la section 3.2.4. Il est alors rapidement introduit sous environnement UHV.

3.4.2.2 Nanofils d'*InAs* avec structure cristalline de surface reconstruite

Comme l'explique E. Hilner *et al.* dans la référence [53], peu d'études STM sur des nanofils III-V ont permis d'obtenir la résolution atomique donnant un accès direct à la reconstruction cristalline de leur surface. Une fois mise à l'air libre, la paroi de ces nanostructures s'oxyde. La plupart des traitements chimiques humides mènent à des surfaces rugueuses, rendant la résolution atomique difficile à obtenir, ce qui est le cas pour la passivation-*S* de l'*InAs* décrite au paragraphe précédent [242]. De plus, les auteurs expliquent que la désorption de l'oxyde natif par chauffage est très compliquée à réaliser sans détériorer les nanostructures III-V, car celles-ci ont une température de fusion inférieure à celle du matériau massif.

Cependant plusieurs alternatives existent. Si les nanostructures sont fabriquées dans un environnement UHV directement connecté au bâti STM, elles peuvent directement être transférées de la chambre de croissance à la chambre d'analyse, mais encore faut-il être en possession d'un tel équipement. E. Hilner *et al.* [53] ont désorbé l'oxyde natif de nanofils d'*InAs* contenant des segments d'*InP* par chauffage à basse température ($\sim 390^\circ\text{C}$) sous environnement d'hydrogène dans leur bâti UHV et ont obtenu la résolution atomique. A l'IEMN, une technique différente a été développée pour transférer les échantillons de nanofils entre les bâtis UHV d'épitaxie et STM et pouvoir ensuite imager la paroi des fils à la résolution atomique.

Préparation des nanofils

A la fin de la croissance décrite dans la section 3.2.1, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante sous flux As_2 . Le shutter As_2 est gardé ouvert pendant une durée de 50 min. Cette procédure permet de recouvrir les nanofils d'une fine couche d'arsenic, comme le montre la figure 3.22(a). Cette figure montre une image réalisée en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) d'un fil. Alors que le nanofil d'*InAs* apparaît clair au

3.4 : Importance de la chimie de surface

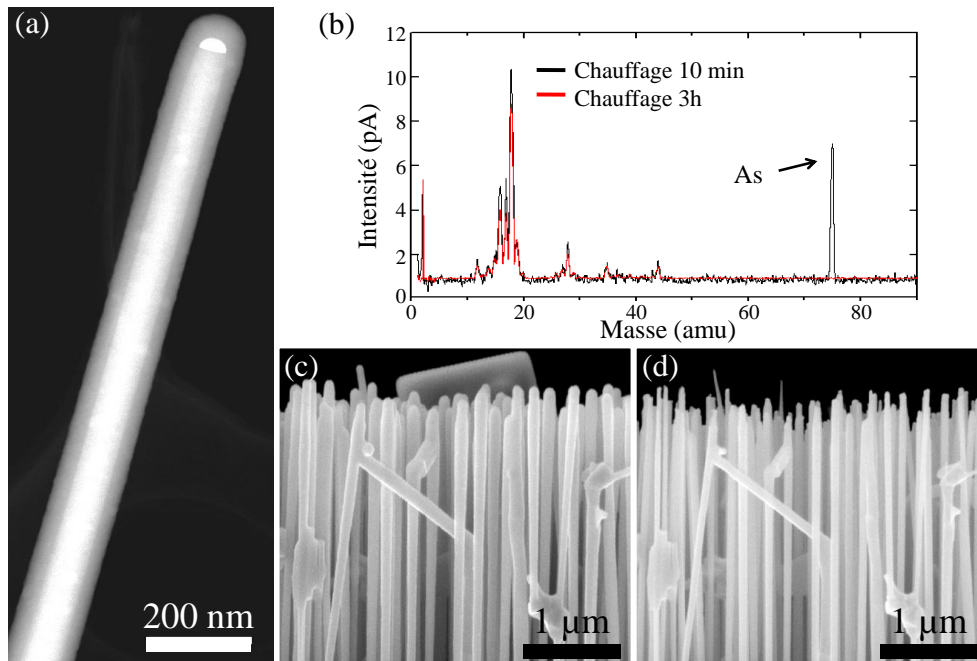


FIGURE 3.22 – (a) Image réalisée en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) d'un fil d' $InAs$ capé- As . (b) Spectrographes de masse réalisés lors du chauffage à $350^{\circ}C$ de nanofils d' $InAs$ capés- As après 10 min (courbe noire) et après 3 heures (courbe rouge). (c) Image MEB de l'échantillon de nanofils d' $InAs$ capés- As . (d) Image MEB de la même zone après décapage de la couche d'arsenic selon la méthode décrite dans le texte principal.

centre avec le catalyseur au sommet, une couche superficielle grise est clairement visible et bien plus épaisse que la couche d'oxyde généralement formée à la surface des fils. Cette couche correspond au dépôt d'arsenic amorphe.

Le transfert de l'échantillon à l'air entre les environnements UHV des bâteaux MBE et du Nanoprobe se fait alors sous protection de cette couche d'arsenic. Introduit dans la chambre de préparation (UHV), l'échantillon est chauffé par effet Joule à $350^{\circ}C$ (passage d'un courant direct à travers l'échantillon), sous contrôle d'un spectromètre de masse. Après 3 heures de chauffage, la couche d'arsenic est totalement désorbée, comme le montre le spectre de masse de la figure 3.22(b). T. Xu *et al.* ont utilisé cette technique pour étudier des nanofils $InAs/InAs_{1-x}Sb_x$ par STM [243] et ont montré qu'elle permet de conserver la structure cristalline initiale de surface des nanofils. Les images MEB (c) et (d) de la figure 3.22 ont été acquises avec un grossissement identique avant et après chauffage à $350^{\circ}C$ dans le Nanoprobe. On y voit clairement un amincissement des nanofils suite à la désorption de la couche protectrice d'arsenic. On note également un changement de forme de l'extrémité des fils qui pourrait résulter d'une poursuite temporaire de la croissance via le catalyseur.

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

Analyse de la surface des nanofils

La surface de ces nanofils a été étudiée par plusieurs techniques. Les paragraphes suivants montrent les résultats obtenus par MEB, STM, imagerie en champ sombre annulaire à grand angle au microscope électronique à transmission par balayage (HAADF-STEM ; High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) et par spectroscopie en énergie de rayons-X (XEDS ; X-ray Energy-Dispersive Spectroscopy).

Analyse par MEB et STM Pour les analyses par STM, les nanofils sont clivés en UHV par mise en contact direct de l'échantillon sur un substrat $Si(111)$ préparé avec une procédure décrite dans les références [54] et [244]. Ils sont déposés à plat sur la surface. Cette technique de transfert a déjà été utilisée par T. Xu *et al.* et permet d'imager la surface des nanofils jusqu'à la résolution atomique [54, 243].

L'image MEB de la figure 3.23(a) montre de tels nanofils déposés sur un substrat $Si(111)$. En zoomant avec un des scanners STM sur un fil qui a été clivé à sa base, on obtient l'image de la figure 3.23(b), où le catalyseur apparaît à l'extrémité gauche du fil. Les images haute-résolution de leurs parois révèlent l'existence de rangées atomiques perpendiculaires à l'axe de croissance du nanofil (Fig. 3.23(c)), en accord avec la structure atomique de la surface wurtzite $\{10\bar{1}0\}$ révélée par E. Hilner *et al.* [53]. Sur ces surfaces sont également adsorbés de nombreux clusters. Pour étudier leur origine, il est intéressant d'étudier les fils avec d'autres outils de caractérisation.

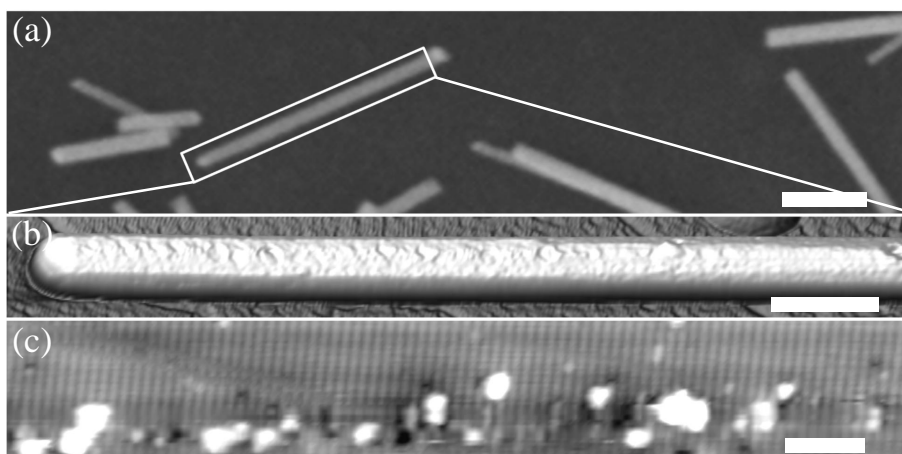


FIGURE 3.23 – (a) Image MEB de nanofils d' $InAs$ clivés déposés sur une surface $Si(111)$. Ces nanofils étaient initialement capés avec une couche d'arsenic amorphe. Barre d'échelle : 300 nm. (b) Image STM large échelle du nanofil encadré en (a). Barre d'échelle : 150 nm. (c) Image STM haute résolution de la surface $\{10\bar{1}0\}$ du nanofil. Barre d'échelle : 10 nm. Les images STM ont été réalisées avec une tension et un courant tunnel de (b) -0,47 V, 3 nA et (c) -3 V, 20 pA.

3.4 : Importance de la chimie de surface

Analyse HAADF-STEM et XEDS Les clusters révélés par STM sont présents également sur les analyses par HAADF-STEM montrées sur la figure 3.24(a). Ces images ont été obtenues après désorption de la couche d'arsenic. Les figures 3.24(b) à (d) donnent le résultat des mesures XEDS. Elles donnent la composition en (b) *In*, (c) *As* et (d) *Au* de la zone encadrée en jaune sur (a). La figure 3.24(e) donne la proportion de ces éléments chimiques au point violet à travers toute l'épaisseur du nanofil sur l'un des clusters de (a). Les clusters correspondent ainsi à des nanoparticules d'*Au*, avec une probable proportion d'*In*. La présence de tels clusters à la surface des fils est attribuée à la diffusion du catalyseur lors de l'évaporation de la couche d'*As* protectrice car aucun cluster n'a été détecté sur les nanofils oxydés et passivés-*S*.

Ces résultats sont en accord avec des études menées sur des nanofils *Si* [243, 245]. En fonction de la pression et de la chimie de surface des fils, l'or peut diffuser à partir de la goutte et former des îlots qui recouvrent les parois des fils. Dans le cas des nanofils d'*InAs*, la composition chimique déterminée par XEDS (Fig. 3.24(e)) indique que ceux-ci contiennent non seulement de l'or mais aussi de l'indium, puisque la concentration d'indium est supérieure à celle de l'arsenic. Ce résultat est conforme à la composition chimique du catalyseur après croissance déterminée par K. A. Dick *et al.* [246]. Ces auteurs révèlent qu'après la croissance des nanofils d'*InAs*, le catalyseur est constitué d'un alliage *Au-In*.

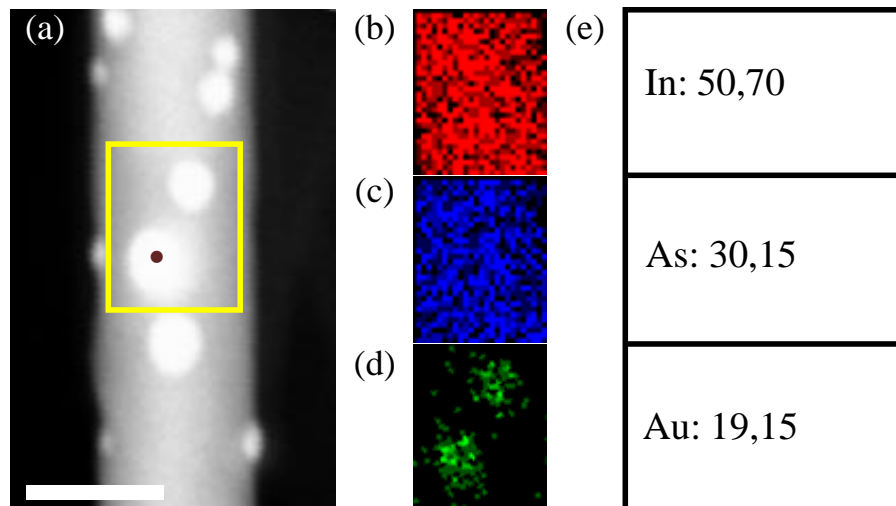


FIGURE 3.24 – (a) Image HAADF-STEM d'un nanofil d'*InAs*. Barre d'échelle : 100 nm. Des analyses XEDS de la zone encadrée en jaune sur (a) révèlent la présence (b) d'*In*, (c) d'*As* et (d) d'*Au*. (e) Concentrations (%) en *In*, *As* et *Au* révélées par XEDS à travers toute l'épaisseur du nanofil au point violet sur (a).

3.4.3 Influence de ces chimies de surface sur les propriétés de transport des nanofils d'*InAs*

3.4.3.1 Les mesures de transport 4-pointes

Les nanofils passivés-S La figure 3.25 montre une série de mesures de transport 4-pointes réalisée sur un nanofil semi-suspendu passivé-S de 66 nm de diamètre. L'enchaînement de la connexion des 4 pointes est identique à celui utilisé pour les nanofils oxydés semi-suspendus (Sec. 3.3.2.2, Fig. 3.14). La pointe utilisée comme électrode *source* - *I* est connectée sur la goutte d'or et les deux sondes de potentiel directement sur le fil. La figure 3.25(a) montre les mesures $V(I)$ réalisées sur ce fil avec la quatrième pointe polarisée à la masse qui est connectée sur le substrat, configuration visible sur l'image de la figure 3.25(d). Les résistances extraites des pentes de ces courbes sont reportées sur la figure 3.25(b) avec les couleurs correspondantes.

La résistance par unité de longueur R_{NW}/L est déterminée par régression linéaire. Nous obtenons $2,8 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$. A partir de ces mesures $V(I)$, on observe que les nanofils passivés-S irradiés par faisceau d'électrons ont un comportement ohmique semblable aux nanofils avec une paroi couverte d'oxyde (Fig. 3.14, p. 158).

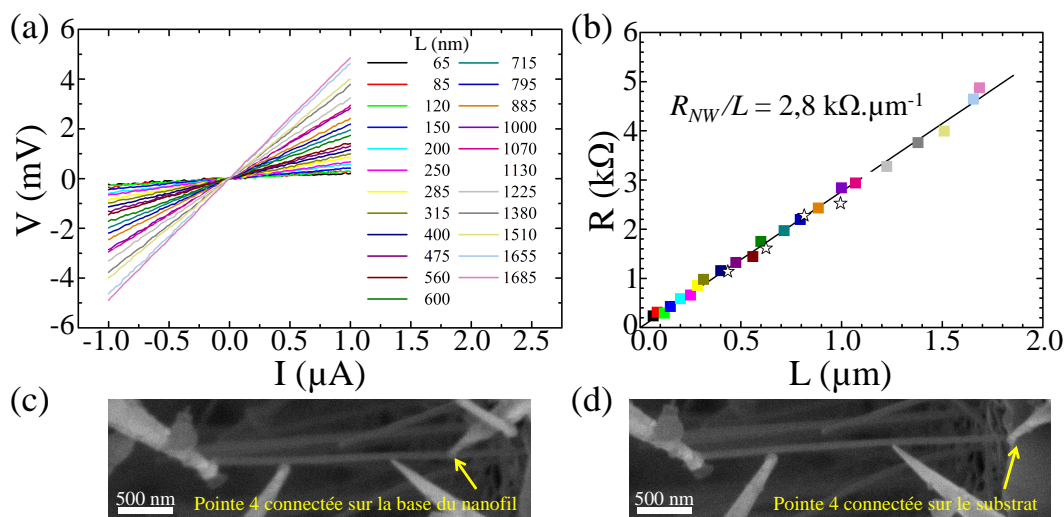


FIGURE 3.25 - (a) Courbes $V(I)$ mesurées par méthode 4-pointes sur un nanofil d'*InAs* (66 nm de diamètre) passivé-S semi-suspendu en UHV pour différents espacements L entre les sondes de potentiel. Les valeurs des résistances (pentes des courbes $V(I)$) du nanofil en fonction de L sont reportées sur (b) avec les couleurs correspondantes. Les points symbolisés par des étoiles sont des mesures réalisées sur le même nanofil dans la configuration montrée par l'image MEB (c), avec la pointe polarisée à la masse qui se trouve connectée sur la base du nanofil. Les autres mesures (représentées sur (a)) ont été réalisées dans la configuration montrée par l'image MEB (d), avec la pointe polarisée à la masse qui se trouve connectée sur le substrat au-dessous de la base du nanofil.

3.4 : Importance de la chimie de surface

Sur la figure 3.25(b), les valeurs représentées par des étoiles sont des mesures réalisées sur le même nanofil mais dans la configuration montrée par l'image MEB (c). La pointe, polarisée à la masse est cette fois-ci connectée sur la base du nanofil. L'évolution de R en fonction de L (Fig. 3.25(b)) montre que la valeur de R_{NW}/L ne dépend pas de la configuration choisie. Connecter la pointe-masse sur le substrat permet cependant d'avoir une plus grande surface de contact.

Les nanofils avec une structure cristalline de surface reconstruite

La figure 3.26(a) montre une série de mesures de transport 4-pointes effectuée sur un nanofil semi-suspendu de diamètre 70 nm. Les caractéristiques $V(I)$ sont à nouveau linéaires sur une large plage de tensions. La résistance extraite des pentes des mesures $V(I)$ est tracée sur la figure 3.26(b) avec les couleurs correspondantes. Pour ce nanofil, une régression nous donne une résistance par unité de longueur R_{NW}/L de $8,8 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$, toujours avec R_{NW} augmentant linéairement avec L . Comme pour les nanofils passivés-S, les nanofils à structure cristalline de surface reconstruite montrent un comportement ohmique proche de celui des nanofils avec une paroi couverte d'oxyde.

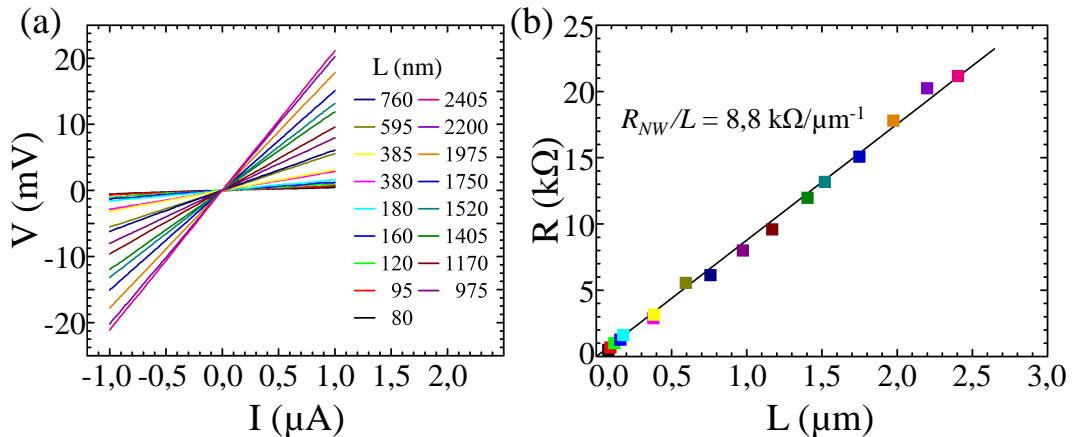


FIGURE 3.26 – (a) Courbes $V(I)$ mesurées par méthode 4-pointes sur un nanofil d'*InAs* semi-suspendu en UHV qui possède une surface atomiquement reconstruite (70 nm de diamètre) pour différents espacements L entre les sondes de potentiel. Les valeurs des résistances (pentes des courbes $V(I)$) du nanofil en fonction de L sont reportées sur (b) avec les couleurs correspondantes.

3.4.3.2 Discussion sur la chimie de surface

En effectuant des mesures similaires sur un grand nombre de nanofils passivés au soufre ou sans couche superficielle de surface, nous avons comparé les valeurs de résistance linéique des fils. La figure 3.27 trace l'évolution de la résistance par unité de longueur R_{NW}/L en fonction du diamètre des nanofils

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

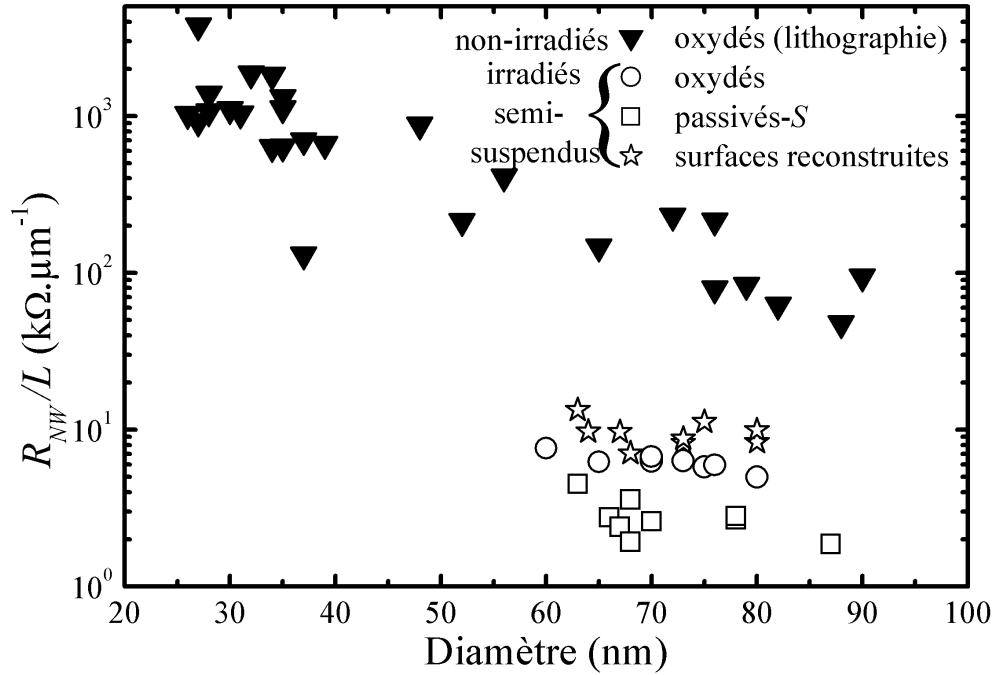


FIGURE 3.27 – Résistance par unité de longueur R_{NW}/L des nanofils d'InAs mesurée en fonction de leur diamètre pour les nanofils oxydés non irradiés contactés par des techniques de lithographie conventionnelles (triangles noirs pleins) et les nanofils irradiés semi-suspendus en UHV. Les ronds blancs représentent les fils à surface oxydée, les carrés les fils à surface passivée-S et les étoiles les fils à surface reconstruite.

pour les trois chimies de surface. Nous avons aussi laissé sur ce graphique les données obtenues pour les nanofils oxydés et non-irradiés.

Ces données révèlent que quelle que soit la chimie de surface, les nanofils irradiés ont une résistivité beaucoup plus faible en comparaison à ceux qui n'ont pas été soumis au faisceau d'électrons. En revanche, elles montrent également que le traitement chimique de surface utilisé influe directement sur les propriétés de transport des nanofils irradiés. La passivation-S de leur surface entraîne une diminution de la résistivité en comparaison aux fils dont les parois sont oxydées, alors que les surfaces atomiquement reconstruites entraîne une augmentation.

Dans le cas de nos expériences, il nous reste à déterminer la provenance de ces variations de résistivité en fonction du traitement chimique de la surface. La mobilité est limitée par les défauts ionisés dus à l'irradiation (principaux centres d'interactions avec les porteurs) et sa variation est l'inverse de celle de la concentration de porteurs n [226]. Ainsi, alors que la mobilité décroît avec l'augmentation de la densité de défauts ionisés, la concentration en électrons augmente pour compenser la charge due à ces défauts causés par l'irradiation, épinglant le niveau de Fermi à sa valeur limite E_{flim} . De ce fait, la variation

3.4 : Importance de la chimie de surface

de la résistivité observée en fonction de la chimie de surface sur la figure 3.26 est attribuée à une saturation différente de la concentration d'électrons. Ces résultats montrent qu'il est donc possible de moduler la position du niveau de Fermi par un traitement chimique de surface avant l'irradiation.

3.4.3.3 Comparaison avec l'*InAs* non-irradié

L'*InAs* non irradié possède une couche d'accumulation d'électrons en surface due à une courbure de bande plaçant E_f dans sa bande de conduction [228].

D'après la littérature sur les matériaux non-irradiés, l'oxydation de la surface (110) de l'*InAs* massif a pour effet d'augmenter cette courbure de bande. H. U. Baier *et al.* ont mesuré une énergie de Fermi positionnée 0,13 eV au-dessus du minimum de la bande de conduction [247, 248], un niveau similaire à celui mesuré par K. Smit *et al.* [249] (dans cette article, les auteurs mesurent un niveau de Fermi épinglé à $\sim 0,52$ eV au dessus du maximum de la bande de valence pour un gap de l'*InAs* mesuré de 0,35 eV à température ambiante). Plus récemment, J. Robertson *et al.* ont mené des travaux sur les interfaces III-V oxydées [250] du *GaAs*, de l'*InAs*, de l'*InP* et du *GaSb*. Parmi ces 4 matériaux l'*InAs* est le seul à avoir E_f épinglé en bande de conduction. Ils ont déterminé E_f se situant $\sim 0,45$ eV au dessus du maximum de la bande de valence.

En ce qui concerne les surfaces d'*InAs* passivées au soufre, les travaux réalisés par D.Y. Petrovykh *et al.* [239, 241] montrent que la passivation-*S* de la surface (001) conserve la couche d'accumulation de porteurs. De plus, la concentration d'électrons augmente significativement comparée à un état oxydé. Alors que l'*InAs* non-dopé et non-oxydé possède un niveau de Fermi en surface placé à moins de 50 meV au-dessus du minimum de la bande de conduction, la passivation-*S* par CH_3CSNH_2 conduit à un positionnement de E_f 0,2 eV au dessus du minimum de la bande de conduction, valeur supérieure à celle mesurée sur des surfaces oxydées [241]. En utilisant une solution de $(NH_4)_2S_x$ comme dans notre cas, ils observent une augmentation de la courbure de bande de 75 meV en comparaison à une surface oxydée [239]. Cette forte augmentation de la courbure de bande de la surface d'*InAs* (001) passivée-*S* est confirmée par M. J. Lowe *et al.* [238]. Par spectroscopie de perte d'énergie des électrons à haute résolution (HREELS), ces auteurs mettent en avant la signature d'une importante courbure de bande jusque 600 meV au lieu des 200 meV observés pour une surface propre ainsi qu'une importante densité d'ions donneurs en surface (passage de $4 \times 10^{11} \text{.cm}^{-2}$ à $1,6 \times 10^{12} \text{.cm}^{-2}$).

En faisant la synthèse des différents travaux trouvés dans la littérature,

Chapitre 3 : Transport électronique de nanofils III-V petit gap par 4T-STM

on observe une hiérarchisation de la position du niveau de Fermi des surfaces d'*InAs* en fonction de leur chimie de surface. Celle-ci est organisée selon l'ordre :

$$E_{f-S} - E_c > E_{f-O} - E_c > E_{f-rec} - E_c \quad (3.3)$$

avec E_c le bas de bande de conduction de l'*InAs*, E_{f-S} le niveau de Fermi des surfaces passivées-*S*, E_{f-O} le niveau de Fermi des surfaces oxydées et E_{f-rec} le niveau de Fermi des surfaces ayant une structure cristalline reconstruite.

Les résultats présentés sur la figure 3.27 nous montrent que le dopage limite des nanofils sous l'effet de l'irradiation varie selon leur chimie de surface. La variation de la résistivité par traitement chimique de la surface provient de la différence du niveau de saturation de la concentration de porteurs, donc de la position du niveau de Fermi. En comparaison avec la littérature citée précédemment, on voit que l'organisation des valeurs de E_f des nanofils irradiés est identique aux matériaux non-irradiés et que la chimie de surface possède une influence importante sur la densité de porteurs malgré l'irradiation.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'irradiation des nanofils d'*InAs* modifie significativement leurs propriétés électroniques. Ces modifications proviennent de défauts créés à la surface des nanofils et non des défauts générés à la surface du substrat SiO_2 sur lequel ils sont adsorbés dans les structures FET. Ceci a été mis en évidence grâce à une technique originale de mesure de transport électronique sur des nanofils semi-suspendus en UHV qui s'affranchit des effets de l'environnement.

Conformément à la littérature relative à l'*InAs*, l'irradiation de ces nanofils conduit à un positionnement du niveau de Fermi très haut en bande conduction. Ils sont donc dopés n^+ et présentent une résistivité plus faible en comparaison aux nanofils non-irradiés. C'est un phénomène universel pour les matériaux massifs. Dans la littérature, cette position limite de E_f a été trouvée similaire à l'énergie à laquelle il est épinglé aux interfaces métal-semi-conducteur [230]. Les défauts induisent des états électroniques qui se comportent comme des états d'interface. La génération de défauts dans ces matériaux offre donc la possibilité de mieux comprendre leur propriétés électroniques lorsque des interfaces sont créées avec d'autres matériaux, par exemple pour les études de nanofils à hétérostructure et de contacts métal-semi-conducteurs.

Pour les nanofils irradiés, nous avons montré que la résistivité dépend de leur chimie de surface et que cette dépendance est similaire aux surfaces

d'*InAs* non-irradiées. La chimie de surface épingle le niveau de Fermi de la surface des nanofils et contrôle donc la concentration en électrons de la couche d'accumulation sous la surface des fils. Ainsi, combiner l'irradiation par faisceau d'électrons et la chimie de surface est un moyen de régler précisément le niveau de dopage des nanofils d'*InAs*.

Chapitre 4

Ionisation par impact par 4T-STM

4.1 Motivations

4.1.1 Apport des nanostructures dans les cellules photovoltaïques

Les radiations solaires sont la source la plus abondante d'énergie renouvelable de notre planète. Convertir ces radiations en énergie électrique contribue à répondre aux besoins humains, à diminuer la consommation d'énergie fossile et à réduire son impact sur l'environnement.

L'utilisation des nanostructures est devenue une réalité dans ce domaine car elle permet à la fois de diminuer le poids et le coût de nos cellules solaires, tout en améliorant leurs performances. Parmi toutes les nanostructures, les nanofils offrent plusieurs avantages. Leur important rapport d'aspect favorise l'absorption optique par rapport aux cellules planes. L. Hu *et al.* [251] ont démontré que les cellules faites de réseaux de nanofils de *Si* ont un effet d'anti-réflexion intrinsèque qui augmente l'absorption des courtes longueurs d'ondes en comparaison avec les architectures basées sur des films fins. En outre, les procédés actuels de croissance permettent la conception de jonctions *p-n* dans des nanofils à partir desquelles il est possible de convertir la lumière en électricité [252]. L'amélioration du rendement de conversion d'énergie d'une cellule solaire passe également par l'amélioration de la collection des porteurs photo-excités. Les jonctions *p-n* radiales [253, 254, 255, 256] sur des nanofils à structure cœur/coquille vont dans ce sens et améliorent théoriquement le rendement en comparaison avec celui obtenu pour une cellule plane [257]. Ce type d'architecture procure des longueurs de collection très courtes facilitant

la collection des photo-porteurs générés, spécialement lorsque les porteurs minoritaires ont une faible longueur de diffusion.

4.1.2 Augmentation du rendement des cellules solaires

Sur le spectre des radiations émises par le soleil, l'efficacité de conversion maximale des cellules solaires à bande interdite unique (semi-conducteurs massifs) a été calculée par W. Shockley et H. J. Queisser [258]. Ils ont déterminé une efficacité maximale de 31%, pour une bande interdite de semi-conducteur comprise entre 1,2 et 1,4 eV. Dans cette étude, le facteur de perte principal limitant l'efficacité de la conversion d'énergie vient des pertes sous forme de chaleur provenant de la relaxation des photo-porteurs par émission de phonons, comme le montre le schéma de la figure 4.1.

Deux approches sont possibles pour dépasser cette limite. La première consiste à récupérer les porteurs chauds, avant qu'ils ne perdent leur énergie en émettant des phonons. Ceci a pour effet d'augmenter la tension de circuit ouvert générée par la cellule. La seconde consiste à augmenter le photocourant généré, c'est à dire à augmenter le nombre de photo-porteurs créés [259, 260]. En effet dans leur modèle W. Shockley et H. J. Queisser [258] considèrent que l'absorption d'un photon conduit à la formation d'une seule paire électron-trou ($e^- - h^+$).

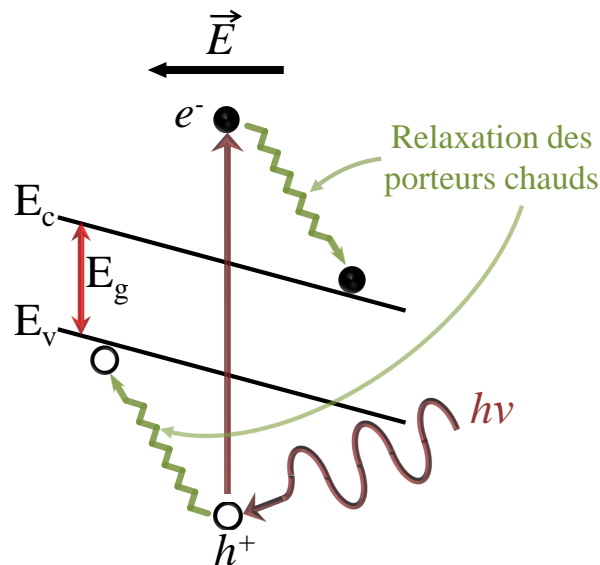


FIGURE 4.1 – Création d'une paire électron-trou ($e^- - h^+$) dans un semi-conducteur de bande interdite E_g soumis à un champ électrique \vec{E} par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ ($h\nu > E_g$). La paire $e^- - h^+$ se sépare sous l'effet du champ électrique \vec{E} et les porteurs chauds relaxent en convertissant leur énergie cinétique en chaleur par émission de phonons.

4.1.2.1 La génération de paires $e^- - h^+$ multiples

La création de plus d'une paire $e^- - h^+$ par photon absorbé a été mesurée dans des semi-conducteurs (massifs) depuis plus de 50 ans. Elle a par exemple été observée par la mesure des photo-courants dans des jonctions $p-n$ de Si et Ge [261, 262, 263]. Cette génération de paires $e^- - h^+$ multiples est due au phénomène d'ionisation par impact. Lorsque qu'un porteur chaud relaxe vers sa limite de bande, sa perte d'énergie ne se traduit pas par l'émission de phonons mais peut aussi créer une seconde paire $e^- - h^+$, comme le montre la figure 4.2.

Ce schéma synthétise les différents phénomènes en compétition lors de la génération de photo-porteurs dans un semi-conducteur massif [260]. Pour obtenir des photo-courants plus élevés, le taux de paires $e^- - h^+$ créées par ionisation par impact doit être supérieur au taux de porteurs qui relaxent, au taux d'électrons chauds extraits et au taux de recombinaisons Auger. De plus, le taux d'extraction des électrons froids doit être supérieur au taux de recombinaisons Auger et au taux de recombinaisons radiatives.

De nombreux efforts sont tournés vers l'augmentation de l'efficacité de l'ionisation par impact pour augmenter le rendement des cellules solaires. Le confinement quantique des nanostructures permet de réduire considérablement les relaxations par interactions électrons-phonons [260]. Les boîtes quantiques sont ainsi un environnement propice à la génération de paires $e^- - h^+$ multiples [2].

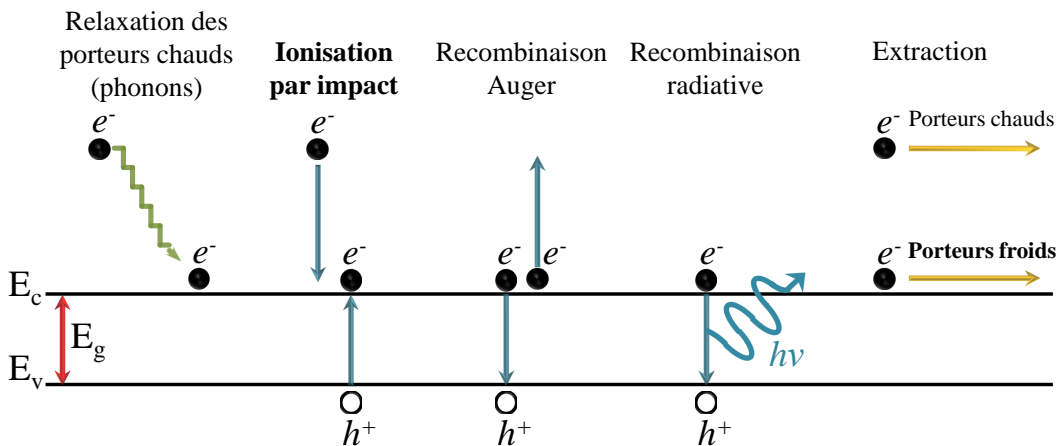


FIGURE 4.2 – Phénomènes de recombinaison des porteurs chauds et froids (relaxation par émissions de phonons, ionisation par impact, recombinaisons Auger et radiatives) et extraction des porteurs (chauds et froids) en compétition après l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite E_g . En gras, les phénomènes favorisant l'augmentation du photo-courant.

4.1.2.2 La séparation des porteurs

Comme le montre la littérature, le rendement maximal est directement lié à la nature des matériaux [264, 265]. Un autre point crucial qui affecte l'efficacité des cellules solaires concerne la séparation des paires $e^- - h^+$. Les techniques de fabrication et de croissance actuelles permettent l'utilisation d'un large choix de matériaux et de structures, certains favorisant l'extraction des porteurs.

Dans une jonction $p-n$, la séparation des paires $e^- - h^+$ est réalisée grâce au champ électrique induit par la zone de charge d'espace, comme le montre le schéma de la figure 4.3. Les électrons sont collectés par la zone n et les trous par la zone p . Pour être efficace, le temps d'extraction doit être inférieur au temps de recombinaison radiative. D'autres moyens sont également employés pour réaliser cette séparation, sujette à de nombreuses recherches. On peut citer l'utilisation de jonctions Schottky [266, 267, 268], l'interface métal-semi-conducteur créant un champ électrique séparant les porteurs. L'utilisation d'hétérostructures de type II est une autre alternative déjà exploitée [269, 270]. Le schéma de la figure 4.4 montre les discontinuités de bandes abruptes de ces architectures qui permettent de délimiter efficacement les zones de confinement des électrons et des trous photo-excités [271]. L'électrode 1 (2) possède des bandes de conduction et de valence plus "basses" ("hautes") que l'électrode 2 (1) et collectera les électrons (trous) issus de la création de paires $e^- - h^+$ par absorption d'un photon. L'hétérojonction correspond à une séparation abrupte entre les deux milieux, limitant les recombinaisons radiatives $e^- - h^+$.

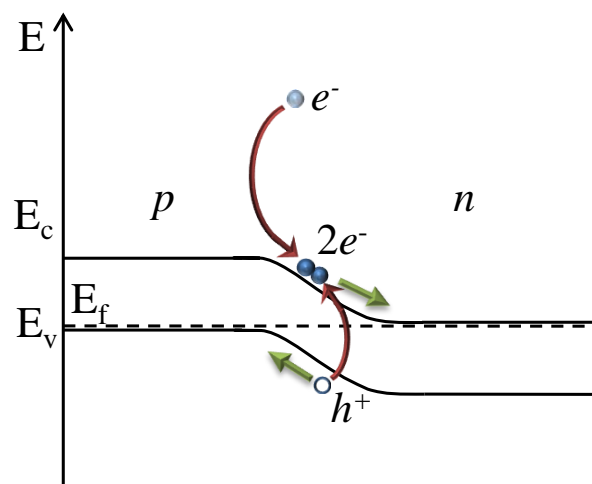


FIGURE 4.3 – Ionisation par impact dans une homojonction $p-n$. Les paires $e^- - h^+$ sont séparées par la courbure de bande (champ électrique) de la zone de charge d'espace.

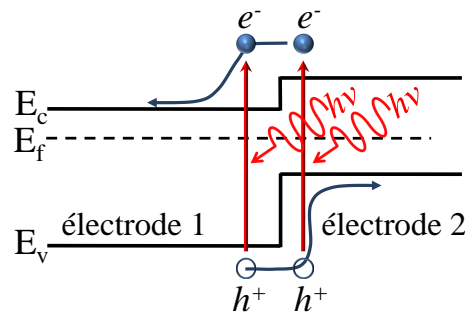


FIGURE 4.4 – Formation de paires $e^- - h^+$ par absorption de photons dans une hétérojonction de type II.

A l'IEMN, le savoir développé sur la croissance des nanofils par les épitaxiaux permet la conception de nanofils III-V comprenant des hétérostructures de type II à base de $GaAs$ ($E_g = 1,42$ eV) et de $GaSb$ ($E_g = 0,73$ eV) qui pourraient servir de système modèle pour améliorer la compréhension de l'ionisation par impact et la séparation des porteurs de charge dans les nanostructures.

4.1.3 La multiplication de porteurs par ionisation par impact

Le dépassement de la limite théorique du rendement des cellules solaires déterminée par W. Shockley et H. J. Queisser [258] grâce à l'ionisation par impact a été le sujet de nombreuses études depuis les années 1950 [261, 262, 272] pour les matériaux semi-conducteurs massifs. Le rendement quantique interne¹ de ces composants dépend de l'enchaînement de deux phénomènes. Tout d'abord l'absorption d'un photon créant une première paire $e^- - h^+$ puis la génération d'une seconde paire (voire plus) par ionisation par impact. Les études théoriques menées par S. Kolodinski *et al.* [263] montrent que ces deux phénomènes dépendent directement de la structure de bande détaillée $E(\mathbf{k})$ du semi-conducteur considéré. En reprenant les bases de ces travaux, M. Wolf *et al.* [273] ont montré que la quantité supplémentaire de porteurs créés par ionisation par impact se rapproche de l'expérience en y incorporant la conservation des vecteurs d'onde lors des processus d'interactions (voir également les articles cités dans la référence [273]).

La conservation du moment \mathbf{k} entre en compte dans la probabilité des différentes transitions électroniques lors de l'absorption des photons et de la relaxation des porteurs. Pour les semi-conducteurs massif, le nombre d'états

1. Ratio entre le nombre de porteurs générés et le nombre de photons absorbés par le système.

disponibles pour une valeur de \mathbf{k} est très élevé, la conservation du moment a donc un impact faible sur la multiplication des porteurs. Pour les systèmes aux dimensions réduites (confinement 1D et 2D), la densité d'états diminue fortement, ce qui implique une forte dépendance du rendement quantique avec la conservation de \mathbf{k} . Dans les boîtes quantiques, les électrons sont confinés dans les 3 dimensions de l'espace. D'après le principe d'incertitude de Heisenberg [260], \mathbf{k} n'a plus besoin d'être conservé pour les électrons et trous localisés.

Quelques techniques expérimentales sont connues pour caractériser l'ionisation par impact [2, 263]. Néanmoins, avec des techniques de caractérisation optique, la mesure de la partie du courant photo-généré impliquant uniquement les porteurs produits par ce phénomène reste un problème. Afin de pouvoir comprendre plus en détails ce processus, il convient d'avoir une technique capable de le mesurer indépendamment des phénomènes d'absorption optique. Ceci nécessite plusieurs pré-requis. Le premier est de pouvoir créer des porteurs chauds directement dans le matériau en contrôlant leur énergie d'injection. Le second est de pouvoir mesurer à la fois les quantités de porteurs majoritaires *et minoritaires* générés par le processus d'ionisation par impact. A notre connaissance, les seules mesures remplissant ces conditions ont été réalisées par C. Chang *et al.* [274] en 1985. Ces auteurs utilisent une structure MOS à canal p classique. Les électrons chauds sont injectés par effet tunnel depuis la grille à travers l'oxyde, génèrent des paires $e^- - h^+$ dans le canal p et ceux-ci sont collectés vers la source et le drain. Ils mentionnent des expériences similaires réalisées dans la littérature. Néanmoins, pour celles-ci, les oxydes de grilles utilisés sont trop épais, induisant une perte d'énergie incontrôlée des porteurs chauds par émissions de phonons lorsqu'ils traversent la grille. Afin de pouvoir contrôler précisément l'énergie des électrons injectés, ils mentionnent que l'épaisseur d'oxyde servant de barrière tunnel doit être très faible, comprise entre 35 et 60 Å.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéressons à la mesure du processus d'ionisation par impact en commençant par montrer que le Nanoprobe apporte une solution technique simple avec de nombreux avantages pour la mise en place des expériences comprenant les deux pré-requis cités précédemment. Nous avons décidé de valider la faisabilité de ces expériences en étudiant un système modèle, des jonctions $p-n$ de Si dont la fabrication est détaillée dans la troisième partie du chapitre. Les résultats expérimentaux présentés ensuite démontrent la mesure d'un courant de porteurs minoritaires induits par ionisation par impact au sein de nos jonctions $p-n$. Grâce à la mobilité de la source d'électrons chauds, non seulement le rendement de l'ionisation par impact peut être obtenu mais aussi cartographié en tout point de la diode.

4.2 Mesure de l'ionisation par impact avec le Nanoprobe

Le Nanoprobe constitué de plusieurs sondes offre plusieurs avantages pour étudier le phénomène d'ionisation par impact. Les paragraphes suivants énumèrent les particularités de cet instrument pour cette étude.

4.2.1 Injection de porteurs chauds par courant tunnel

Comme il l'est expliqué dans la référence [274] et les références associées, l'énergie de seuil des électrons chauds pour activer l'ionisation par impact correspond à la bande interdite E_g du semi-conducteur. Cependant, à cette énergie, la probabilité d'ionisation est encore trop faible en comparaison avec la probabilité d'émission de phonons. L'énergie de seuil généralement considérée est égale à $(3/2)E_g$.

Les scanners STM du Nanoprobe permettent une polarisation de la jonction tunnel jusque 10 V. Des porteurs chauds peuvent donc être injectés 10 eV au-dessus de E_f . Pour le silicium, $(3/2)E_g = 1,7$ eV, l'ionisation par impact est donc possible. De plus, la contre-réaction sur la position z de la pointe (largeur de la barrière tunnel) permet de contrôler le courant tunnel injecté, c'est à dire la quantité de porteurs chauds.

4.2.2 Une source d'électrons haute résolution

Les travaux expérimentaux référencés dans l'introduction de ce chapitre (Sec. 4.1) sont basés sur une excitation optique des porteurs dont l'extension spatiale minimale est limitée par la longueur d'onde. A l'inverse, C. Chang *et al.* [274] avaient réalisé une caractérisation électrique du phénomène, mais à partir d'électrodes macroscopiques (une structure MOS à canal p).

La précision des scanners STM offre une source localisée d'injection d'électrons chauds. Notre résolution permet donc d'activer et de caractériser l'ionisation par impact à l'échelle du nanomètre sur des surfaces et des nano-objets.

4.2.3 Principe de la mesure

4.2.3.1 Configuration des pointes

Dans le chapitre 1, les expériences citées dans les sections 1.5.7 "Déterminer l'énergie des porteurs de charge" et 1.5.8 "Mesure des chutes de potentiel à l'échelle locale" nécessitent l'utilisation simultanée de pointes en contact et de pointes en régime tunnel. Pour notre étude, nous avons besoin de 2 pointes

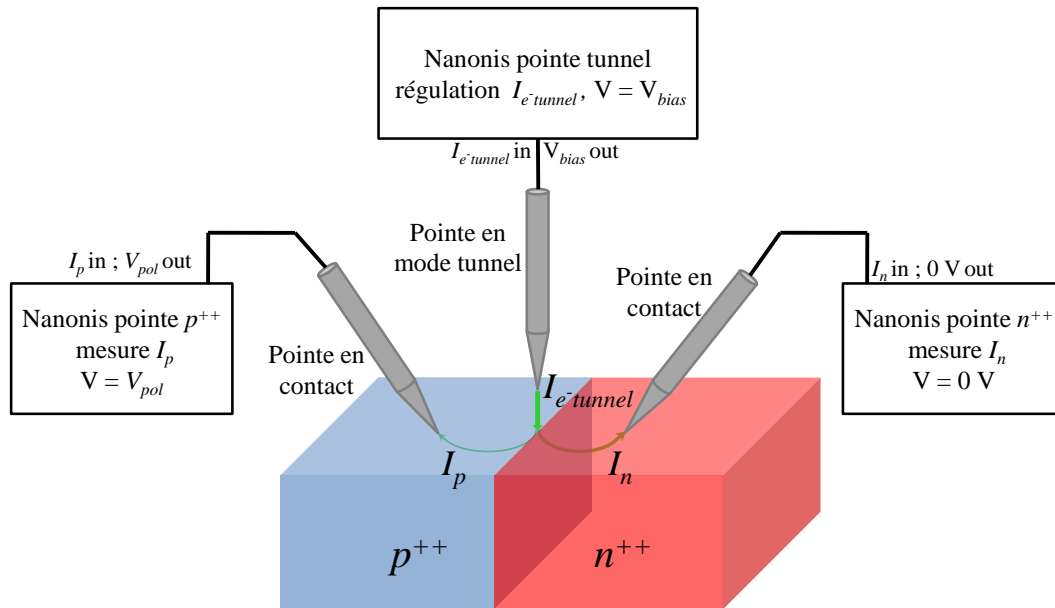


FIGURE 4.5 – Configuration des pointes nécessaire pour mesurer le phénomène d’ionisation par impact dans une jonction $p-n$. Une pointe en mode tunnel injecte des électrons chauds (ici $I_{e-tunnel}$) et deux pointes en contact récupèrent les courants I_n et I_p comprenant les porteurs majoritaires et minoritaires supplémentaires (courant d’électrons et courant de trous). La pointe connectée sur la zone n^{++} est polarisée à la masse tandis que la pointe connectée sur la zone p^{++} polarise la jonction $p-n$ à une tension V_{pol} .

en contact sur la structure étudiée qui collecteront les charges et une pointe en mode tunnel qui injecte les porteurs chauds. La figure 4.5 montre une telle configuration pour une jonction $p-n$. La polarisation V_{bias} de la pointe en mode tunnel permet de contrôler l’énergie des électrons chauds injectés dans la jonction et la contre-réaction sur $I_{e-tunnel}$ la quantité d’électrons. Les deux pointes en contact permettent de polariser la jonction et de collecter les courants I_n et I_p dans les deux zones, ces deux courants comprenant les porteurs supplémentaires générés.

4.2.3.2 Acquisition des signaux

L’électronique STM Nanonis possède 8 entrées et 8 sorties analogiques. Chaque sonde est pilotée par son propre contrôleur. Ceci offre une large flexibilité sur le routage des signaux. Les courants mesurés par les deux sondes connectées sur les zones p^{++} et n^{++} (Fig. 4.5) sont redirigés vers le contrôleur de la pointe en mode tunnel. Ce dernier permet donc d’enregistrer simultanément les courants tunnel $I_{e-tunnel}$ (porteurs chauds), I_n et I_p en fonction des paramètres de la pointe en mode tunnel (V_{bias} , position (x, y, z) , $I_{e-tunnel}$).

4.2 : Mesure de l'ionisation par impact avec le Nanoprobe

4.2.3.3 Description de la mesure

La figure 4.6 schématise les mesures réalisées dans la suite de ce chapitre. Une pointe polarisée à V_{bias} injecte par effet tunnel des électrons chauds dans la zone de charge d'espace d'une structure $p^{++}-n-n^{++}$ (courant $I_{e^{-}tunnel}$). La diode est polarisée en inverse à une tension V_{pol} par deux pointes en contact, générant un courant de polarisation I_{pol} . Celles-ci récupèrent les courants I_n et I_p sur les zones n^{++} et p^{++} respectivement. Lorsque les électrons chauds arrivent dans la jonction, ils créent des paires $e^{-} - h^{+}$ qui sont séparées par le champ électrique de la diode. Les électrons générés forment un courant $I_{e^{-}}$ et sont extraits avec les électrons du courant tunnel par le plot n^{++} . De l'autre côté, les trous générés forment un courant $I_{h^{+}}$ et sont extraits par le plot p^{++} .

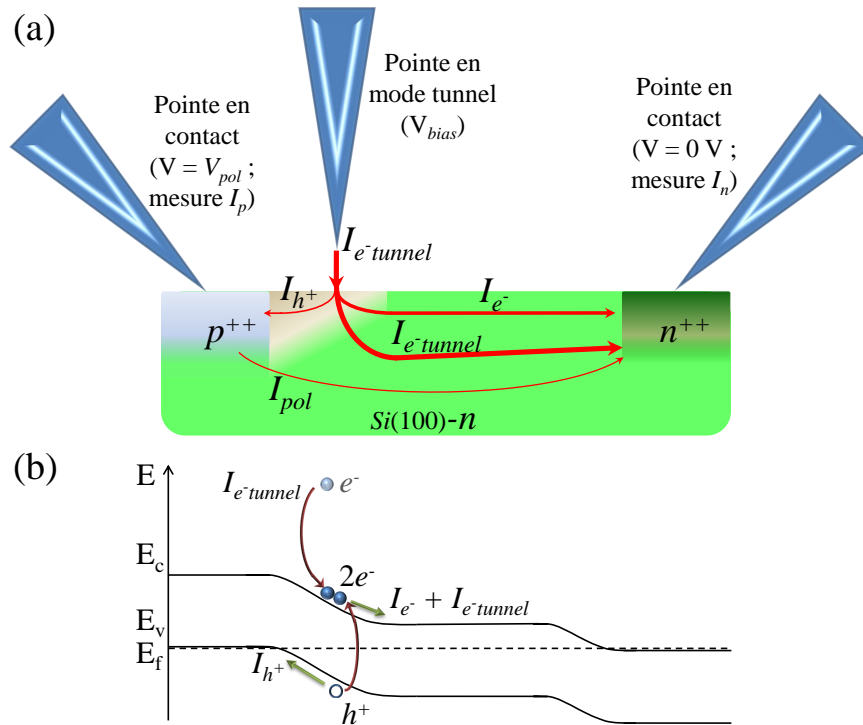


FIGURE 4.6 – (a) Configuration des pointes nécessaire pour mesurer le phénomène d'ionisation par impact dans une structure simple de type $p^{++}-n-n^{++}$. Deux pointes en contact polarisent la jonction à la tension V_{pol} donnant lieu au courant I_{pol} . Une pointe en mode tunnel injecte un courant d'électrons chauds $I_{e^{-}tunnel}$ dans la zone de charge d'espace à la tension V_{bias} . Ces porteurs injectés créent des paires $e^{-} - h^{+}$ avant d'être extraits vers la zone n^{++} de l'échantillon. Les électrons supplémentaires (porteurs majoritaires) forment le courant $I_{e^{-}}$ et sont extraits par la zone n^{++} . Les trous (porteurs minoritaires) forment le courant $I_{h^{+}}$ et sont extraits par la zone p^{++} . Les deux pointes en contact collectent les porteurs par le plot n^{++} (courant mesuré I_n) et par le plot p^{++} (courant mesuré I_p). (b) Ionisation par impact en zone de charge d'espace schématisée sur la structure de bande de la structure $p^{++}-n-n^{++}$ ($V_{pol} = 0$ V représenté). Un électron chaud relaxe et crée une paire $e^{-} - h^{+}$ qui est séparée par le champ électrique de la zone de charge d'espace. Les électrons sont collectés dans la zone n^{++} et les trous dans la zone p^{++} .

V_{bias} représente l'énergie d'injection des porteurs chauds et $I_{e^{-}tunnel}$ leur quantité. Dans la structure polarisée en inverse à (V_{pol}, I_{pol}) , la quantité d'électrons générés par ionisation par impact est donc proportionnelle au courant $I_{e^{-}}$ avec :

$$I_{e^{-}} = I_n - I_{e^{-}tunnel} - I_{pol} \quad (4.1)$$

Les trous générés sont extraits par la zone p^{++} , leur quantité est mesurée par $I_{h^{+}}$ avec :

$$I_{h^{+}} = I_p - I_{pol} \quad (4.2)$$

4.3 Un système modèle : une diode *Si*

4.3.1 Introduction

Nous avons choisi une structure de type $p^{++}-n-n^{++}$ réalisée sur un substrat de *Si*(100) très faiblement dopé ($N_D = 4.5 \times 10^{16}$ at.cm⁻³, $\rho = 0,1-0,2$ Ω .cm). La figure 4.6 montre un schéma de principe de la structure et du phénomène d'ionisation par impact à mesurer. Sur ce substrat, nous implantons des zones p^{++} et n^{++} à un niveau de dopage suffisant pour avoir un semi-conducteur dégénéré. Ceci permet d'établir des contacts ohmiques avec les pointes STM sur des zones à caractère métallique pour collecter efficacement les porteurs. La zone p^{++} provoque aussi la formation d'une jonction abrupte qui sert à séparer les porteurs de charge.

4.3.2 Propriétés de la jonction

4.3.2.1 Calcul de la largeur W de la zone de charge d'espace

La figure 4.7(a) montre le schéma d'une jonction abrupte $p^{++} - n$. A l'interface, les électrons de la zone n (dopage N_D) vont diffuser vers la zone p^{++} (dopage $N_A \gg N_D$) et les trous de cette dernière vont diffuser vers la zone n . Ceci crée une zone déplétée, de manière générale appelée zone de charge d'espace, de largeur W , s'étendant sur la longueur x_n en zone n et x_p en zone p^{++} .

La présence des impuretés de dopage dans cette zone crée un champ électrique interne \vec{E} et une chute de potentiel V_{bi} (à $V_{pol} = 0$ V) entre les deux zones (Fig. 4.7(b)). Dans la zone de charge d'espace, les densités de charges ρ_p et ρ_n des régions p^{++} et n respectivement sont données par :

4.3 : Un système modèle : une diode Si

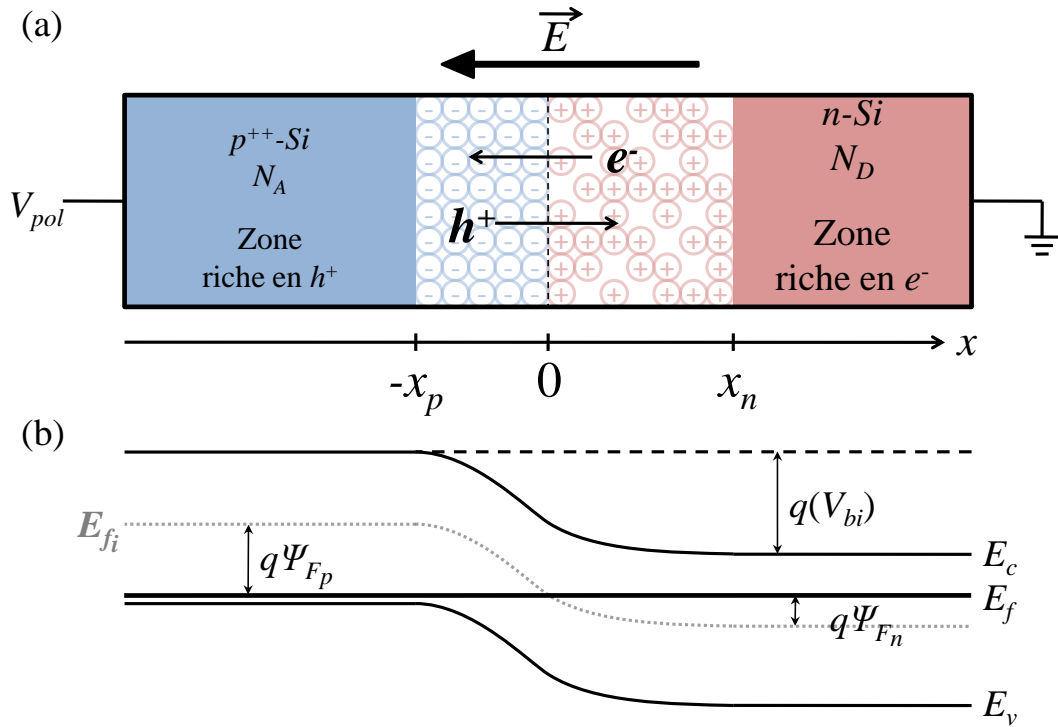


FIGURE 4.7 – (a) Représentation schématique d'une structure $p^{++} - n$ avec la diffusion des porteurs majoritaires à l'interface créant la zone déplétée et un champ électrique interne \vec{E} . (b) Diagramme de bande de la jonction à $V_{pol} = 0$ V.

$$\begin{aligned}\rho_p &= -qN_A \\ \rho_n &= qN_D\end{aligned}\quad (4.3)$$

avec q la charge élémentaire. D'après la loi de la conservation de la charge, nous avons :

$$N_A \cdot x_p = N_D \cdot x_n \quad (4.4)$$

L'équation (4.4) nous permet de déterminer les valeurs de x_n et de x_p en fonction de N_A et N_D et de la largeur totale W de la zone de charge d'espace :

$$\begin{aligned}x_p &= W \frac{N_D}{N_D + N_A} \\ x_n &= W \frac{N_A}{N_D + N_A}\end{aligned}\quad (4.5)$$

La norme E du champs électrique interne est donnée par l'équation de Poisson (1D) :

$$\frac{dE}{dx} = -\Delta V = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si}} \quad (4.6)$$

avec ε_0 la permittivité du vide et ε_{Si} la constante diélectrique du Si ($\approx 11,8$). E est nul en dehors de la zone de charge d'espace car $\rho = 0$. A l'intérieur, il est maximal à l'interface ($x = 0$) et prend la valeur :

$$E_{max} = -\frac{qN_A x_p}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si}} = -\frac{qN_D x_n}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si}} \quad (4.7)$$

Avec l'équation $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$, on détermine la hauteur de la barrière de potentiel V_{bi} entre les zones p^{++} et n :

$$V_{bi} = -\frac{E_{max}W}{2} \quad (4.8)$$

Par les équations (4.5), (4.7) et (4.8) on obtient :

$$V_{bi} = \frac{qN_D x_n}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si}} W \frac{N_A}{N_D + N_A} \frac{W}{2} = \frac{q}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{Si}} \frac{N_D N_A}{N_D + N_A} W^2 \quad (4.9)$$

Cette dernière équation (Eq. (4.9)) permet de déterminer la largeur de la zone de charge d'espace W par :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{Si}}{q} \frac{N_D + N_A}{N_D N_A} V_{bi}} \quad (4.10)$$

Dans notre cas, nous avons une diode de type $p^{++} - n$, avec $N_A \gg N_D$. Par simplification des équations (4.5) et (4.10) on obtient :

$$\begin{aligned} x_p &\approx 0 \\ x_n &\approx W \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{Si}}{qN_D} V_{bi}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

4.3.2.2 Calcul de la hauteur de la barrière de potentiel V_{bi}

L'équation (4.11) permet de déterminer la largeur de la zone de charge d'espace en fonction de la hauteur de la barrière de potentiel V_{bi} . Cette dernière quantité provient du décalage du niveau de Fermi E_f par rapport au niveau de Fermi du semi-conducteur intrinsèque E_{fi} de part et d'autre de l'interface (Fig. 4.7(b)). Avec les concentrations de dopants N_D et N_A , on détermine le décalage ψ_{F_n} dans la zone n ($-q\psi_{F_n} = E_f - E_{fi} > 0$) et le décalage ψ_{F_p} dans la zone p^{++} ($-q\psi_{F_p} = E_f - E_{fi} < 0$) par les relations :

$$\begin{aligned}\psi_{F_n} &= -\frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{n_i} \\ \psi_{F_p} &= \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A}{n_i}\end{aligned}\quad (4.12)$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température, q la charge élémentaire et n_i la concentration intrinsèque de porteurs du silicium ($n_i = 1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). La hauteur de barrière V_{bi} est donc donnée par :

$$V_{bi} = \psi_{F_p} + |\psi_{F_n}| = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (4.13)$$

En prenant comme concentrations de dopants $N_A = 5 \times 10^{20} \text{ at.cm}^3$ et $N_D = 4,5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^3$, l'équation (4.13) donne une hauteur de barrière $V_{bi} = 1,0 \text{ V}$. En reprenant l'équation (4.11), on trouve une largeur de zone de charge d'espace $W \approx 170 \text{ nm}$, étendue uniquement dans la zone n (jonction abrupte).

4.3.2.3 Calcul de la densité de courant en polarisation inverse

La densité de courant totale J de la jonction est la somme de la densité de courant d'électrons J_n et de trous J_p . Ces deux densités sont la somme de deux composantes, un courant de conduction J_{cond} des porteurs majoritaires et de diffusion J_{diff} (donné par la première loi de Fick) des porteurs minoritaires :

$$\begin{aligned}J_n &= J_{cond_n} + J_{diff_n} = q \cdot \mu_n \cdot n \cdot E + q D_n \frac{\partial n}{\partial x} \\ J_p &= J_{cond_p} + J_{diff_p} = q \cdot \mu_p \cdot p \cdot E - q D_p \frac{\partial p}{\partial x}\end{aligned}\quad (4.14)$$

avec μ_n et μ_p les mobilités des électrons et des trous respectivement, n et p leurs concentrations et D_n et D_p leurs coefficients de diffusion. Dans le cas d'une polarisation inverse ($V_{pol} < 0$) en régime de faible injection (faible polarisation), on perd l'équilibre thermodynamique de la jonction mais la concentration des porteurs majoritaires (les électrons dans la zone n , les trous dans la zone p^{++}) reste inchangée en dehors de la zone de charge d'espace. De ce fait, la densité de courant de conduction J_{cond} est nulle, et $J = J_{diff}$ (courant de porteurs minoritaires seuls).

La polarisation inverse de la diode va élargir la zone de charge d'espace et ainsi y augmenter le champ électrique interne. En considérant que $W = x_n$ et en remplaçant V_{bi} par $V_{bi} - V_{pol}$ dans les équations (4.7) et (4.11) on obtient :

$$\begin{aligned}
 W &= \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}}{qN_D}(V_{bi} - V_{pol})} \\
 E_{max} &= -\frac{qN_D W}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} = -\sqrt{\frac{2qN_D}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}}(V_{bi} - V_{pol})}
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Cela a pour effet de modifier la concentration en porteurs minoritaires de part et d'autre de la zone de charge d'espace sur la longueur de diffusion $L_n = \sqrt{D_n\tau_n}$ pour les électrons dans la zone p^{++} et $L_p = \sqrt{D_p\tau_p}$ pour les trous dans la zone n . τ_n et τ_p sont les temps de vie des électrons dans le $p^{++} - Si$ et des trous dans le $n - Si$ respectivement. Quant aux coefficients de diffusion, ils sont donnés par la relation d'Einstein :

$$\begin{aligned}
 D_n &= \mu_n \frac{kT}{q} \\
 D_p &= \mu_p \frac{kT}{q}
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

Après calculs des concentrations de porteurs minoritaires basés sur la seconde loi de Fick et leurs taux de génération et de recombinaison, on trouve J d'après l'équation (4.14) :

$$J = J_{diff_n}(-x_p) + J_{diff_p}(x_n) = -qn_i^2 \left[\frac{D_n}{L_n N_A} + \frac{D_p}{L_p N_D} \right] \tag{4.17}$$

En considérant dans notre cas une diode de type $p^{++} - n$ avec $N_A \gg N_D$, l'équation (4.17) devient :

$$J = J_{diff_p}(x_n) = -qn_i^2 \frac{D_p}{L_p N_D} \tag{4.18}$$

L'ionisation par impact va créer des paires $e^- - h^+$ dans la zone de charge d'espace située dans le $n - Si$. Elle induira donc un excédent de trous (porteurs minoritaires) $p'(x, t)$ qui, par loi de conservation de la charge, sera égal à l'excès d'électrons (porteurs majoritaires). Le but de la jonction $p-n$ est de séparer ces porteurs, processus en compétition avec les phénomènes de recombinaison.

4.3.3 Fabrication des échantillons

La fabrication des échantillons a été réalisée avec les moyens de la centrale de technologie de l'IEMN. D'après les calculs précédents, nous avons

choisi d'implanter dans un substrat $Si(100)$ très faiblement dopé (4.5×10^{16} at.cm $^{-3}$) des plots p^{++} et n^{++} avec une concentration de dopants de 5×10^{20} at.cm $^{-3}$. Une telle concentration permet d'avoir une jonction $p^{++} - n$ abrupte et des plots à caractère métallique pour collecter efficacement les porteurs.

4.3.3.1 Gravure des marqueurs

La première étape de la fabrication est la réalisation de marqueurs sur le substrat pour localiser les jonctions $p^{++}-n-n^{++}$ à la caméra et au MEB. 2 μm de résine sensible aux électrons sont déposés (COPO 13 %) sur le substrat Si . Après recuit sur une plaque chauffante à 180 °C, (60 secondes en proximité, puis 10 minutes en contact), les motifs des marqueurs sont réalisés sur cette résine par lithographie électronique ($I = 40$ nA, résolution = 25 nm, dose = 370 $\mu\text{C.cm}^{-2}$). Après développement dans un mélange MIBK²/isopropanol (1 : 2) pendant 60 secondes, l'échantillon est gravé par plasma SF_6/N_2 (rapport : 10/10, puissance : 75 W, champ magnétique : 10 mT, durée : 5 min 30 s). La résine est retirée à l'acétone et les motifs obtenus ont une profondeur de 500 nm.

La figure 4.8(a) montre le layout utilisé pour la gravure des marqueurs. Il mesure 11 mm de long pour 3 mm de large, dimensions compatibles avec les portes-échantillons chauffant du Nanoprobe fournis par Omicron. Chaque échantillon contient 72 motifs iM_j , comme celui encadré en rouge (vue agrandie sur la figure 4.8(b)) avec i numéroté de 1 à 6 (lignes) et j de a à l (colonnes). Au centre de la vue agrandie (Fig. 4.8(b)), on voit que chaque motif comporte 5 structures.

Le Nanoprobe est un STM avec un pouvoir de résolution inférieur au nanomètre. Néanmoins, pour faciliter le positionnement des pointes sur les structures $p^{++}-n-n^{++}$, nous avons décidé d'augmenter notre marge de manœuvre en fabriquant des structures avec des tailles variées pour les zones

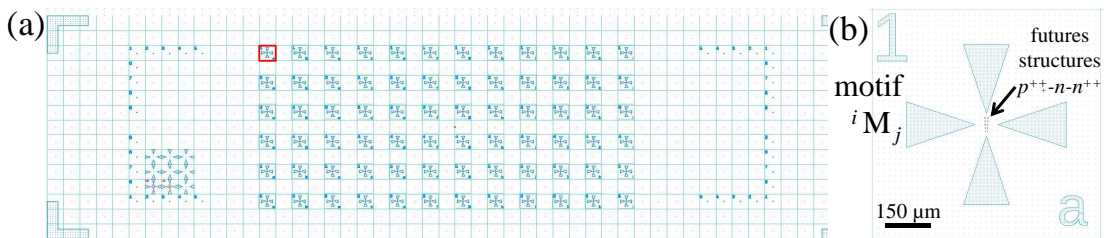


FIGURE 4.8 – (a) Layout donnant la position et les motifs des marqueurs pour la gravure. L'échantillon a une dimension de 3 mm par 11 mm. (b) Zoom sur le motif iM_j encadré en rouge de (a). Au centre sont symbolisés les futurs plots p^{++} et n^{++} .

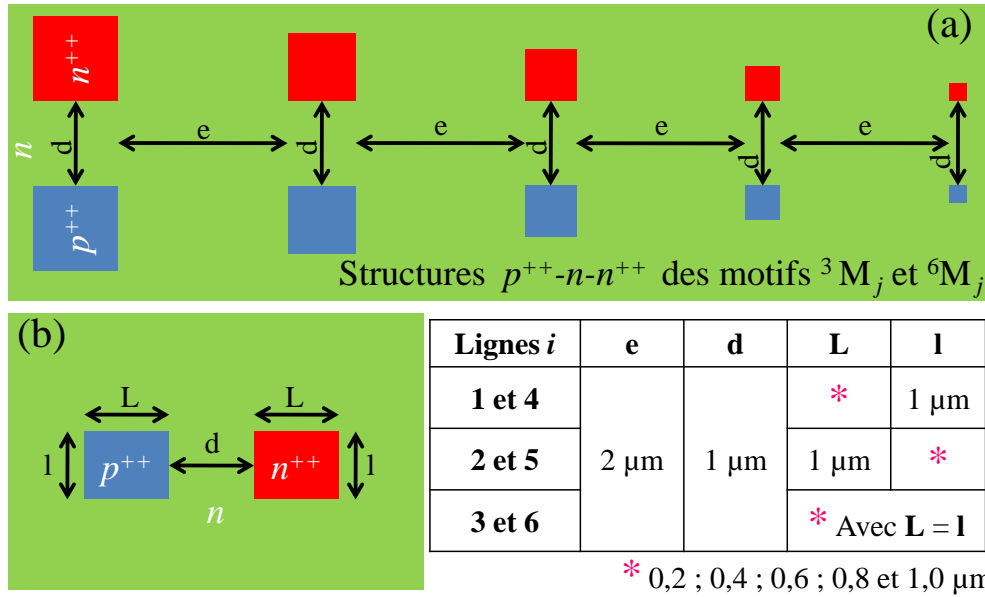


FIGURE 4.9 – (a) Représentation schématique à l'échelle des 5 structures p^{++} - n - n^{++} des motifs 3M_j et 6M_j . (b) Dimensions des 5 structures p^{++} - n - n^{++} réalisées sur chaque motif iM_j , avec i le numéro de ligne (de 1 à 6) et j le numéro de la colonne (de a à l). Pour une ligne i , tous les motifs iM_j sont identiques quel que soit j .

p^{++} et n^{++} . La figure 4.9 donne les dimensions des futures structures p^{++} - n - n^{++} . (a) est un schéma des structures implantées dans les motifs 3M_j et 6M_j (une rotation de 90° dans le sens anti-horaire à été effectuée en comparaison avec le motif 1M_a de la figure 4.8(b)). On y voit les 5 structures aux dimensions différentes. La séparation d entre les plots p^{++} et n^{++} est de 1 μm et l'espacement e entre 2 structures est de 2 μm . Ces deux valeurs sont valables pour tous les motifs iM_j . La figure 4.9(b) et le tableau correspondant donnent les dimensions L et l des plots p^{++} et n^{++} pour tous les motifs iM_j , avec les valeurs de i indiquées. Sur le schéma (a) représentant les motifs 3M_j et 6M_j , on a $L = 1$.

4.3.3.2 Implantations des zones p^{++} et n^{++} .

Les étapes suivantes concernent l'implantation ionique des dopants pour former les plots p^{++} puis n^{++} sur le substrat, entre les marqueurs.

Implantation de bore (plots p^{++}) Pour créer le masque servant à l'implantation de bore, on dépose 560 nm de résine sensible aux électrons (PMMA³ 5%). Après recuit sur une plaque chauffante à 180 °C, (60 secondes en proxi-

3. polyméthacrylate de méthyle

mité, puis 10 minutes en contact), les motifs sur la résine sont réalisés par lithographie électronique ($I = 2 \text{ nA}$, résolution = 10 nm, dose = $370 \mu\text{C.cm}^{-2}$). Après développement dans un mélange MIBK/isopropanol (1 : 2) pendant 1 minute et 30 secondes, on réalise l'implantation de bore.

La dose utilisée pour l'implantation est $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ à une énergie de 30 keV, avec un tilt de -7° . Une étape de recuit est normalement nécessaire après l'implantation pour activer les dopants et leur diffusion. Elle n'est pas réalisée ici, les raisons sont données dans la section suivante (Sec. 4.3.4).

La résine est ensuite retirée au SVC-14⁴ à 70°C (30 minutes), suivi d'un plasma oxygène micro-ondes à 1000 W (utilisation d'un PVA Tepla 300, 30 minutes).

Implantation d'arsenic (plots n^{++}) Pour créer le masque servant à l'implantation d'arsenic, la préparation est identique à l'étape d'implantation de bore (c.f. paragraphe précédent). La dose utilisée est identique, soit $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. L'énergie d'implantation est cette fois de 140 keV, avec un tilt de $+7^\circ$. Le tilt utilisé dépend du réseau cristallin implanté et non de la nature des dopants. L'énergie d'implantation utilisée détermine la profondeur de pénétration des dopants à l'intérieur du substrat. Le bore et l'arsenic ont une masse atomique de 10,8 amu et 74,9 amu respectivement. L'implantation à une profondeur équivalente de ces deux types de dopant nécessite donc une énergie plus importante pour l'arsenic. Tout comme pour le bore, aucun recuit n'est effectué après l'implantation d'arsenic.

La figure 4.10 montre le profil du dopage en profondeur de l'arsenic (en rouge) et du bore (en noir) avec les paramètres donnés précédemment.

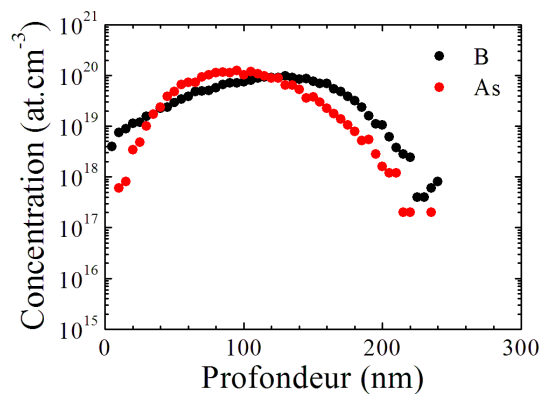


FIGURE 4.10 – Concentration d'impuretés de dopage en fonction de la profondeur du substrat. Pour le bore (noir) l'énergie d'implantation est de 30 keV avec un tilt de -7° , contre 140 keV pour l'arsenic (rouge) avec un tilt de $+7^\circ$. Pour les deux matériaux, la dose utilisée est de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

4. solvant organique qui est utilisé pour enlever la résine optique

Chapitre 4 : Ionisation par impact par 4T-STM

Le retrait de la résine est effectué en plusieurs étapes ; un plasma micro-ondes à 1000 W (30 minutes), SVC-14 à 70°C (1 heure), plasma O_2 (débit= 30 sccm, puissance = 150 W, champ magnétique = 100 mT, durée = 10 minutes) et Piranha⁵ (10 minutes) puis HF 50 % (5 minutes).

4.3.3.3 Résultat

La figure 4.11 montre le résultat obtenu après ces étapes. Un exemple de motif iM_j est donné sur l'image MEB (a). Ils servent à localiser facilement les diodes et ceux-ci sont assez grands pour approcher une pointe STM sans l'aide du MEB, avec une caméra CCD. L'image MEB (b) montre les 5 structures $p^{++}-n-n^{++}$ du motif 1M_a de (a). Les zones p^{++} apparaissent plus claires à gauche et les zones n^{++} plus foncées à droite. Cette différence de contraste est due aux différences de potentiel de surface auxquelles sont sensibles les électrons secondaires détectés au MEB [275]. L'image AFM (c) présente 3 structures d'un motif 2M_j . Autour des plots n^{++} , un contour d'environ 15 à 20 nm de hauteur est observé sur le profil mesuré par AFM (Fig. 4.11(d)). Il semblerait que suite à la seconde implantation la résine soit fortement modifiée à cet endroit. Malgré tous nos efforts, le résidu reste impossible à enlever.

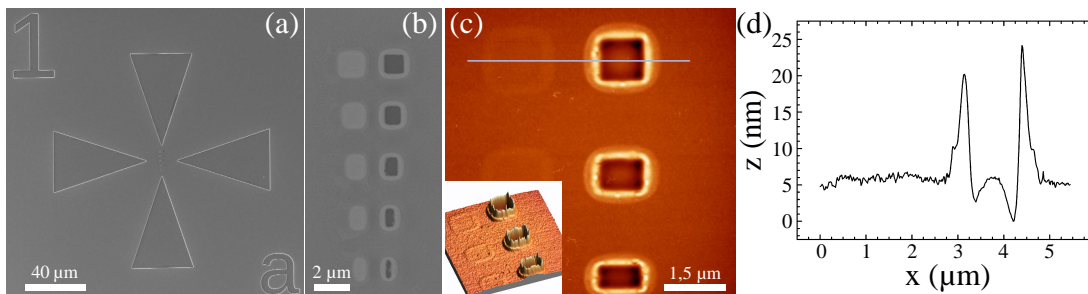


FIGURE 4.11 – (a) Image MEB d'un motif 1M_a après les étapes d'implantation ionique et de retrait des résines. (b) Zoom sur les structures du motif. On aperçoit un contour de résine autour des plots n^{++} qui n'est pas parti après les étapes de retrait citées dans le texte principal. (c) Image AFM (mode tapping) de structures $p^{++}-n-n^{++}$. En encart, une représentation 3D. La ligne en haut de l'image correspond au profil tracé en (d).

4.3.4 Préparation de la surface des échantillons

Lors des premières étapes de la fabrication des échantillons, nous avons décidé de ne pas activer les dopants par recuit thermique. En effet l'utilisation du STM requiert un état de surface très propre. La préparation finale des

5. $H_2O_2 : H_2SO_4$ (2 : 1)

échantillons est donc un point essentiel dans la concrétisation des expériences. Sous UHV, les échantillons de silicium préparés à l'IEMN sont en général chauffés par effet Joule jusque 900°C pour désorber l'oxyde sous contrôle direct de la pression dans l'enceinte UHV. Lorsque celle-ci est de l'ordre de 10^{-9} mbar, on effectue des flashes (5 d'une seconde) à 1200°C pour désorber le carbone plus difficile à enlever car cet atome est tétravalent comme le silicium. La durée du chauffage à 900°C nécessaire est généralement de plusieurs heures, ce qui est incompatible avec les échantillons préparés par implantation. En effet le chauffage permet l'activation thermique des dopants mais provoque également leur diffusion. Une préparation classique du *Si* pour des études STM dégradent donc les structures $p^{++}-n-n^{++}$ et les rend inutilisables.

Comme montré par M. Nishizawa *et al.* [276], une attaque chimique au fluorure d'ammonium⁶ retire l'oxyde de silicium et passive la surface avec des liaisons *Si-H*. Un tel traitement préalable de la surface contribue à une diminution du temps de chauffage qui devient compatible avec les temps de recuit ordinaires. Nous avons donc opté pour ce type de procédure.

4.3.4.1 Préparation chimique *ex situ*

Avant introduction sous UHV, les échantillons sont tout d'abord rayés en face arrière pour faciliter l'extraction des bulles d'oxygène issues des réactions chimiques. Ils sont ensuite nettoyés puis passivés. Pour la première étape, 3 bains successifs sont réalisés, selon la table 4.1 (avec rinçage à l'eau distillée après chaque bain).

Bain	solution	temps
1	acétone en ébullition (50 °C)	20 min
2	Isopropanol en ébullition (70 °C)	5 min
3	H_2O en ébullition (100 °C)	5 min

TABLE 4.1 – Bains de nettoyage avant la passivation au NH_4F .

Un décapage au Piranha⁷ est ensuite réalisé. Pendant ce temps là, la solution de NH_4F , qui servira à la passivation, est saturée en azote. Pour cela, on fait buller de l'azote pendant au moins 45 minutes dans le NH_4F . Les traitements chimiques successifs sont décrits dans la table 4.2.

Des mesures par spectroscopie Auger ont été réalisées sur un échantillon préparé par la procédure décrite précédemment et sur un échantillon témoin, qui a subi pour seule préparation un bain aux ultrasons d'acétone (40 min)

6. NH_4F

7. $H_2O_2 : H_2SO_4$ (2 : 1)

Bain	solution	temps
1	Piranha en ébullition (150 °C)	20 min
2	H_2O en ébullition (100 °C)	5 min
rinçage abondant à H_2O distillée		
séchage à l'azote		
3	NH_4F saturé (T° ambiante)	10 min
rinçage rapide à H_2O distillée		
séchage à l'azote		

TABLE 4.2 – Passivation au NH_4F .

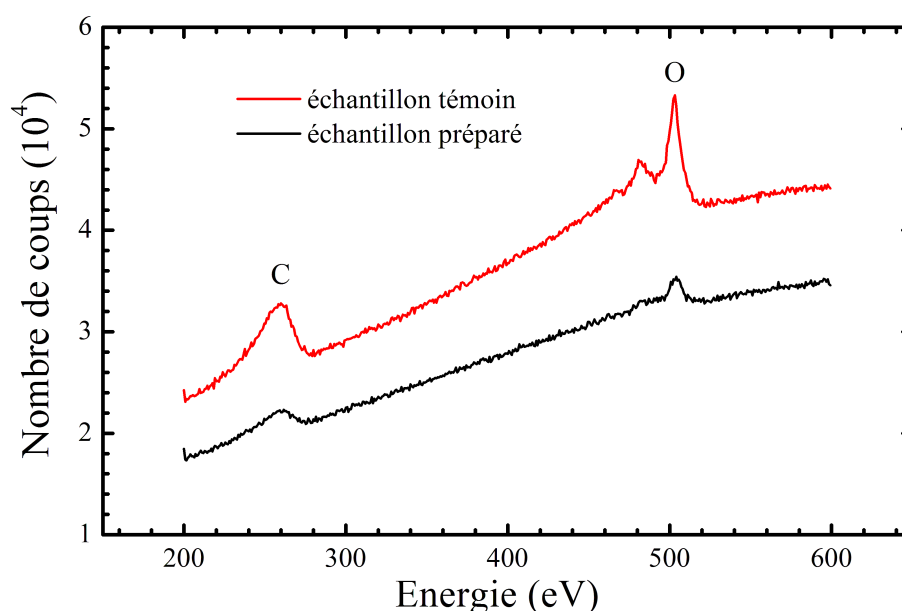


FIGURE 4.12 – Spectroscopie Auger réalisée sur un échantillon témoin (courbe rouge) et sur un échantillon préparé selon la procédure décrite dans le texte principale (courbe noire).

puis d'isopropanol (12 min) suivi d'un rinçage à l'eau distillée et séché à l'azote. Le graphique de la figure 4.12 montre qu'une importante quantité de carbone et d'oxygène sont présentes sur l'échantillon témoin (pics à 260 eV et 500 eV respectivement, courbe rouge), alors que la mesure réalisée sur l'échantillon préparé révèle une diminution significative de la présence de ces deux espèces chimiques (courbe noire). Sur ce dernier échantillon, un spectre réalisé de 20 eV à 200 eV a également montré la présence de $Si-H$, la mesure n'a malheureusement pas été enregistrée.

4.3.4.2 Préparation sous UHV

L'échantillon est ensuite directement inséré sous UHV pour être préparé par chauffage par effet Joule (méthode de chauffage par courant direct⁸). 850 °C pendant 30 minutes suffisent à désorber l'hydrogène et le peu d'oxyde reformé à la surface et à activer les dopants tout en limitant leur diffusion. La procédure de chauffage est la suivante :

- Montée lente de la température jusque 500 °C. La pression doit redescendre sous les 10^{-9} mbar pour avoir la surface la plus propre possible avant d'atteindre 850 °C.
- Montée rapide de la température jusque 850 °C. Stabilisation à cette température pendant 30 minutes.
- Descente lente de la température (10 °C.min^{-1}) jusqu'à 800 °C.
- Descente lente de la température (50 °C.min^{-1}) jusqu'à 600 °C. Ces deux étapes de descente lente de la température font partie de la procédure standard à l'IEMN pour obtenir la reconstruction atomique $p(2 \times 1)$ de la surface *Si*(100).
- Descente rapide de la température jusqu'à la température ambiante.

4.3.4.3 Simulation du dopage

En prenant les paramètres de l'implantation ionique, la géométrie des échantillons et les paramètres de la procédure de chauffage du paragraphe précédent, nous avons simulé par la méthode des éléments finis le dopage des structures p^{++} - n - n^{++} . La figure 4.13 montre le résultat obtenu avec le logiciel Dessis de la société Synopsys. Sur le gradient de l'échelle de couleur, les valeurs négatives en bleu correspondent à un dopage p , alors que les valeurs positives en rouge correspondent à un dopage n . La zone bleue à gauche correspond au plot p^{++} avec une implantation de bore pour $0 \mu\text{m} < X < 0,4 \mu\text{m}$. L'implantation d'arsenic pour le plot n^{++} à gauche en rouge est paramétrée pour $1,4 \mu\text{m} < X < 1,8 \mu\text{m}$.

Trente minutes est une durée de chauffage très élevée pour activer des dopants. On voit sur cette figure que le bore semble diffuser plus que l'arsenic, ce qui peut être expliqué par sa masse atomique plus faible. Néanmoins, on arrive à avoir un dopage maximal à $0,1 \mu\text{m}$ de profondeur sous la surface et proche de notre modèle. On trouve $N_A \approx 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ pour le bore du plot p^{++} , avec une légère diminution vers la surface, et $N_D \approx 5 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ pour l'arsenic du plot n^{++} .

8. L'échantillon est très résistif, un amorçage par chauffage radiatif peut être nécessaire pour lui appliquer un courant.

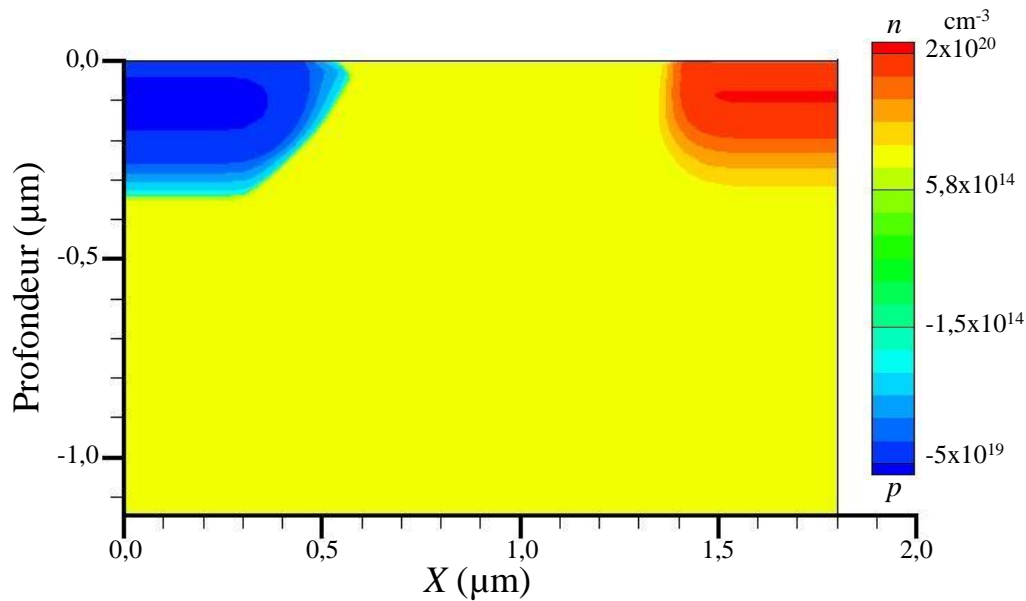


FIGURE 4.13 – Simulation du dopage d’une structure p^{++} - n - n^{++} par la méthode des éléments finis avec le logiciel Dessis de la société Synopsys après l’implantation ionique et la procédure de chauffage décrites dans le texte principal. Les valeurs négatives (en bleu) représentent le dopage p (concentration N_A) et les valeurs positives (en rouge) le dopage n (concentration N_D). Les paramètres d’implantation sont ceux donnés dans le texte principal. Pour le plot p^{++} : $0 \mu\text{m} < X < 0,4 \mu\text{m}$; pour le plot n^{++} : $1,4 \mu\text{m} < X < 1,8 \mu\text{m}$.

4.3.4.4 Analyse de la surface

Des mesures au LEED (Fig. 4.14) montrent que la surface $Si(100)$ récupère une reconstruction (2×1), en accord avec des mesures STM de la littérature [244]. Le motif sur la photographie de la figure 4.14 est quelque peu flou, signe que certaines parties de la surface restent certainement désordonnées. Ceci est attribué au temps court et à la température faible de chauffage en comparaison avec une préparation classique pour imager la surface $Si(100)$ à la résolution atomique par STM.

L’échantillon est observé avec le MEB du Nanoprobe (Fig. 4.15). Bien que le LEED (Fig. 4.14) montre la présence de la reconstruction (2×1) en surface, ces images MEB révèlent un aspect granuleux, avec d’importants défauts (Fig. 4.15(c)). Les contours autour des plots n^{++} visibles sur les images (b) et (c) de la figure 4.11 sont toujours présents avec le même aspect. La résine PMMA a fortement été modifiée par l’implantation ionique et les nettoyages au Piranha en ébullition ne sont pas suffisants.

4.3 : Un système modèle : une diode *Si*

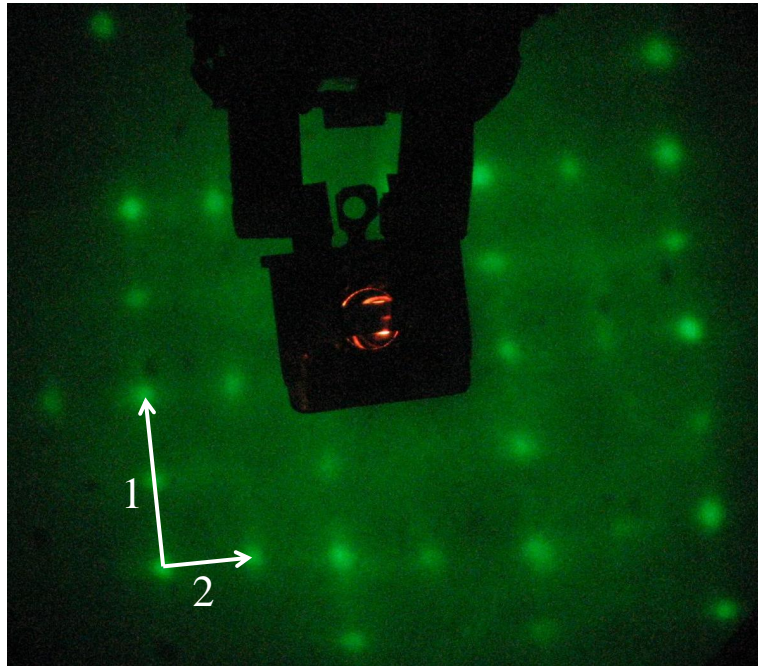


FIGURE 4.14 – Mesure au LEED d'un échantillon de structures $p^{++}-n-n^{++}$ ayant subi la préparation chimique et UHV décrite dans le texte principal. Le motif observé montre la présence d'une reconstruction de surface (2×1) sur le $Si(100)$.

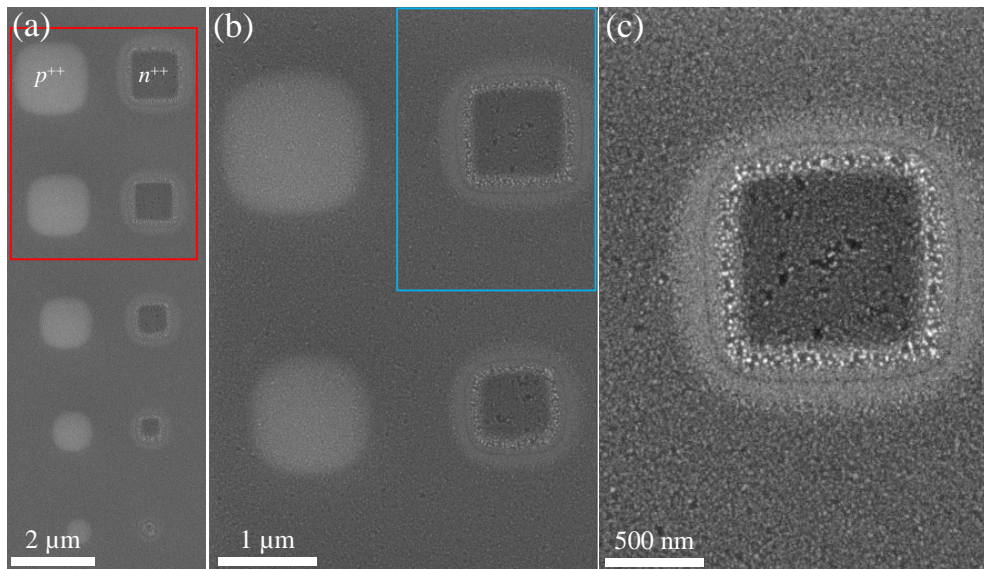


FIGURE 4.15 – (a) Image MEB des structures $p^{++}-n-n^{++}$ après les étapes de préparation chimique et UHV décrites dans le texte principal. (b) Zoom sur la zone encadrée en rouge de (a). (c) Zoom sur la zone encadrée en bleu de (b) avec différents réglages des contrastes.

4.3.5 Caractéristique $I(V)$ des diodes

La figure 4.16 montre une image MEB d'une structure $p^{++}-n-n^{++}$ sur laquelle sont connectées la pointe 4 (p^{++}) et la pointe 2 (n^{++}). La caractéristique $I(V)$ correspondante est réalisée avec l'échantillon flottant et le plot n^{++} (pointe 2) à la masse. La rampe de tension est appliquée sur le plot p^{++} (pointe 4). La courbe montre bien un comportement redresseur caractéristique des diodes $p-n$.

Toutes les diodes testées ne montrent pas un comportement redresseur aussi marqué. Les caractéristiques $I(V)$ de deux autres diodes sont données dans la suite de ce chapitre sur les figures 4.17 et 4.25. Elles montrent une pente moins abrupte à polarisation inverse de la jonction. Ceci est attribué à l'étape de chauffage de l'échantillon en UHV (Sec. 4.3.4.2). Lorsque celui-ci est chauffé par effet Joule par application d'un courant direct, la couleur de l'échantillon (orange) n'est pas uniforme sur toute la surface. Il y a un gradient de température, avec le point de masse comme "point froid", la température de 850 °C étant mesurée au pyromètre au centre de l'échantillon. La diffusion des dopants n'est donc pas identique pour toutes les diodes, il en est donc de même pour leur caractéristique.

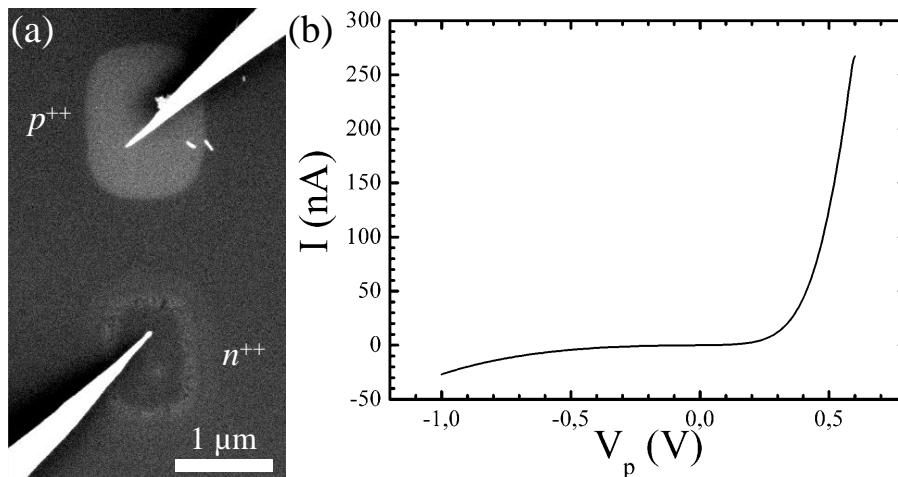


FIGURE 4.16 – (a) Image MEB d'une structure $p^{++}-n-n^{++}$. Les pointes 2 et 4 sont respectivement connectées sur le plot n^{++} et p^{++} . Pour cette image, l'échantillon est flottant, le plot p^{++} est polarisé à -0,75 V et le plot n^{++} est polarisé à +0,75 V. Une telle polarisation augmente le contraste entre les différentes zones. (b) Caractéristique $I(V)$ de la diode. La rampe est effectuée sur le plot p^{++} , le plot n^{++} étant connecté à la masse.

4.4 Résultats expérimentaux

4.4.1 Génération de paires $e^- - h^+$ multiples sur une diode $p^{++} - n$

Sur l'image MEB de la figure 4.17(a), deux pointes sont connectées sur les zones n^{++} et p^{++} . L'échantillon est flottant, la pointe sur la zone n^{++} est polarisée à la masse et mesure le courant I_n . La pointe sur la zone p^{++} se trouve polarisée en inverse à une tension V_{pol} (courant I_{pol}) et mesure le courant I_p . La caractéristique de la diode est tracée sur la figure 4.17(b). Une troisième pointe (absente sur l'image⁹) injecte des électrons chauds par effet tunnel à une tension V_{bias} et courant tunnel $I_{e-tunnel}$ dans la zone de charge d'espace (Fig. 4.17(a)). Cette zone est déterminée au MEB à partir du calcul de la zone de charge d'espace décrit dans la section 4.3.2.1.

En STM, les mesures $Z(V)$ permettent de déterminer la hauteur de la barrière tunnel (c.f. Chapitre 1, section 1.4.1.1, page 31). Elle sont réalisées en effectuant une rampe de tension sur la polarisation de la jonction tunnel (sur la pointe en régime tunnel) tout en gardant la boucle de contre-réaction active. La distance pointe-surface varie par déplacement en Z de la pointe afin d'avoir $I_{e-tunnel}$ constant. Dans le cadre de cette expérience, cette mesure est utilisée afin d'injecter dans la zone de charge d'espace de la jonction $p^{++} - n$ une quantité constante d'électrons par effet tunnel ($I_{e-tunnel}$ constant) tout en contrôlant leur énergie par la polarisation V_{bias} (différence d'énergie entre les niveaux de Fermi de la pointe et de l'échantillon).

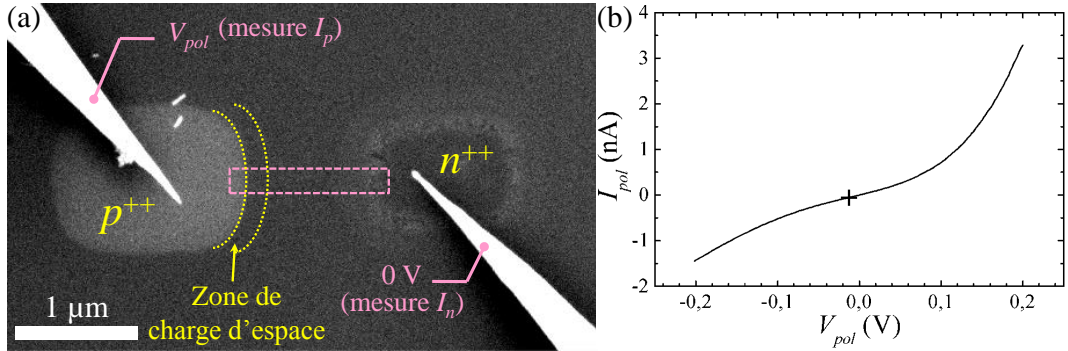


FIGURE 4.17 – (a) Image MEB d'une structure $p^{++} - n - n^{++}$ contactée par deux pointes du Nanoprobe. La pointe connectée sur la zone n^{++} est polarisée à la masse et mesure le courant I_n . La pointe en contact sur la zone p^{++} est polarisée à la tension V_{pol} et mesure le courant I_p . Pour l'ionisation par impact, les électrons chauds sont injectés dans la zone de charge d'espace marquée en jaune. L'encadré rose est à l'échelle de la zone étudiée sur la figure 4.21. (b) Caractéristique $I_{pol}(V_{pol})$ de la diode.

9. Trois pointes positionnées ainsi sur ces structures créent d'importants effets d'ombre et rendent l'imagerie MEB difficile (c.f. Chapitre 2).

Chapitre 4 : Ionisation par impact par 4T-STM

La figure 4.18 montre les courants $I_{e^{-}\text{-tunnel}}$, I_p et I_n mesurés pour différentes valeurs de courants $I_{e^{-}\text{-tunnel}}$. La diode est polarisée en inverse à $V_{pol} = -15$ mV (sur la zone p^{++} et 0 V sur la zone n^{++}) avec $I_{pol} = 64$ pA (Fig. 4.17(b), croix noire).

Le courant tunnel injecté est tracé sur la figure 4.18(a). D'une courbe à l'autre, la consigne de $I_{e^{-}\text{-tunnel}}$ est augmentée par paliers de 0,1 nA en partant de 0,1 nA jusqu'à 1,5 nA. On voit sur ce graphique que la boucle de contre-réaction régule bien, le courant $I_{e^{-}\text{-tunnel}}$ est stable autour de sa consigne pendant la réalisation du spectre $Z(V)$. Pour des tensions $V_{bias} \lesssim 4$ V, le courant I_n correspond à l'opposé du courant $I_{e^{-}\text{-tunnel}}$ d'électrons tunnel injectés (Fig. 4.18(b)). Ceux-ci sont donc bien collectés dans la zone n^{++} . Lorsque $V_{bias} \gtrsim 4$ V, le courant I_n croît vers des valeurs négatives et devient supérieur en valeur absolue au courant $I_{e^{-}\text{-tunnel}}$. Ceci montre que des électrons supplémentaires sont collectés dans la zone n^{++} . Sur le plot p^{++} (Fig. 4.18(c)), le courant I_p augmente à partir de la même tension de seuil, vers des valeurs positives. Cette énergie d'injection des porteurs chauds correspond à $\sim 3,6 E_g$. Elle est supérieure au seuil théorique de $(3/2)E_g$ et est donc suffisante pour générer des paires $e^{-} - h^{+}$ par ionisation par impact. Des trous, porteurs minoritaires, sont donc bien générés dans la zone de charge d'espace côté n et collectés par la zone p^{++} .

Avec ces données, en utilisant les équations (4.1) et (4.2), on peut déduire directement le rendement quantique η par l'équation (4.19).

$$\eta = \frac{I_{e^{-}} + I_{h^{+}}}{I_{e^{-}\text{-tunnel}}} = \frac{|I_n| - I_{pol} - I_{e^{-}\text{-tunnel}} + I_p - I_{pol}}{I_{e^{-}\text{-tunnel}}} \quad (4.19)$$

Pour les valeurs tracées sur la figure 4.19 (courbes à gauche), un rendement $\eta \geq 1$ est obtenu entre 5,3 V ($I_{e^{-}\text{-tunnel}} = 1,5$ nA) et 6 V ($I_{e^{-}\text{-tunnel}} = 0,1$ nA), preuve que plus d'une paire $e^{-} - h^{+}$ est créée puis collectée par électron

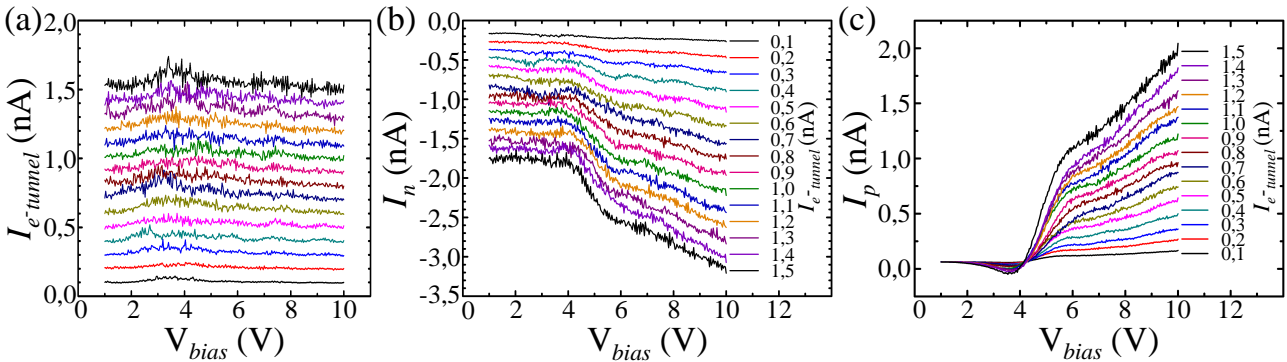


FIGURE 4.18 – Mesures $Z(V)$ réalisées dans la zone de charge d'espace délimitée en jaune sur la figure 4.17(a). (a) Courant $I_{e^{-}\text{-tunnel}}$ injecté. (b) Réponse du courant I_n . (c) Réponse du courant I_p .

4.4 : Résultats expérimentaux

chaud injecté. Ce rendement atteint même 2 lorsque $V_{bias} \approx 10$ V. On ne relève pas de différence significative entre les différentes valeurs de $I_{e-tunnel}$. Pour les faibles valeurs (0,1 nA , 0,2 nA , 0,3 nA et 0,4 nA) η est légèrement inférieur mais il sature dès $I_{e-tunnel} = 0,5$ nA. Pour les quantités injectées ici, le nombre d'électrons chauds ne semble pas influencer le rendement quantique η .

La courbe à droite de la figure 4.19 est tirée des résultats de C. Chang *et al.* [274]. L'ionisation par impact débute à une énergie plus faible dans leur expérience, légèrement en dessous de 2 eV ($\sim 1,8 E_g$). Après que le phénomène ait été enclenché, la variation du rendement quantique mesurée lors de nos expériences est similaire à leur mesure. Nous pensons que ce fort élargissement de leur courbe autour de l'énergie de seuil provient de la taille de la grille utilisée et de l'état d'interface Si/SiO_2 différent de notre cas.

Nous avons également réalisé des mesures en dehors de la zone de charge d'espace. La figure 4.20 montre des résultats acquis sur 11 points séparés d'environ 80 nm, situés entre la zone de charge d'espace et le plot n^{++} , pour un courant $I_{e-tunnel} = 1$ nA. Le point de mesure 1 (courbe noire) se trouve au bord de la zone de charge d'espace et la pointe avance ensuite progressivement jusqu'au point 11 (courbe bleue foncée), proche de la zone n^{++} . Les données révèlent que dans cette zone le rendement quantique η est beaucoup plus faible, inférieur à 1. Dans cette zone, les paires $e^- - h^+$ générées ne sont plus efficacement séparées par le champ électrique de la diode. Les porteurs de charge générés se déplacent par phénomène de diffusion et les paires $e^- - h^+$ recombinent facilement, la collection des porteurs en excès est donc moins efficace.

Concernant les résultats de cette section, j'invite vivement le lecteur à lire l'annexe C à la page 247 pour des informations complémentaires.

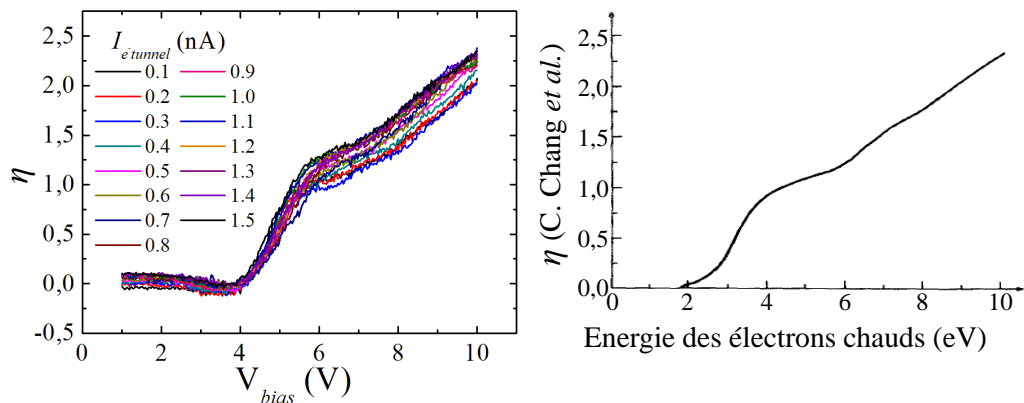


FIGURE 4.19 – A gauche : rendement quantique η (Eq. (4.19)) de la mesure représentée sur la figure 4.18. A droite : rendement quantique η de C. Chang *et al.* [274].

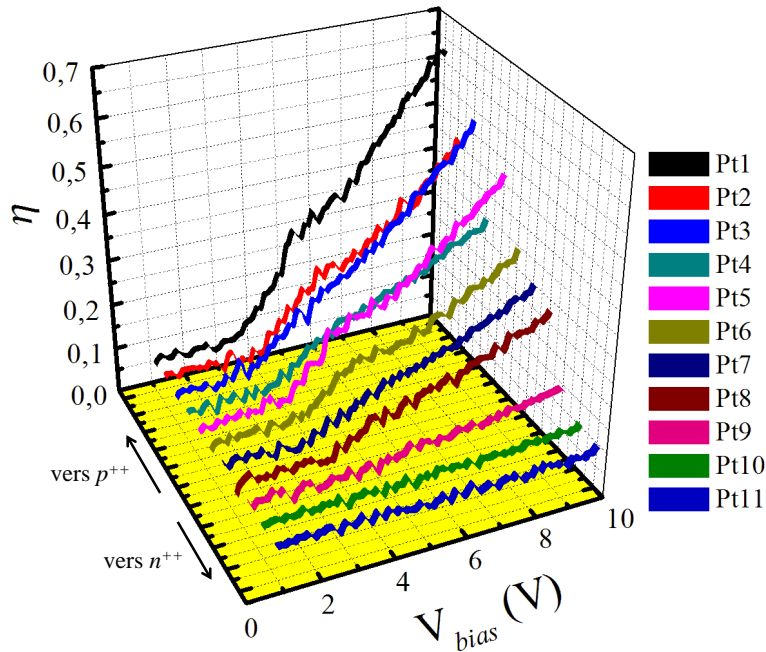


FIGURE 4.20 – Rendement quantique η mesuré sur 11 points séparés d'environ 80 nm pour $I_{e^{-}tunnel} = 1$ nA. Le point de mesure 1 (courbe noire) se trouve au bord de la zone déplétée et la pointe avance ensuite progressivement jusqu'au point 11 (courbe bleue foncée), proche de la zone n^{++} .

4.4.2 Topographie et cartographie des courants

Sur ces structures $p^{++}-n-n^{++}$, les scanners STM du Nanoprobe permettent de cartographier les courants d'électrons $I_{e^{-}}$ et de trous $I_{h^{+}}$ générés par ionisation par impact à partir du courant tunnel $I_{e^{-}tunnel}$.

Sur la structure étudiée dans la section précédente, nous avons fixé la polarisation de la diode en inverse à 15 mV (0 V sur n^{++} et -15 mV sur p^{++}) pour un courant $I_{pol} = 64$ pA. Le balayage STM est effectué avec le scanner HR à une polarisation V_{bias} de 7 V avec $I_{e^{-}tunnel} = 1$ nA. À cette polarisation, l'énergie des électrons tunnel est suffisante pour générer des courants de porteurs supplémentaires (Fig. 4.19 et Ref. [274]).

L'image (a) de la figure 4.21 montre la topographie de la surface représentée par l'encadré rose sur la figure 4.17(a), à $V_{bias} = 7$ V. Les zones dopées (p^{++} à gauche et n^{++} à droite) sont repérées lors de la préparation de la mesure en déterminant la zone à scanner par la pointe en régime tunnel avec le MEB.

L'extrémité droite de l'image topographique (Fig. 4.21(a)) montre une zone plus dégradée avec un contraste du fond plus foncé. Nous attribuons cette région à la périphérie du plot n^{++} , en accord avec l'observation au MEB de la jonction.

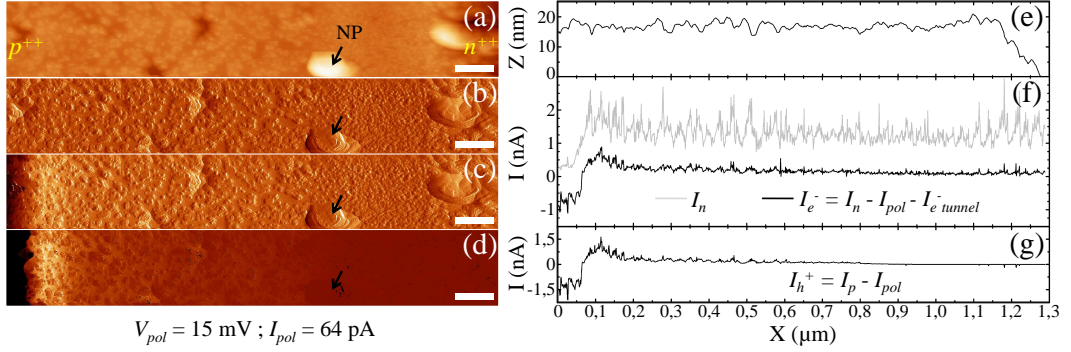


FIGURE 4.21 – Mesure d’ionisation par impact au Nanoprobe avec $V_{bias} = 7$ V et $I_{e^{-}tunnel} = 1$ nA. (a) Topographie. (b) Carte du courant $I_{e^{-}tunnel}$. (c) Carte du courant I_n . (d) Carte du courant I_p . (e) Profil Z . (f) En gris, profil de I_n et, en noir, profil $I_{e^{-}} = I_n - I_{pol} - I_{e^{-}tunnel}$. (g) Profil $I_{h^{+}} = I_p - I_{pol}$. Les profils tracés sont ceux de la première ligne (en haut de l’image). Barres d’échelle : 100 nm. Échelles de couleur : (a) 0 \rightarrow 46 nm; (b) et (c) 0 \rightarrow 3,3 nA; (d) -0,2 \rightarrow 1,5 nA.

L’image (b) correspond au courant tunnel $I_{e^{-}tunnel}$. Il garde une valeur constante par contre-réaction en Z du STM, le bruit visible provient de l’importante rugosité de la surface. Les images (c) et (d) montrent la cartographie des courants I_n et I_p , respectivement. Ces images révèlent une zone plus claire proche du plot p^{++} et la variation du contraste et d’autant plus forte pour les porteurs minoritaires (courant I_p , Fig. 4.21(d)). Ceci signifie que, dans cette région, plus de porteurs sont collectés. Elle correspond donc à la zone de charge d’espace où la séparation des paires $e^{-} - h^{+}$ est efficace et permet une bonne collection des porteurs par les plots p^{++} et n^{++} .

Le gradient de couleur qui s’étale dans la zone n vers la zone n^{++} sur l’image du courant I_p (Fig. 4.21(d)) montre qu’une quantité non-nulle de trous est collectée lorsqu’ils sont générés dans la zone n . Comme pour les résultats montrés sur le graphique 4.20, les porteurs en excès générés dans cette zone se déplacent par diffusion car ils ne "ressentent" plus le champ électrique de la jonction. Les trous diffusent jusqu’à la zone déplétée puis sont accélérés par son champ électrique et collectés par le plot p^{++} . Lorsque les électrons chauds sont injectés dans la zone n^{++} , les recombinaisons des paires $e^{-} - h^{+}$ sont trop importantes et aucun courant de trous n’est détecté ($I_p = I_{pol}$).

Le profil (e) de la figure 4.21 extrait de la première ligne (en haut) de (a) montre la rugosité de la surface. La courbe noire de (f) montre le courant d’électrons $I_{e^{-}}$ de cette même ligne et (g) le courant de trous générés $I_{h^{+}}$. Pour le graphique (f), le passage de la courbe grise (I_n) à la courbe noire ($I_{e^{-}}$) montre que la majeure partie du bruit généré sur le signal de I_n provient directement des fluctuations de $I_{e^{-}tunnel}$ apparentes sur l’image (b) et que l’on retrouve sur (c).

Chapitre 4 : Ionisation par impact par 4T-STM

Lors des analyses STM, la pointe en régime tunnel balaye la surface. Pour les études topographiques, les cartes obtenues sont donc le résultat d'une convolution entre la forme de la pointe et le relief de la surface (c.f. Chapitre 1). Un effet semblable est donc attendu sur les résultats de notre étude. Les premières lignes (107 lignes pour 120 nm) du haut de l'image du courant I_p de la figure 4.21(d) ont été reprises sur la figure 4.22(a) (le bas de l'image comprenant la nanoparticule notée NP sur la topographie (Fig. 4.21(a)) a été retirée).

Le graphique (Fig. 4.22(b)) est une moyenne des 107 lignes de l'image. Plusieurs zones sont délimitées par des flèches de couleurs. A gauche de la flèche noire (où $X \approx 25$ nm), $|I_p| = I_{e^- \text{-tunnel}} = 1$ nA. Dans cette zone, la pointe en régime tunnel est positionnée au dessus de la zone p^{++} et tous les électrons tunnel y sont directement injectés (Fig. 4.23(a)). Ceux-ci recombinent avec les trous majoritaires de la zone p^{++} . Ainsi, la pointe connectée sur le plot p^{++} "alimente" en trous la zone p^{++} pour la recombinaison des électrons tunnel, nous avons donc $I_p = -I_{e^- \text{-tunnel}}$. Lorsqu'elle avance vers la droite, la pointe en régime tunnel arrive progressivement au dessus de la zone de charge d'espace. Cette situation est schématisée sur la figure 4.23(b). Moins d'électrons tunnel sont injectés dans la zone p^{++} et de plus en plus sont injectés dans la zone de charge d'espace, donnant lieu, à une polarisation de 7 V, à l'ionisation par impact. Les paires $e^- - h^+$ sont très vite séparées et les

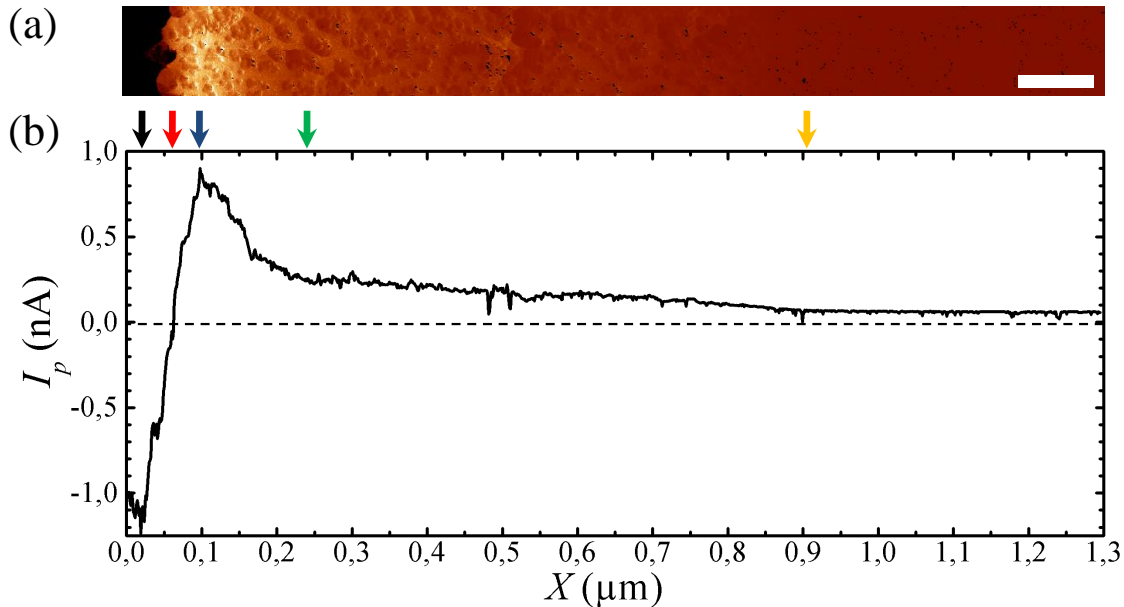


FIGURE 4.22 – (a) Carte du courant I_p extraite de la figure 4.21(d). Le bas de l'image contenant la nanoparticule notée NP sur la topographie (Fig. 4.21(a)) a été retiré. (b) Moyenne des 107 lignes de l'image. Barre d'échelle : 100 nm. Échelle de couleur -0,2 \rightarrow 1,5 nA.

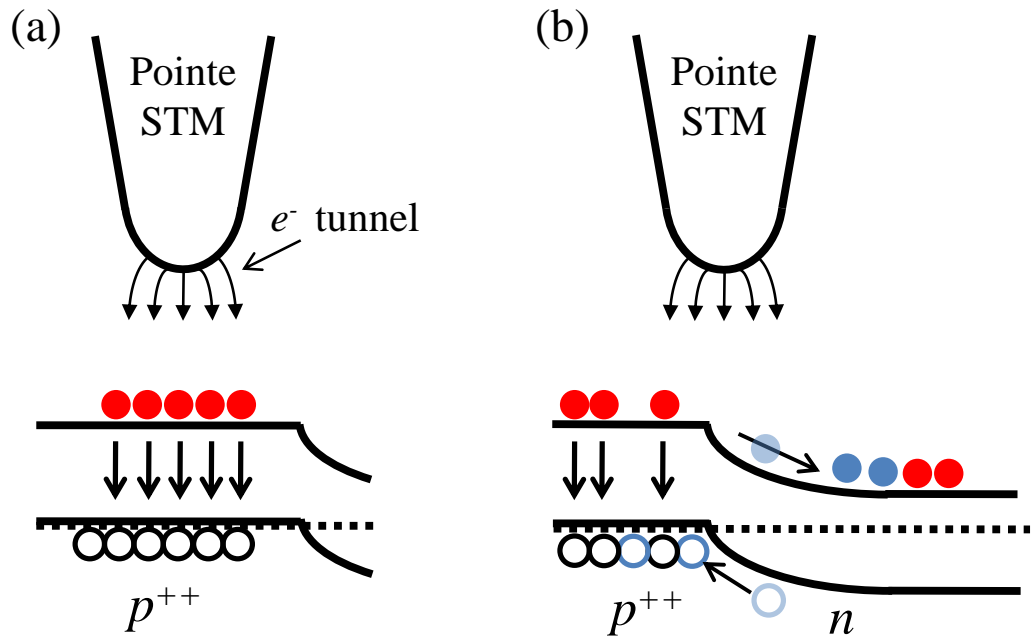


FIGURE 4.23 – Schémas explicatifs sur l'effet de convection de la pointe en régime tunnel sur la mesure de la multiplication des porteurs. En noir sont représentés les porteurs majoritaires (trous dans la zone p^{++}). En rouge sont représentés les électrons tunnel et en bleu les charges générées par l'ionisation par impact. (a) La pointe est au dessus de la zone p^{++} , tous les électrons tunnel y sont injectés et recombinent. (b) La pointe est au dessus de l'interface avec la zone de charge d'espace, les électrons tunnel sont injectés dans les deux zones.

porteurs quittent très vite la zone de charge d'espace sous l'effet du champ électrique pour être collectés dans leur zone respective. I_p (Fig. 4.22(b)) croît donc progressivement vers des valeurs positives.

L'interface entre la zone p^{++} et la zone déplétée est repérée par la flèche rouge ($X \approx 60$ nm, Fig. 4.22(b)) à $I_p = 0$ nA. La flèche bleue ($X \approx 97$ nm, Fig. 4.22(b)) pointe sur le maximum de I_p . A cet endroit, tous les électrons tunnels sont injectés dans la zone de charge d'espace (Fig. 4.24(a)) et la génération des paires $e^- - h^+$ par ionisation par impact ainsi que leur séparation sont efficaces. Les porteurs sont très vite évacués vers leur zone de collection respective, d'où un courant I_p maximum.

Lorsque la pointe continue à se déplacer vers le plot n^{++} , le champ électrique de la zone de charge d'espace diminue, diminuant ainsi l'efficacité de la séparation des paires $e^- - h^+$. Moins de trous sont collectés, I_p diminue. Le changement de forme de la pente de $I_p(X)$ (Fig. 4.22(b)) est marqué par la flèche verte ($X \approx 240$ nm). Cette dernière flèche pointe sur la limite de la zone déplétée. Après celle-ci, les électrons tunnels sont injectés dans la zone n faiblement dopée (Fig. 4.24(b)). Dans cette zone, les trous, porteurs

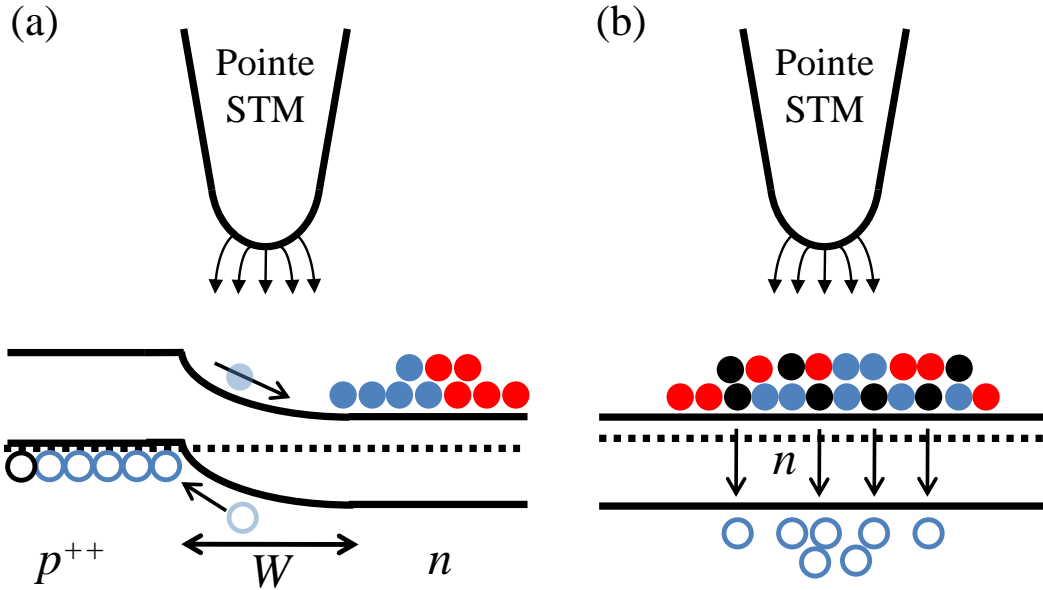


FIGURE 4.24 – Schémas explicatifs sur l’effet de convolution de la pointe en régime tunnel sur la mesure de la multiplication des porteurs (suite de la figure 4.23). En noir sont représentés les porteurs majoritaires (électrons dans la zone n). En rouge sont représentés les électrons tunnel et en bleu les charges générées par l’ionisation par impact. (a) Tous les électrons tunnel sont injectés dans la zone de charge d’espace de largeur W . (b) La pointe a dépassée la zone de charge d’espace, les électrons tunnel sont injectés dans le Si faiblement dopé n .

minoritaires, générés par ionisation par impact ne ressentent plus le champ électrique de la diode. La population de trous est élevée et ils rejoignent la zone p^{++} par diffusion. Nous pouvons en déduire la largeur de la zone de charge d’espace $W \approx 240 - 60 \sim 180$ nm. Cette valeur est en bon accord avec notre estimation initiale de 170 nm.

La première loi de Fick dit que la densité de courant de diffusion est proportionnelle au gradient de la concentration de l’excès de porteurs minoritaires, ceux-ci étant générés par l’ionisation par impact. Pour du Si de type n avec $N_D = 4.5 \times 10^{16}$ at.cm $^{-3}$, les porteurs minoritaires (les trous) ont une longueur de diffusion L_p de ~ 100 μ m, avec un temps de vie τ_p de 2×10^5 s $^{-1}$ [277]. Étant données les petites dimensions de la diode en comparaison à cette longueur de diffusion L_p , il est donc cohérent de détecter des trous qui rejoignent le plot p^{++} lors de la génération de paires $e^- - h^+$ dans la zone n .

Cette situation est valable jusqu’à la flèche jaune ($X \approx 910$ nm, Fig. 4.22(b)). Jusqu’à celle-ci, le courant $I_p(X)$ (Fig. 4.22(b)) diminue avec une légère pente. Lorsque l’on se rapproche de la zone n^{++} (X croissants), les trous ressentent de plus en plus l’influence de cette zone fortement dopée n^{++} . Celle-ci augmente la probabilité de recombinaison des paires $e^- - h^+$,

ce qui diminue le temps de vie des porteurs minoritaires et donc leur longueur de diffusion. Après la flèche jaune, on arrive près de la jonction $n-n^{++}$ et on retrouve $I_p = I_{pol}$. Plus aucun trou n'est collecté car cette zone est très riche en électrons (porteurs majoritaires) où les paires $e^- - h^+$ recombinaient rapidement.

4.4.3 Cartographie de la multiplication des porteurs à différentes énergies

Sur une autre diode, dont la figure 4.25 donne la caractéristique $I_{pol}(V_{pol})$, des cartographies des courants d'électrons et de trous ont été réalisées simultanément en fonction de la polarisation V_{bias} . Ces cartes sont montrées sur la figure 4.26.

Pour ces mesures, la polarisation de la diode est $V_{pol} = 30$ mV avec $I_{pol} = 45$ pA (Fig. 4.25) et le courant tunnel est $I_{e^-tunnel} = 1$ nA pour chacune des images. L'image 4.26(a) montre la topographie de la surface à $V_{bias} = 7$ V, qui comprend également de nombreux défauts. D'un couple d'images I_n et I_p à l'autre (de (b) et (h) à (g) et (m)), on augmente la polarisation de la jonction tunnel V_{bias} . Ainsi, on augmente l'énergie d'injection des porteurs chauds tout en conservant la quantité injectée ($I_{e^-tunnel}$ constant).

Bien que nous notions un léger décalage des images avec le temps en raison des phénomènes de dérive de la plateforme, plus l'énergie d'injection des porteurs chauds (V_{bias}) augmente, plus les courants de porteurs collectés I_n et I_p augmentent également. La zone de charge d'espace apparaît donc de plus

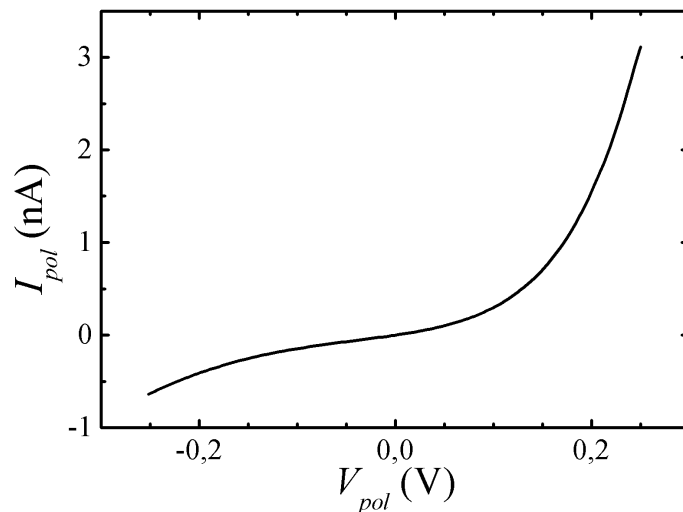


FIGURE 4.25 – Caractéristique $I_{pol}(V_{pol})$ de la diode de la figure 4.26.

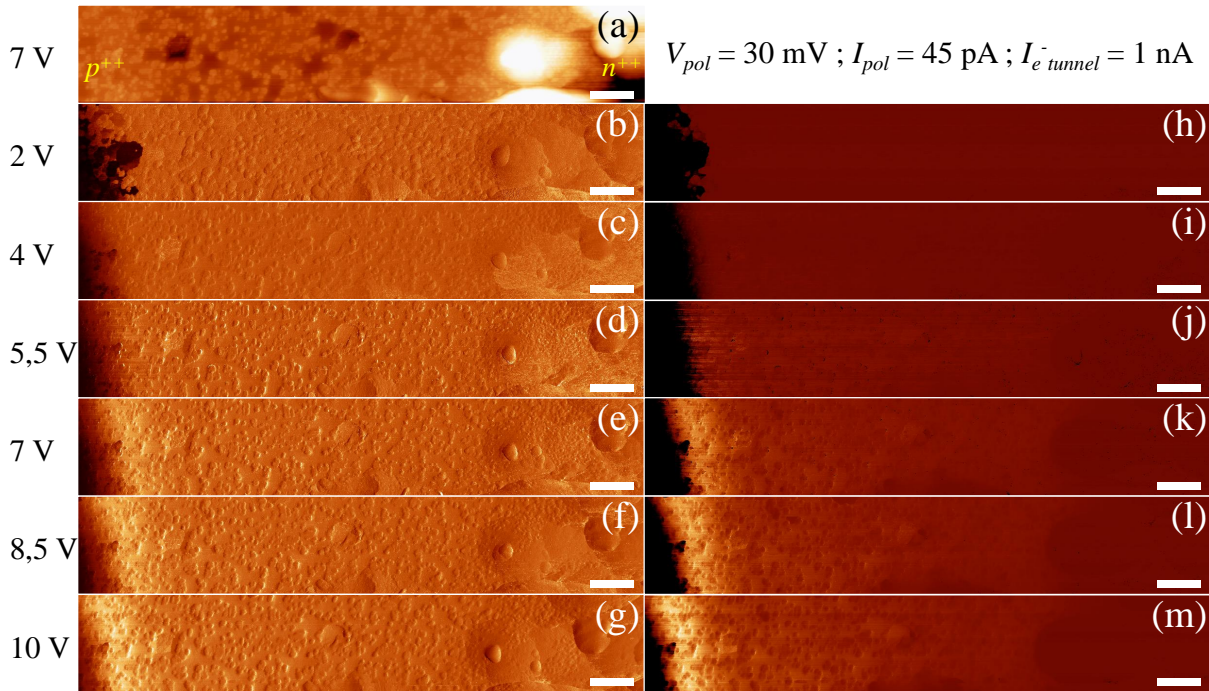
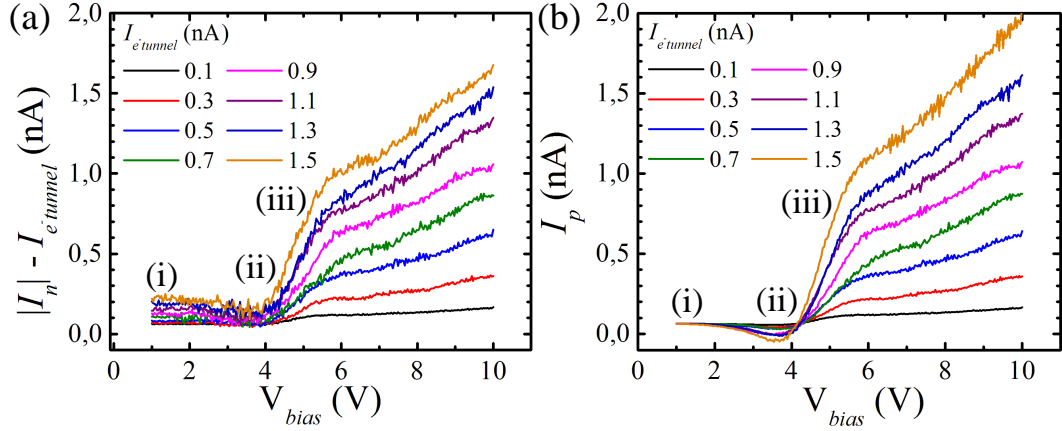


FIGURE 4.26 – Cartographie du phénomène d'ionisation par impact sur une structure $p^{++}-n-n^{++}$ réalisée à $I_{e-tunnel} = 1$ nA et différentes énergies d'injection des porteurs chauds. (a) Topographie Z de la surface étudiée réalisée à $V_{bias} = 7$ V. Cartes des courants I_n à $V_{bias} =$ (b) 2 V, (c) 4 V, (d) 5,5 V, (e) 7 V, (f) 8,5 V et (g) 10 V. Cartes des courants I_p correspondantes à $V_{bias} =$ (h) 2 V, (i) 4 V, (j) 5,5 V, (k) 7 V, (l) 8,5 V et (m) 10 V. Barres d'échelle : 100 nm.

en plus claire sur les images. Ces résultats sont en accord avec les résultats présentés sur les figures 4.18 et 4.19. Plus V_{bias} augmente, plus la quantité de porteurs créés par ionisation par impact augmente. La séparation des porteurs est réellement efficace dans la zone de charge d'espace, c'est pourquoi le changement de contraste entre les images s'effectue principalement dans cette partie de la structure et dans la partie qui s'étend dans la zone n proche de celle-ci, alors qu'aucun changement n'est révélé près de la zone n^{++} (les images (b) à (g) ont la même échelle de couleur pour le courant I_n et les images (h) à (m) ont la même échelle de couleur pour le courant I_p).

4.4.4 Quelques aspects supplémentaires

La forme des courbes de courants I_n et I_p (Fig. 4.18) laisse cependant subsister quelques interrogations. Les figures 4.27(a) et 4.27(b) reprennent quelques-unes des données des graphiques de la figure 4.18. Sur le graphique (a) sont représentées les valeurs mesurées de $|I_n| - I_{e-tunnel}$ et les valeurs de I_p sur (b) (la valeur du courant de polarisation I_{pol} n'a pas été soustraite


 FIGURE 4.27 – Échantillon de données de la mesure $Z(V)$ de la figure 4.18. (a) $|I_n| - I_{e-tunnel}$. (b) I_p .

volontairement). Trois situations notées (i), (ii) et (iii) sont repérées :

- (i) L'énergie d'injection des électrons tunnel est trop faible pour engendrer l'ionisation par impact. Le courant I_p est égal à la valeur du courant I_{pol} quelque soit $I_{e-tunnel}$ et d'un autre côté $|I_n| - I_{e-tunnel}$ augmente avec l'augmentation de $I_{e-tunnel}$.
- (ii) Les deux valeurs $|I_n| - I_{e-tunnel}$ et I_p diminuent, phénomène qui s'intensifie avec l'augmentation de $I_{e-tunnel}$. Lorsque ce dernier est élevé, I_p peut également descendre en dessous de 0 nA.
- (iii) L'énergie d'injection des électrons tunnel est suffisamment élevée pour engendrer l'ionisation par impact, $|I_n| - I_{e-tunnel}$ et I_p augmentent avec V_{bias} .

Deux hypothèses sont avancées pour expliquer ces comportements.

4.4.4.1 Hypothèse 1 : Le rôle des états de surface du $Si(100)$

La surface $Si(100)$ avec la reconstruction $p(2 \times 1)$ possède des états de surface π^* et π [244] dus aux liaisons pendantes des atomes de surface. Les premiers sont des états inoccupés proches du niveau de Fermi pour un semi-conducteur dopé n avec le haut de cette bande de surface en résonance avec la bande de conduction du volume. Les seconds sont des états totalement occupés sous le niveau de Fermi. Cette structure électronique est représentée sur la figure 4.28(a), qui schématise la jonction tunnel entre la pointe STM et la surface à $V_{bias} = 0$ V. Une telle structure électronique a deux conséquences.

La première est l'apparition d'une énergie de bande interdite de surface plus faible que dans le volume, ce qui dans le cas de nos mesures pourrait donner lieu à une ionisation par impact à plus faible énergie (plus faible V_{bias}) via ces états de surface. Cette situation est représentée sur le schéma de la

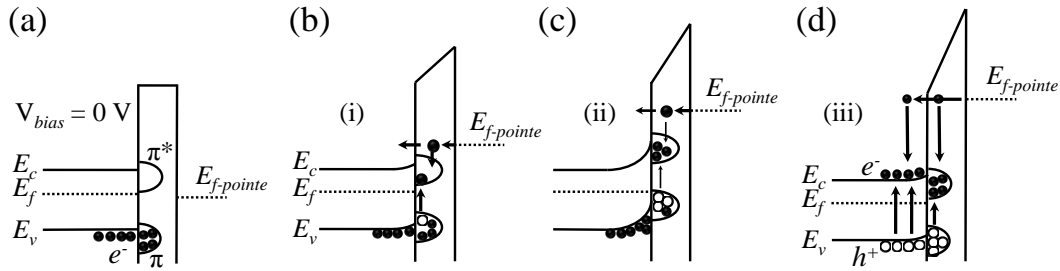


FIGURE 4.28 – (a) Représentation schématique de la jonction tunnel à $V_{bias} = 0$ V. Les états de surface π^* et π de la surface $Si(100)$ sont représentés. (b) Schéma de la jonction à faible polarisation, les états de la surface contribuent à l’ionisation par impact. (c) Saturation de l’ionisation par impact des états surface. Le niveau de Fermi se retrouve dans les états π de la surface, limitant la courbure de bande et la population d’électrons disponible pour l’ionisation. (d) Schéma de la barrière tunnel à V_{bias} suffisant pour ioniser par impact jusque sous la surface. Les porteurs libres ainsi créés écrantent le potentiel de la pointe, annihilant presque entièrement la courbure des bandes.

figure 4.28(b) et expliquerait la partie (i) des spectres de la figure 4.27. Les électrons de la bande occupée π des états de surface sont excités par ionisation par impact et s’échappent vers le plot n^{++} , donnant lieu à un courant $|I_n| - I_{e-tunnel} > 0$ à faible V_{bias} (Fig. 4.27(a)). De plus, plus la quantité d’électrons tunnel injectés augmente ($I_{e-tunnel}$ qui augmente), plus le nombre d’électrons supplémentaires générés par l’ionisation par impact de ces états de surface augmente. Ainsi, à faible V_{bias} , on observe bien une augmentation de $|I_n| - I_{e-tunnel}$ avec l’augmentation de $I_{e-tunnel}$ (Fig. 4.27(a), cas (i)). Cependant, pour la partie (i), les spectres de la figure 4.27(b) montrent qu’aucun courant de trous n’est détecté ($I_p = I_{pol}$) ce qui veut dire que ces derniers n’arrivent pas à s’extraire et/ou à être collectés par le plot p^{++} .

La seconde conséquence de ces états de surface est qu’ils doivent stabiliser la position du niveau de Fermi, limitant ainsi la courbure de bande de l’échantillon induite par la pointe. Cette configuration est représentée par le schéma de la figure 4.28(c). Dans le cas représenté, les charges de surface écrantent le potentiel de la pointe. Ceci limite ainsi la courbure de bande du matériau et l’ionisation par impact des états de surface devrait arriver à saturation car le niveau de Fermi se retrouve dans les états π qui se vident de leurs électrons et remplissent les états π^* . Les courants $|I_n| - I_{e-tunnel}$ et I_p devraient donc rester constants avec l’augmentation de V_{bias} . Or, avec l’augmentation de V_{bias} , on observe une décroissance de $|I_n| - I_{e-tunnel}$ (Fig. 4.27(a), cas (ii)) et de I_p , ce dernier passant même par des valeurs négatives (Fig. 4.27(b), cas (ii)). La décroissance de ces deux courants semble être corrélée mais l’ionisation par impact ne devrait pas diminuer avec une courbure de bande stable.

Lorsque V_{bias} est suffisamment élevé, l’énergie des porteurs chauds est suffisante pour ioniser par impact sous la surface, ce qui se passe dans le cas

(iii), représenté par la figure 4.28(d). Les électrons de la surface et sous la surface subissent l'ionisation par impact et la quantité de porteurs libres est suffisante pour écranter presque totalement le potentiel de la pointe.

4.4.4.2 Hypothèse 2 : Modification de la jonction par le champ électrique de la pointe

Si le niveau de Fermi n'est pas épinglé par les états de surface, le champ électrique de la pointe induit localement une courbure de bande qui peut être importante dans la partie de la jonction faiblement dopée. Deux paramètres affectent l'intensité de ce champ. A V_{bias} constant, augmenter $I_{e-tunnel}$ revient à diminuer la distance pointe-surface (c.f. Chapitre 1), ce qui augmente le champ électrique et la courbure de bande du matériau. A $I_{e-tunnel}$ constant, augmenter V_{bias} accroît également le champ électrique¹⁰ et donc la courbure de bande. La figure 4.29 schématise 3 cas de figure possibles pouvant expliquer les événements (i), (ii) et (iii) à partir de ces deux paramètres.

A faible polarisation, cette courbure de bande est faible et l'ionisation par impact n'a pas lieu (énergie trop faible des électrons tunnel), c'est ce que l'on observe sur la figure 4.27(b) (plage de tension (i)) où aucun courant de trous n'est détecté ($I_p = I_{pol}$). Dans ce cas-ci, la forme des bandes est représentée par le schéma (a) de la figure 4.29 et tous les porteurs injectés par effet tunnel sont évacués vers la zone n .

Sur le schéma de la figure 4.29(b), le champ électrique est suffisamment intense pour courber les bandes de la jonction. Ceci peut avoir 2 effets sur les mesures des courants. Si l'augmentation du champ induit par la pointe

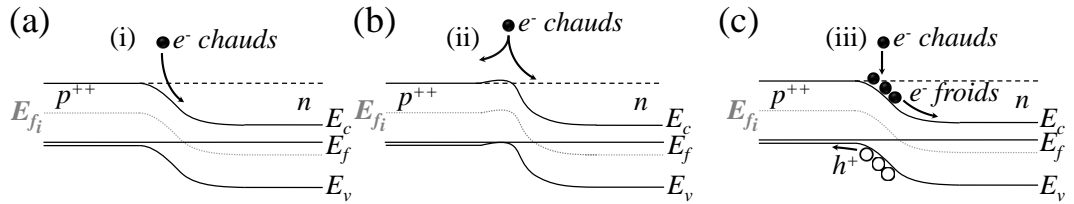


FIGURE 4.29 - (a) Injection des porteurs chauds dans la jonction à faible V_{bias} . Leur énergie est trop faible pour ioniser par impact et la courbure de bande induite par la pointe est faible, ils sont évacués vers la zone n . (b) Courbure de bande modifiée de la jonction par le potentiel de la pointe. Certains électrons chauds sont évacués vers la zone p^{++} et du côté n le champ électrique plus intense augmente la vitesse des électrons. (c) V_{bias} est suffisamment élevé pour que l'ionisation par impact ait lieu. Les porteurs libres créés écrantent le potentiel de la pointe qui n'influe plus sur la courbure des bandes de la jonction.

10. La pointe s'éloigne également de la surface mais en considérant l'équation de Poisson et les équations du courant tunnel (dépendance exponentielle de $I_{e-tunnel}$ en fonction de z c.f. Chapitre 1) on montre que la variation de V_{bias} à $I_{e-tunnel}$ constant affecte bien le champ de la jonction dans ce sens.

tunnel est provoqué par l'augmentation de V_{bias} , la courbure des bandes de la jonction peut devenir telle qu'elle évacue une partie des électrons tunnel vers la zone p^{++} . De ce fait, moins de porteurs sont collectés dans la zone n^{++} et le courant $|I_n| - I_{e-tunnel}$ diminue (Fig. 4.27(a), plage de tension (ii)) et les électrons collectés dans la zone p^{++} au lieu des trous inversent progressivement le signe du courant I_p qui devient un courant négatif (Fig. 4.27(b), plage de tension (ii)).

Ce phénomène est amplifié lorsque le courant $I_{e-tunnel}$ augmente, comme le montre les deux courants mesurés (Fig. 4.27(a) et (b)). De plus, lorsque la pointe est plus proche, même à faible polarisation, elle augmente la courbure de bande du matériau n , ce qui augmente le champ électrique dans la jonction (Fig. 4.29(b)). La vitesse des électrons ($v = \mu E$) peut être plus importante, et augmente ainsi le courant I_n collecté sur la zone n^{++} . Une variation du courant par modification de la vitesse électronique a déjà été observée par C. J Kim *et al.* [278] dans le cas de la multiplication des porteurs. Ceci explique le cas (i) de la figure 4.27(a), où $|I_n| - I_{e-tunnel}$ est supérieur à 0 A et augmente avec $I_{e-tunnel}$ alors que I_p reste égal à I_{pol} .

Le schéma (c) de la figure 4.29 explique le cas (iii) sur les deux courants $|I_n| - I_{e-tunnel}$ et I_p . Dans ce cas, V_{bias} est suffisamment élevé pour que l'ionisation par impact ait lieu, et les charges ainsi en nombre important écrantent le champ de la pointe, la jonction retrouve son état initial et les porteurs sont évacués dans leur zone respective.

La préparation des échantillons a montré par LEED que la reconstruction $p(2 \times 1)$ est présente sur la surface (Sec. 4.3.4.4) et les états de surface jouent un rôle important lors des analyses par STM. C'est pourquoi les cas de figure donnés dans l'hypothèse 1 doivent être pris en compte dans l'interprétation des mesures. Néanmoins, ils n'expliquent pas entièrement toutes les observations, et il n'est pas possible d'établir des certitudes tant que la surface n'est pas parfaitement reconstruite et présente d'importants défauts, comme dans le cas présent. Nous ne savons pas non plus quels effets induit l'irradiation électronique sur la surface. Ainsi la seconde hypothèse doit être prise en compte. Les deux sont possibles et affectent probablement en parallèle les résultats mesurés.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le Nanoprobe est un outil présentant de nombreux avantages pour l'étude du phénomène d'ionisation par impact. Il offre une source locale d'électrons chauds grâce à la précision des scanners STM et permet de collecter à la fois les porteurs majoritaires et

minoritaires générés grâce à ses sondes multiples.

Les études menées sur des structures simples $p^{++}-n-n^{++}$ ont montré qu'il est possible de générer des paires $e^- - h^+$ à partir d'électrons chauds injectés dans la jonction par effet tunnel, de les séparer, de les collecter et de les quantifier. Pour une polarisation de barrière tunnel de 10 V, le rendement quantique η mesuré dans la zone déplétée de la jonction $p^{++}-n$ montre que plus de 2 paires $e^- - h^+$ sont collectées par électron chaud injecté.

En utilisant le mode d'imagerie STM, des cartes de génération de paires $e^- - h^+$ sont réalisées. L'interprétation des images permet de déterminer l'emplacement de la zone de charge d'espace où les paires $e^- - h^+$ sont efficacement séparées, ainsi que la zone où les porteurs en excès se déplacent par phénomène de diffusion.

Une telle caractérisation des parties actives des systèmes destinés à la production d'énergie électrique par excitation des porteurs de charge apporte le moyen de comprendre les phénomènes physiques régissant le comportement de nos composants à l'échelle du nanomètre. Une caractérisation de ce type à cette résolution était jusqu'alors physiquement impossible avec les moyens d'excitation optique conventionnels. Nous avons montré que le Nanoprobe permet de quantifier cette multiplication des porteurs issue de l'ionisation par impact en fonction de plusieurs paramètres, comme par exemple l'énergie des électrons chauds injectés (polarisation de la jonction tunnel) ou leur quantité (valeur du courant tunnel).

Conclusion

La recherche sur les nanotechnologies pour des applications électroniques est un domaine très vaste. Elle nécessite à la fois des études sur les nano-objets qui constituent les nouvelles briques de base des composants du futur, des études sur les matériaux qui vont donner leurs propriétés aux nanostructures fabriquées, des études sur la physique régissant les lois de la matière à cette échelle, ainsi que le développement des moyens de caractérisation appropriés à ce type de recherche. Cette thèse vise à contribuer au développement de moyens expérimentaux pour caractériser les propriétés fondamentales de nanostructures.

Le premier chapitre de cette thèse retrace l'évolution de la Microscopie à Effet Tunnel. Depuis trente ans, cette technique d'analyse capable d'observer la matière à l'échelle atomique s'est développée pour étudier les propriétés électroniques, voire optiques, à l'échelle du nanomètre. A présent, la combinaison de Microscopes à Effet Tunnel à Pointes Multiples avec un MEB permet de franchir une nouvelle étape : caractériser le transport dans les nano-objets. Le Nanoprobe de l'IEMN possède cet atout. Dans le chapitre 2, le descriptif de cet instrument est détaillé et met en valeur ses performances.

Le système étant basé sur l'utilisation d'un MEB qui produit des irradiations électroniques, il était nécessaire de mener une première étude pour évaluer son impact sur les propriétés des nano-objets. Le troisième chapitre répond à cette question au travers d'une étude sur des nanofils d'*InAs*. Sous l'effet de l'irradiation électronique du MEB du Nanoprobe, nous avons montré que les nanofils deviennent fortement métalliques. A une énergie de quelques milliers de eV, le faisceau d'électrons provoque des défauts dans les premières couches atomiques de la surface qui dopent fortement les fils. Dans la gamme de diamètres étudiée, leur transport est diffusif avec une concentration de porteurs pouvant excéder 10^{19} at.cm⁻³ sous irradiation. Cet effet persiste partiellement malgré une remise à l'air des nanofils. Se pose alors la question de la validité des expériences de transport sur des nano-objets qui nécessitent a priori l'utilisation d'un faisceau de particules pour localiser et inspecter les nanostructures. On sait que les procédés de lithographie conven-

Conclusion

tionnels peuvent altérer la surface des nanofils, mais est-ce que l'utilisation du MEB lors des étapes de fabrication n'altère pas également la fiabilité des mesures? Nous avons montré qu'il était possible de transférer à l'air libre ces nanostructures et de conserver leur structure cristalline de surface. Ne serait-il pas avantageux d'intégrer ce type de procédé dans la fabrication de nos composants pour en conserver les propriétés intrinsèques?

Dans le dernier chapitre de cette thèse, en utilisant un système modèle, une diode $p-n$ de silicium, nous avons démontré la mesure et la quantification du phénomène d'ionisation par impact responsable de la multiplication des porteurs dans une cellule solaire. Le Nanoprobe fournit des solutions techniques simples et efficaces pour réaliser ce type d'expérience. Dans la zone de charge d'espace de notre échantillon modèle, nous réussissons à la fois à injecter des porteurs chauds menant à la création de paires $e^- - h^+$ par ionisation par impact, à séparer ces paires $e^- - h^+$ et à mesurer simultanément les courants d'électrons supplémentaires générés et de trous, porteurs minoritaires. Lorsque la pointe tunnel injecte des électrons dans la jonction à une polarisation de 10 V, un rendement quantique supérieur à 2 est mesuré. De plus, la source d'électrons qui permet d'enclencher ce phénomène est une source locale en comparaison avec des sources de lumière. La précision offerte par le STM possède l'avantage de caractériser ce phénomène sur une surface à l'échelle nanométrique.

Ceci ouvre plusieurs perspectives. Pour le rendement des cellules solaires, cette mesure permet de dissocier l'absorption optique des matériaux responsable de la collecte des photons et l'ionisation par impact qui permet de créer des paires $e^- - h^+$ multiples. La majeure partie du spectre d'émission du soleil se situe dans l'infrarouge. Or, les matériaux massifs qui présentent le meilleur rendement sont réellement efficaces avec des particules de plus haute énergie. En utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite, ne serait-il pas plus avantageux de déterminer les facteurs favorisant l'ionisation par impact pour augmenter le rendement des cellules solaires à partir de l'absorption du rayonnement infrarouge qui est plus abondant? Les résultats obtenus montrent également que le Nanoprobe doit permettre de résoudre ce phénomène à l'échelle de la taille des nanocristaux qui sont connus pour améliorer le rendement des cellules solaires. Certains processus laissent toujours quelques questions en suspens. Nous ne comprenons toujours pas réellement les processus d'extraction des porteurs dans les nanocristaux, point critique pour améliorer la collection des porteurs. Avec le Nanoprobe, nous avons maintenant un moyen supplémentaire de comprendre ces phénomènes en identifiant les courants de porteurs majoritaires et minoritaires.

Depuis trois ans, le Nanoprobe a été installé au sein du laboratoire IEMN et mis en fonctionnement. Cet outil a déjà permis l'étude de nanofils d'*InAs*

et de l'ionisation par impact dans une diode Si , mais a également montré d'autres résultats que ceux menés dans le cadre de ces travaux de thèse [279]. Cet instrument est toujours en développement, tant dans la partie logiciel de contrôle que dans l'instrumentation elle-même. Une nouvelle version du logiciel de mesure de transport développé par Maxime Berthe devrait bientôt voir le jour et permettra d'élargir le panel de mesures possibles. Dans le cadre du projet ExCELSiOR, lauréat de l'appel à projet EQUIPEX 2011, des moyens de caractérisation optique seront intégrés à l'instrument. Un système de détection permettra de collecter la lumière émise par les échantillons et un système d'excitation constitué d'un laser permettra de les irradier avec des photons, ce qui laisse envisager une plus grande diversité de mesures à l'avenir.

Annexe A

Liste des communications

- Propriétés électroniques de nanofils semi-conducteurs pour composants (opto)électroniques
Présentation poster, Doctoriales DGA, 10 - 16 octobre 2010, Fréjus, FRANCE
- Étude des propriétés électroniques de nanofils semi-conducteurs d'*InAs* par microscopie à effet tunnel basse température et quatre pointes
Corentin Durand, Maxime Berthe, Tan Hai Nguyen, Philippe Caroff, Jean Philippe Nys, Bruno Grandidier
Présentation orale, Forum des Microscopies à Sonde Locale 2011, 28 mars - 1^{er} avril 2011, Lyon, FRANCE
- Electrical transport measurements and topography of semiconductor nanowires by four probe and low temperature scanning tunneling microscopy
Corentin Durand, Maxime Berthe, Tan Hai Nguyen, Philippe Caroff, Jean Philippe Nys, Bruno Grandidier
Présentation poster, HERODOT Summer School, 4 - 15 avril 2011, Cargèse, FRANCE
- Electrical transport measurements and topography of III-V semiconductor nanowires by four probe and low temperature scanning tunneling microscopy
Corentin Durand, Maxime Berthe, Younes Makoudi, Tan Hai Nguyen, Philippe Caroff, Jean Philippe Nys, Bruno Grandidier
Présentation orale, GdR Nanofils Semiconducteurs Workshop, 17 - 21 octobre 2011, Porquerolles, FRANCE

Annexe A : Liste des communications

- Electrical transport measurements and topography of semiconductor nanowires by four probe and low temperature scanning tunneling microscopy
Corentin Durand, Maxime Berthe, Younes Makoudi, Tan Hai Nguyen, Philippe Caroff, Jean Philippe Nys, Bruno Grandidier
Présentation poster, MRS Fall Meeting, 28 novembre - 2 décembre 2011, Boston, USA

Annexe B

Liste des publications

- Combined STM and Four-Probe Resistivity Measurements on Single Semiconductor Nanowires
M. Berthe, C. Durand, T. Xu, J.P. Nys, P. Caroff, B. Grandidier
Atomic Scale Interconnection Machines Machines ; Chapter 8 ; Joachim, Christian (Ed.)
Proceedings of the 1st AtMol European Workshop Singapore 28th-29th June 2011
- Investigation of the negative differential resistance reproducibility in AlN/GaN double-barrier resonant tunnelling diodes
M. Boucherit, A. Soltani, E. Monroy, M. Rousseau, D. Deresmes, M. Berthe, C. Durand, J.-C. De Jaeger
Applied Physics Letters 99, 182109 (2011)

Investigation of the negative differential resistance reproducibility in AlN/GaN double-barrier resonant tunnelling diodes

M. Boucherit,^{1,a)} A. Soltani,¹ E. Monroy,² M. Rousseau,¹ D. Deresmes,¹ M. Berthe,¹ C. Durand,¹ and J.-C. De Jaeger¹

¹JEMN/UMR-CNRS 8520, Université Lille1, PRES Université Lille Nord de France, France

²Equipe mixte CEA-CNRS-UJF Nanophysique et Semiconducteurs, DRFMC/SP2M/PSC, CEA-Grenoble, France

(Received 21 September 2011; accepted 16 October 2011; published online 4 November 2011)

AlN/GaN double-barrier resonant tunnelling diodes were grown by molecular beam epitaxy on GaN/sapphire template and processed into mesa diameters from 2 μm to 4 μm . The current-voltage characteristics were carried out in direct current operation and under-high vacuum. A sharp negative differential resistance (NDR) was detected in the forward bias at 120 K. The NDR was observed for the mesa size of 2 μm at 4 V with a peak-to-valley current ratio of 3.5. The measurement conditions were chosen to make NDR reproducible more than 50 times and apparent in both scan voltage directions after electrical treatment. © 2011 American Institute of Physics.

[doi:10.1063/1.3659468]

Thanks to their negative differential resistance (NDR), resonant tunneling diodes (RTDs) are promising quantum devices for high-speed switching and high-frequency applications. Sub-terahertz RTDs based on GaAs/AlAs and InAs/AlSb structures were demonstrated in the last decade.^{1,2} The implementation of such devices using III-nitride (III-N) semiconductors should make it possible to obtain higher peak-to-valley current ratio (PVR) thanks to their large conduction band offset (1.75 eV).³

III-N materials present high structural defect densities in comparison with conventional III-V semiconductors, which result in leakage current.⁴ The first AlN/GaN double-barrier (DB) RTD was achieved by Kishino *et al.*⁵ However, the NDR was not reproducible in forward bias and was not observed in reverse bias. Since, many other groups have faced the similar difficulties. Indeed, the development of III-N RTDs still remains a challenging task due to the current instability and to the presence of trap-like defects in the heterostructures.⁶ These traps are thermally activated, and therefore, their contribution to the tunneling current is minimized when the temperature decreases,⁷ which should result in a larger PVR. A recent work demonstrated NDR reproducibility in a dislocation-free AlN/GaN nanowires, motivating our study at low temperature.⁸

The aim of this work is to investigate the electronic transport through AlN/GaN RTDs at low temperature, with the purpose to obtain the current-voltage (I-V) characteristic when traps are frozen in their filled state. For this purpose, we chose a top-bottom approach keeping the AlN barriers below the critical thickness on GaN.⁹ The heterostructure consists of a 1 nm thick AlN double-barrier, with a 1 nm thick GaN quantum well, embedded in an n-GaN matrix. The sample is grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on a 10 μm thick GaN-on-sapphire template. A 250 nm thick n-GaN layer is first deposited on the template to improve the bottom ohmic contact and reduce the access resistance. The Si-doping of the n-GaN layer is estimated to

$5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. In order to avoid Si diffusion into the barriers, 1 nm i-GaN spacers are grown before and after the AlN/GaN/AlN DB structure. On top of the active area, a 200 nm thick n-GaN cap layer is deposited (Fig. 1(a)). The dislocations density is estimated to $6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$.

The number of dislocations per mesa can be reduced by down scaling the RTDs. In this work, mesas with 2 μm , 3 μm , and 4 μm diameter were fabricated using microelectronic processing techniques. First, a 150 nm thick silicon nitride (Si_3N_4) mask was deposited by plasma-enhanced chemical vapor. Next, the RTDs mesas were defined by lithography and patterned in two steps of dry-etching: first the Si_3N_4 mask etching using CH_4 -based reactive-ion-etching (RIE) and second the etching of the active region corresponding to mesa using Cl_2 -based inductive-coupled-plasma RIE. After removal of the Si_3N_4 mask, a Ti/Al/Ni/Au multilayer was deposited by electron-beam evaporation followed by lift-off and a rapid-thermal-annealing at 750 °C, to form the bottom Ohmic contact.

The electrical characterization of the RTDs was performed in ultra-high vacuum with an Omicron Nanoprobe (Fig. 1(b)). The bottom Ohmic contact is connected to the ground via a macro-pad linked to the sample holder. The voltage bias is applied by the tungsten nano-tip which is connected to the top diode. This electrode acts as a rectifier contact, so the NDR can only be observed in forward bias (Fig. 2(b)). Electrons are injected from the substrate side to the top electrode for forward bias and from the top electrode to the substrate in reverse bias.

At room temperature, the I-V characteristic of the diodes does not exhibit NDR but sometimes a resonance peak is observed followed by current instabilities. In contrast, at 120 K, a well-resolved NDR is observed for diodes with a diameter smaller than 4 μm . When scanning from zero bias to a positive voltage, the I-V characteristics exhibits a resonance peak at the first measurement that disappears in the following measurements. The diode of 2 μm shows a PVR of about 3.5 (Fig. 2(a)), whereas the diode of 3 μm shows a PVR around 2.5 (Fig. 3(b)). The current hysteresis is related to charge trapping associated to structural defects, particularly threading

^{a)}Electronic mail: mc.boucherit@ed.univ-lille1.fr.

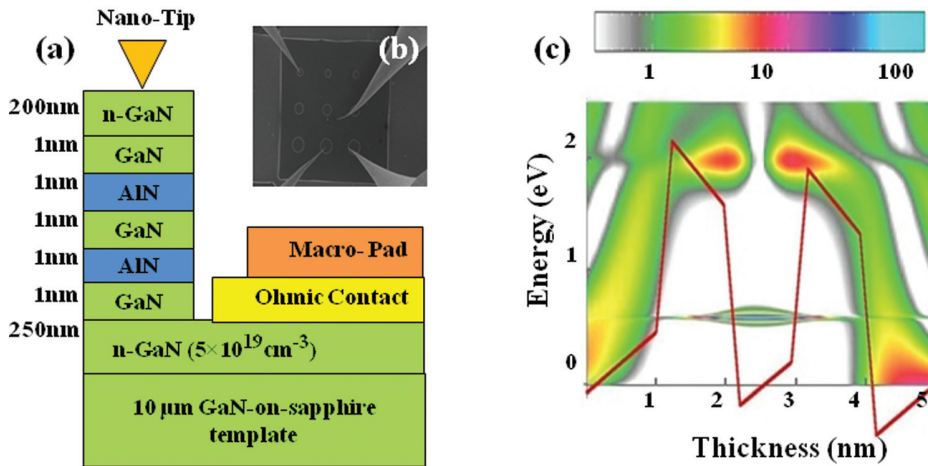


FIG. 1. (Color) (a) Schematic view of the investigated RTD heterostructure; (b) SEM top view of the fabricated RTDs mesa; (c) the conduction band profile and the electrons density of states of the RTD at 0 V bias.

dislocations. In agreement with previous reports, the NDR appears only under the forward bias and disappears in the backward scan. This behavior could be related to the activation of electron traps due to the high voltage applied to the structure.⁷

The simulated electron density of states for the investigated AlN/GaN DB-RTD was calculated using the non-equilibrium Green's functions (Fig. 1(c)). The internal fields produced by spontaneous and piezoelectric polarization lead to the formation of a two dimensional electron gas and depletion region near the AlN/GaN interfaces, in the side of the cathode and anode, respectively. The expected peak voltage (V_{NDR}) should appear at ≈ 1.1 V. The relatively large differences between the predicted and the measured V_{NDR} in our devices are attributed to the series resistance and to self-heating due to the power dissipation at high current density.^{10,11}

Thanks to the rectifier contact, important features are revealed after applying a negative voltage of -6 V during 1 min. Subject to this treatment, the $2 \mu\text{m}$ RTD exhibits NDR in both scan directions at around 3.7 – 3.9 V (Fig. 4(b)). In the case of the $3 \mu\text{m}$ RTD, the NDR is not apparent in the back-

ward scan. For both diameters, the measurement is not reproducible on the consecutive scans. In fact, the electric field, in the high-field regions and particularly in AlN barriers, strongly changes the trap energy level and the curvature of the triangular barriers band bending. This behavior permits to empty efficiently the traps by tunneling effect assisted by field effect (Poole-Frenkel effect).⁷

In view of the curing effect of reverse bias, we have analyzed the effect of scanning the voltage from negative to positive bias. The measurements show a remarkable improvement in the stability of the NDR. Under these conditions, the NDR is reproducible more than 50 scans for the $2 \mu\text{m}$ diodes and more than 20 times for the $3 \mu\text{m}$ diodes (Figs. 3(a) and 4(a)). These results are in agreement with previous reports, which reported a bistable behavior in RTD structures requiring negative bias to observe NDR.¹² Such reproducibility can be explained by the traps discharging located in the barriers under sufficient electric field. During consecutive measurements, the peak voltage shifts to lower voltage followed by current instabilities in the backward scan, as observed by other groups.^{13,14} This behavior can be qualitatively explained by the accumulation of charge in

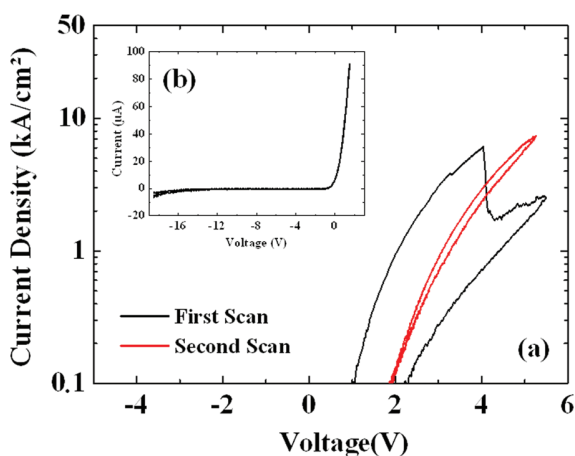


FIG. 2. (Color) (a) The current-voltage characteristics of the $2 \mu\text{m}$ diameter RTD measured at 120 K without electrical treatment, the voltage is scanned from 0 V to a positive voltage; (b) the current-voltage curve measurement of the rectifier contact on the top of the RTD at 120 K.

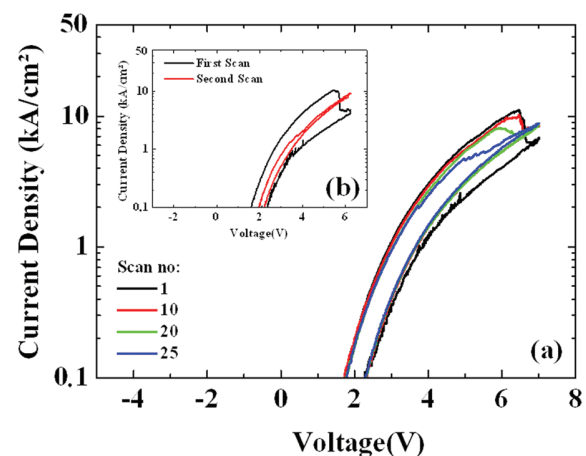


FIG. 3. (Color) The current-voltage characteristics of the $3 \mu\text{m}$ diameter RTD measured at 120 K without electrical treatment; (a) the voltage is scanned from -19 V to a positive voltage; inset (b): the voltage is scanned from 0 V to a positive voltage.

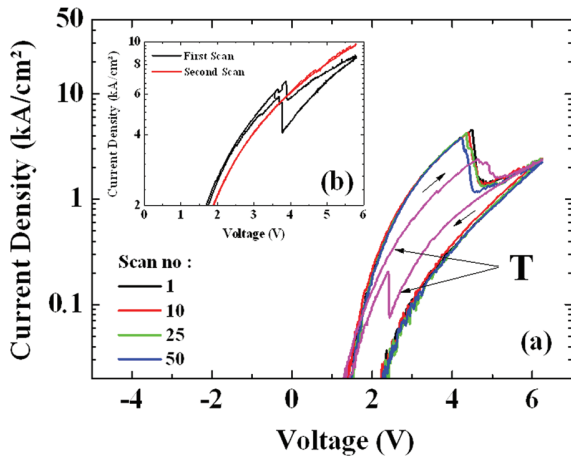


FIG. 4. (Color) The current-voltage characteristics at 120 K for the $2\ \mu\text{m}$ RTD without electrical treatment: (a) the voltage is scanned from $-13\ \text{V}$ to a positive voltage; (b) the voltage is scanned from $0\ \text{V}$ to a positive voltage; inset (T) with electrical treatment.

traps located in the near-barrier region, which masks the quantum level and hence shifts V_{NDR} . The NDR slowly decays after repeated measurements for the $2\ \mu\text{m}$ diode. This behavior is more pronounced for the $3\ \mu\text{m}$ diode, where the peak current decreases while the valley current increases. This feature suggests that trapped charges are released only partially under application of reverse bias.

After electrical treatment, the diode of $2\ \mu\text{m}$ exhibits a NDR in both scan directions at $4.2\ \text{V}$ - $2.2\ \text{V}$, as previously (inset T of Fig. 4). In the backward scan, the peak voltage shifts to lower voltage and the peak current drastically decays. In the following measurements, the resonance peak totally disappears. This behavior is ascribed to the electric field distribution in the structure and to the kinetic of (de)trapping under high-bias voltage.

In summary, we have demonstrated that the NDR can appear in both scan directions after electrical treatment. The NDR reproducibility can be drastically improved when scanning the voltage from a sufficient negative starting point bias. We have also shown that the rectifier contact on the top electrode is responsible of detrapped charges by Poole-Frenkel effect in DB-RTDs. Furthermore, the I-V characteristics are very sensitive to the mesa size. These promising results constitute a motivation in the future for the fabrication of nano-diodes.

¹E. R. Brown, T. C. L. G. Sollner, C. D. Parker, W. D. Goodhue, and C. L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1777 (1989).

²E. R. Brown, J. R. Soderstrom, C. D. Parker, L. J. Mahoney, and K. M. Molvar, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2291 (1991).

³S. Sakr, E. Warde, M. Tchernycheva, and F. H. Julien, *J. Appl. Phys.* **109**, 23717 (2011).

⁴J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 79 (2002).

⁵A. Kikuchi, R. Bannai, and K. Kishino, *Phys. Status Solidi A* **188**, 187 (2001).

⁶A. M. Kurakin, S. A. Vitusevich, S. V. Danylyuk, A. V. Naumov, C. T. Foxon, S. V. Novikov, N. Klein, H. Lüth, and A. E. Belyaev, *Phys. Status Solidi C* **3**, 2265 (2006).

⁷M. V. Petrychuk, A. E. Belyaev, A. M. Kurakin, S. V. Danylyuk, N. Klein, and S. A. Vitusevicha, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 222112 (2007).

⁸R. Songmuang, G. Katsaros, E. Monroy, P. Spathis, C. Bougeral, M. Mongillo, and S. De Franceschi, *Nano Lett.* **10**, 3545 (2010).

⁹A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont, and M. S. Shur, *J. Appl. Phys.* **81**, 6332 (1997).

¹⁰C. Bayram, Z. Vashaei, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 042103 (2010).

¹¹S. Golka, C. Pflügl, W. Schrenk, G. Strasser, C. Skierbiszewski, M. Siekacz, I. Grzegory, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 172106 (2006).

¹²A. E. Belyaev, C. T. Foxon, S. V. Novikov, O. Makarovskiy, L. Eaves, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3627 (2003).

¹³C. T. Foxon, S. V. Novikov, A. E. Belyaev, L. X. Zhao, O. Makarovskiy, D. J. Walker, L. Eaves, R. I. Dykeman, S. V. Danylyuk, S. A. Vitusevich, M. J. Kappers, J. S. Barnard, and C. J. Humphreys, *Phys. Status Solidi C* **0**, 2389 (2003).

¹⁴C. Bayram, Z. Vashaei, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 181109 (2010).

Chapter 8 Combined STM and four-probe resistivity measurements on single semiconductor nanowires

M. Berthe, C. Durand, T. Xu, J.P. Nys, P. Caroff, B. Grandidier

IEMN – UMR 8520, Avenue Poincaré, BP 60069,
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

maxime.berthe@isen.iemn.univ-lille1.fr

Abstract

Transport measurements on free-standing nanostructures with clean and reconstructed facets require an instrumentation based on electrical probes that scan materials at the atomic scale with a fine tuning in the establishment of the electrical contact. We describe a multiple probe tunneling microscope that operates under a scanning electron microscope in ultra high vacuum and fulfills these requirements thanks to a unique control system. We show how this instrument is well adapted to study the resistivity of semiconductor nanowires.

8.1 Introduction

Scaling of electronic device dimensions into the ultimate regime of a few nanometers has been the bottom line of the semiconductor industry for nearly 30 years. Emerging technologies based on quantum confinement, nanomagnetism, molecular electronics, superconductivity, place increasingly stringent requirements on metrology, that encompass accurate measurements of dimensions, characterization of materials and reliable electrical performances of structures and devices.

Among the current nanomaterials, nanowires have attracted a lot of interests with the demonstration of numerous applications in various field such as sensing (virus[1], gas[2]), optoelectronics (light detection[3], light emission[4]) and microelectronics[5]. Based on top-down[6] or bottom-up[7] approaches, nanowire devices can be made of different materials: molecules[8], metals[9], semiconductors[4] in any combination. They all have in common:

- A nanoscale radius that makes them difficult to connect with conventional methods like technological processing and metal deposition.
- An electrical or thermal conduction that is governed by quantum confinement, correlation or surface effects, rather than the conductivity of the bulk materials.
- A high impedance that gives rise to parasitic effects when they are connected with micrometer-scale probes.

These properties preclude their accurate characterization, unless multi-physical analyses can be performed in the same experimental system. A multiprobe Scanning Tunneling Microscope (STM) that works under the supervision of a scanning electron microscope (SEM) in ultra-high vacuum (UHV) has a considerable potential, because structural analyses can be simultaneously obtained with the electrical characterizations of a single nanowire. In principle, this instrument should be able to address key questions regarding the dependence of the transport measurements with the surface properties of the nanowire or its environment [1, 2]. Such system exists at the Institute of Electronics, Microelectronics, and Nanotechnology (IEMN, France). Thanks to specific characteristics, that are described in the first section of this chapter, the instrument has the ability to probe the DC conductivity of semiconductor nanowires, with a precise knowledge of their surface structure, as shown in the second section of the chapter.

8.2 Instrumentation

The system installed at IEMN is called Nanoprobe (Omicron Nanotechnology GmbH), where particular attention has been drawn to precisely control the STM tips that are brought into contact with a nanostructure. The evolutive preparation chamber and the analysis chamber of the Nanoprobe make it ideal for the preparation and the study of semiconductor nanowires by SEM and STM.

8.2.1 *The Scanning Electron Microscope*

Thanks to its practical magnification range, SEM is traditionally used to localize nanoscale structures on macroscopic samples, and then to investigate their size, shape and more [10]. As the intensity of the secondary electrons collected in a SEM is very sensitive to the sample surface potential, the SEM also allows identifying regions consisting of different semiconductor materials or performing dopant profiling with semiconductor samples [11]. At best, the microscope can reach a resolution of the order of one nanometer, but in that case, it requires the highest focalization of the electron beam, corresponding to small working distances, typically 2 mm.

In the Nanoprobe, where four STM tips have to be brought in contact with a nanostructure, the bias tube of the Zeiss Gemini column is kept further from the sample. Typical working distances are between 12 and 15 mm. In addition, because the multiple STM stage has to be rigidly maintained to the SEM in order to avoid any resolution loss due to external vibrations, no tilt of the sample is allowed. As a result, SEM images are always acquired from the top of the sample.

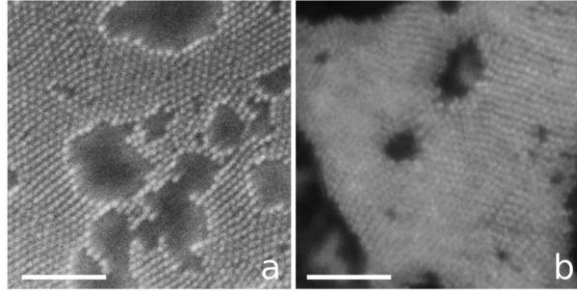


Fig. 8.1: SEM images of PbSe nanocrystals with a mean diameter of 8 nm, deposited on a SiO₂ surface by drop casting. (a) Image acquired with a regular Gemini SEM, at a working distance of 2.7 mm. (b) Image acquired with a UHV-Gemini SEM on the Nanoprobe at a working distance of 14.6 mm. Scalebars :100 nm.

In order to highlight the performance of the microscope, we compare, in Figure 8.1, two images that were acquired with identical Carl Zeiss Gemini-based SEMs, the first one corresponding to a conventional system, the second one to the SEM of the Nanoprobe. The sample consists of a submonolayer of PbSe nanocrystals that have been deposited on a SiO₂ surface by drop casting. With the conventional SEM [Figure 8.1(a)], the array of nanocrystals is clearly visible and each nanocrystal is well resolved. In that case the working distance was 2.7 mm and measurements of the mean size of the nanocrystal yield 8 nm, consistent with the nanocrystal diameter found by additional TEM characterization. When the sample is imaged in the Nanoprobe [Figure 8.1(b)], the working distance was set at 14.6 mm. The SEM image is then slightly blurred in some regions, but the nanocrystals are still resolved. Such observation allows a statistical count of the nanocrystals and still gives relevant information on the morphology of the array.

Despite the lower resolution caused by the large working distance and the lack of sample tilt, the Nanoprobe has a double advantage over conventional SEMs:

- it is operated in a UHV environment that prevents the adsorption of carbon contaminants provided that the sample is clean;
- it is compatible with the operation of STM, that can acquire images of the sample down to the atomic resolution; the SEM being rather used as a localization tool.

8.2.2 Multiple Probe Scanning Tunneling Microscopes

The Nanoprobe contains four independent STM scanners. Due to the requirement to mechanically bind the SEM with the STM stage in order to keep the SEM resolution high enough, and the need for tips that must be long enough to be positioned under the SEM, while the scanners are kept far away from the sample, the tunneling junctions usually suffer from a low vibration damping. In order to increase the stability of the STM tip, the tip length can be reduced by making the scanner more compact and closer to the sample stage. But, in the current configuration, only one of such scanners can be built due to space requirements. As a result, the Nanoprobe system hosts three “low resolution” STM tips, that are able to resolve atomic steps, and a “high resolution” STM tip, that images surfaces with the atomic resolution. Figure 8.2 shows a few examples of STM images acquired with the both types of scanners.

Figure 8.2(a), (b) and (c) were recorded with the high resolution scanner. This scanner is capable of large scale imaging, like in Figure 8.2(a) that shows an InAs nanowire. Its compactness also ensures a good stability of the tunneling junction. Indeed the tip does not seem to disrupt the array of PbSe nanocrystals, seen in Figure 8.2(b), when the tip scans over the array, damages that could happen for too strong vibration instabilities. Moreover, the tip is able to resolve the typical atomic reconstruction of the Si(111)-(7x7) surface, as shown in Figure 8.2(c). Conversely, Figure 8.2(d) was acquired with the low resolution scanner. It shows a large scale STM image of a Si(111) surface. Although the external vibrations hinder the observation of the atomic resolution on the terraces, the scanner allows for a high vertical resolution showing single atomic step between adjacent terraces.

Thanks to this combination of high resolution STM and SEM, the localization and structural characterization of nanowires [Figure 8.2(a)] becomes feasible. The small diameter of such structures is no more an obstacle and the STM tips may contact a nanostructure to be used as electrical probes. The combination of microscopy with the electrical measurement is a subject of prime importance that is described in the following section.

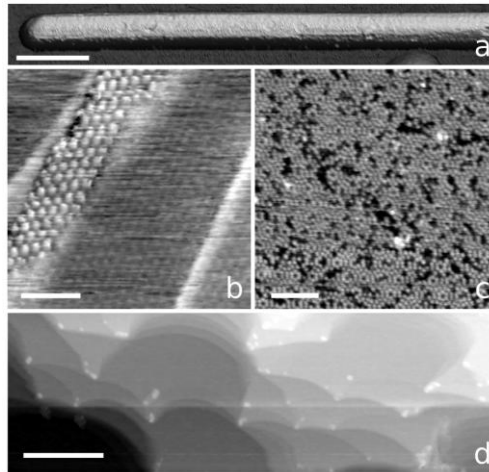


Fig.8.2: (a) Large scale 3D STM image ($V = -470$ mV; $I = 3$ nA) of a InAs nanowire, scale bar: 200nm. (b) STM image ($V = 80$ mV; $I = 115$ pA) of PbSe nanocrystals deposited on a graphite substrate, scale bar: 100nm. (c) High-resolution STM image ($V = 1.5$ V; $I = 400$ pA) of a Si(111)-(7x7) surface, scale bar: 2nm. (d) Large scale STM image ($V = 2$ V; $I = 200$ pA) of a Si(111) surface, where atomic steps are clearly seen, scale bar: 500nm. All images were acquired at $T = 295$ K, with the high resolution probe in (a), (b) and (c) and one of the three low resolution tips in (d).

8.2.3 A unique control system

To fully take advantage of the equipment, one needs to be able to simultaneously operate the SEM and all four STM tips. Moreover, the STM tips can work in two different modes, either in the tunneling regime, where they are used to observe a sample and to perform tunneling spectroscopic measurements, or in the contact regime, where they are used in a source/measure configuration to perform DC electrical measurements. Due to the complexity that can occur when multiple probes are operated at the same time by a single person, a powerful Human-Machine Interface (HMI) that allows all types of experiments has to be built. For such purpose, the SPM control system consists of a Nanonis control system (SPECS-Zürich GmbH) that has been replicated four times.

In Figure 8.3(a), the blue, white and red boxes compose the four SPM units. They are connected to the STM current/voltage preamplifiers (Omicron SPM PRE 4E) on one side and to a master control PC running the user interface on the other side. Figure 8.3(b) gives an overview of this computer interface that allows handling any of the STM tips independently, with only one keyboard and one mouse: one operator can monitor and program all the STM parameters without switching constantly to another system. Thanks to the multiple hardware units, it is therefore

possible to run four feedback loops to acquire up to four STM images at the same time. Synchronization and recording of the analog and digital signals coming from the different control units can easily be done by software or by hands through the front panel of the controller [Figure 8.3(a)].

As measurements of the conductivity of a nanostructure require to bring the tips into contact, each feedback loop has to be disabled and such a condition is achieved by placing between each high-gain transimpedance preamplifier and the UHV electrical feedthroughs a switch unit (Omicron CSW4-G), that is software-controlled. The switch unit provides an alternative output to the system that can be connected to other preamplifiers, voltage or current sources, electrical measurement devices, function generators, etc. In order to measure the resistivity of a nanostructure using a four point probe method, a software interface has been designed to control the low current Source-Measure Units (Keithley 2636) that are shown in Figure 8.3(c). These units are used for simple biasing [Figure 8.3(d)] and for DC electrical measurements with a specified number of probes in any combination [Figure 8.3(e)].

The software control of the switch units allows to open the feedback loop once the tip has been positioned in a region of interest on the sample thanks to the SEM and/or the STM. Since the thickness of the investigated nanostructure is quite small (sometimes smaller than a few nanometers), great cares must be taken to bring the tip in contact while the feedback loop is opened. As a result, the current intensity is monitored through the SMUs when the tip is approached towards the sample. Figure 8.4(a) and (b) show examples of such manipulations performed with a single probe and different samples, that demonstrates the precision of the tip displacement to reach the electrical contact.

In Figure 8.4(a), a Au(111) surface was first imaged with STM. The tip was immobilized on a flat terrace and the feedback loop open. Then the current was derivated to another amplifier with a lower gain (Keithley 428) and series of approach-retract curves were performed. While approach curves (not displayed) only show an exponential increase of the current followed by a saturation when the contact is established, retracting the tip reveals sharp jumps associated to atomic-size channels of conductance breaking one after the other [12]. The graph displayed in Figure 8.4(a) corresponds to the statistical plot of the value of the conductance that was measured. The equidistant peaks materialize the occurrence of transport through multiples of the quantum of conductance. After the experiment, the signal was switched back to the tunnel mode.

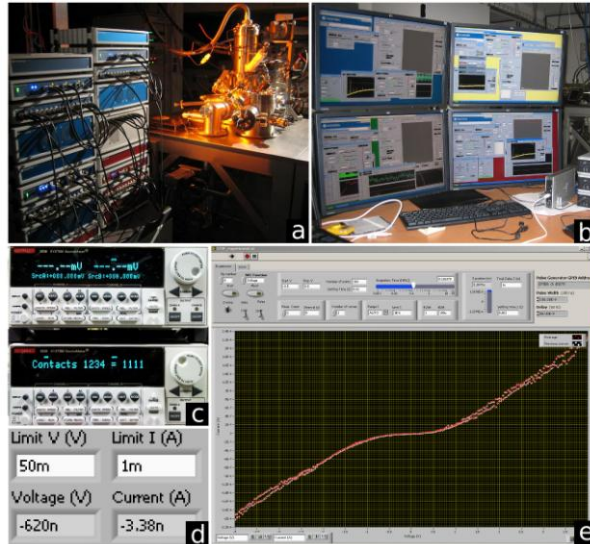


Fig. 8.3.: Pictures of the nanoprobe control system for Scanning Tunneling Microscopy and Transport measurements. (a) quadruple Nanonis SPM control system for independently operating each probe; (b) controller interface with four screens, one keyboard and one mouse allowing one operator to control the whole system; (c) switchbox-controlled Source Measure Units (KEITHLEY 2636) for low current transport measurements; (d) zoom on the computer interface for the SMU. It is possible to directly set and read the current and voltage for simple biasing; (e) Transport measurement interface.

In figure 8.4(b), Al dots were grown on a Si(111) surface [13]. The tip was immobilized over a single dot and the signal switched to a low current SMU (Keithley 2636) to record the different regimes of conductance as a function of the distance between tip and sample. The graph (vertical logarithmic scale) reports three regimes depending on the tip-sample distance:

- At large distances, when the tip is retracted from the sample, no current flows : $I = 1\text{E-}12\text{ A}$ for $d = +1\text{ nm}$ to $+0.38\text{ nm}$, for any value of the voltage V ;
- At smaller distances ($0.38\text{ nm} > d > -0.24\text{ nm}$), the tunnel regime is revealed by a straight line on the logarithmic scale, implying that the current varies exponentially as a function of the tip-sample distance [14];
- For short tip-sample distance ($d < -0.24\text{ nm}$), the current reaches saturation, corresponding to a contact regime. In this regime, if the tip-sample distance is kept constant, a rectifier-shaped $I(V)$ curve is measured when the bias varies. This behaviour is caused by the formation of a the schottky barrier between the Si surface and the Al dot.

Such results demonstrate the potential of every probe with both spatial and electrical precision. They can also be combined for manipulation and contact of nanowires as described in the next section.

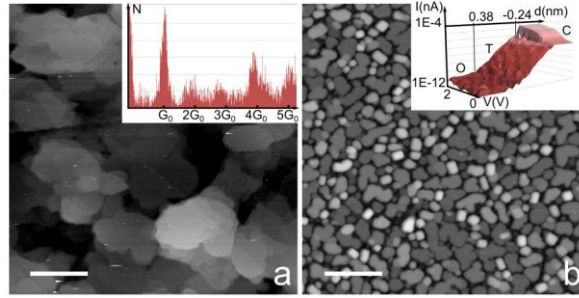


Fig. 8.4: Examples of the behavior of the STM tip while approaching/retracting from a surface. (a) STM image of a Au(111) surface (scalebar: 400 nm) and graph displaying the quantum steps of conductance while retracting the tip from the surface after gentle approach. (b) STM image of Al nanodots on silicon (scalebar: 40 nm) and $I(Z,V)$ graph (logarithmic vertical scale) showing the different electronic regimes as a function of the distance : open circuit (O), tunneling (T) and contact (C).

8.3 Contacting single semiconductor nanowires and measuring their conductance

Intensive research activities focus on the fabrication and characterization of one-dimensional (1D) nanostructures because the anisotropy of (1D) systems provides unique properties and phases to the materials. For example, they should exhibit density of states singularities and allow to carry either spin or charges [15, 16]. In addition, they are expected to play an important role as both interconnects[17] and functional units in electronic devices [18, 19]. Concomitant with the emergence of such nanostructures are the practical challenges for their efficient location/registration and their contact to electrodes.

Figure 8.5 illustrates how the multiprobe scanning tunneling microscope under the operation of the SEM allows the arbitrary arrangement of the probe electrodes onto (a) a MEMS structure containing a single vibrating silicon beam or directly onto a single nanowire, that is either (b) deposited on a substrate, (c) standing free upward on a substrate or (d) fully suspended between the four STM tips. As the studies of the nanowire conductivity requires precise control over the nanowire surface structure and its environment to accurately determine the contribution of the surface to the electronic transport, new methods for the surface preparation of 1D nanostructures are highly desirable. Indeed, removal of the oxide layer that usually covers the surface of semiconductor nanowires and W tips is of particular

importance in order to achieve a good electrical contact. As an example, Figure 8.6(a) shows the SEM image of an upward Si nanowire grown by chemical vapor deposition along the $\langle 111 \rangle$ direction. Before the cleavage of the nanowire, for its observation by STM, the initial sample is briefly heated in UHV around $800\text{ }^\circ\text{C}$ to desorb the thin oxide layer. The SEM ensures that heating does not change the overall morphology of the nanowire. Then STM provides a direct observation of the facet orientations on the Si nanowire $\langle 112 \rangle$ -oriented sidewalls [Figure 8.6(b)], as well as the atomic reconstructions of the different facets. In the case of the (111) facets, a typical 6×6 phase, that appears to be voltage dependent (Figure 8.6(c) and (d)), is obtained and demonstrates the presence of Au due its diffusion from the Au seed particle, seen on top of the wire in Figure 8.6(a)[20].

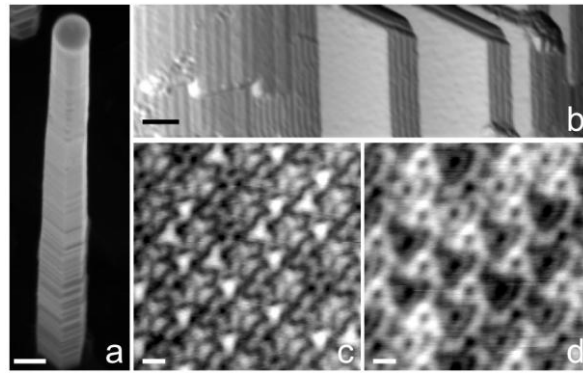


Fig. 8.5: SEM images of different structures based on nanowires contacted with the nanoprobe : (a) MEMS resonator involving a Si beam, (b) Si nanowire deposited on a SiO_2 surface and contacted with two tips; (c) freestanding InAs nanowires contacted with four tips; (d) Si nanowire lifted from the substrate and connected with four tips. (a) scalebar: $100\mu\text{m}$; (b), (c), (d) scalebar: $1\mu\text{m}$.

Careful procedures are also required to ensure that the sidewalls of III-V semiconductor nanowires are oxide-free; the nanowires illustrated here were grown at IEMN under UHV by molecular beam epitaxy, see [21] for growth details. If successful, then the $I(V)$ curves measured between a single tip and an InAsSb nanowire in contact with the Si(111) substrate, that is held at ground, has a ohmic behaviour. Thanks to the precision of the STM scanners, four tips can be brought into electrical contacts with an InAsSb nanowire such as the one visible in the centre of the SEM image of Figure 8.7(a). Tips 1 and 3 are connected respectively to the gold catalyst and to the base of the wire and used as source and drain electrodes for driving the current through the wire. Tips 2 and 4 are the potential probes. When a current is passed through the wire, the potential drop measured between the inner probes is found to be linearly proportional to the current intensity as shown in Figure 8.7(b). The gradient of the curves yields the resistance of the nanowires for a given separation between the inner probes. By changing the position of the tips 2 and 4, a set of $V(I)$ characteristics were acquired for different se-

parations between the inner probes. From these $V(I)$ curves, we obtain the resistance R_{NW} that is found to linearly increase with the tip separation L , as shown in the inset of Figure 8.7(b). The slope yields a resistance per unit length R_{NW}/L of $7.6 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ for an $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ nanowire with a diameter of 100 nm.

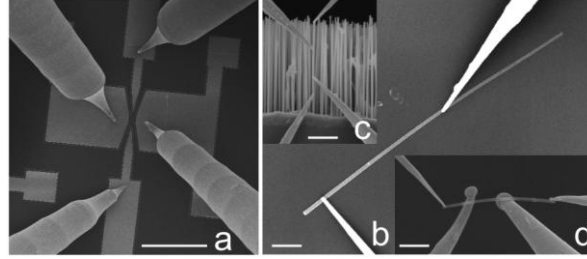


Fig. 8.6: (a) SEM image of a Si nanowire grown in the [111] direction from a gold island that was synthesized on a Si(111) surface. Scalebar: 200 nm; (b) large scale STM image of the surface of a silicon nanowire deposited on a silicon substrate. The average diameter of the nanowire is 120 nm. Scalebar: 10 nm, $V_{\text{bias}} = +2.0 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 100 \text{ pA}$; (c) and (d) atomic-resolution filled and empty state images of a (111) facet of a Si nanowire showing a 6×6 phase. Scalebar: 1nm. (c) $V_{\text{bias}} = -1.3 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 100 \text{ pA}$; (d) $V_{\text{bias}} = 1.3 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 100 \text{ pA}$.

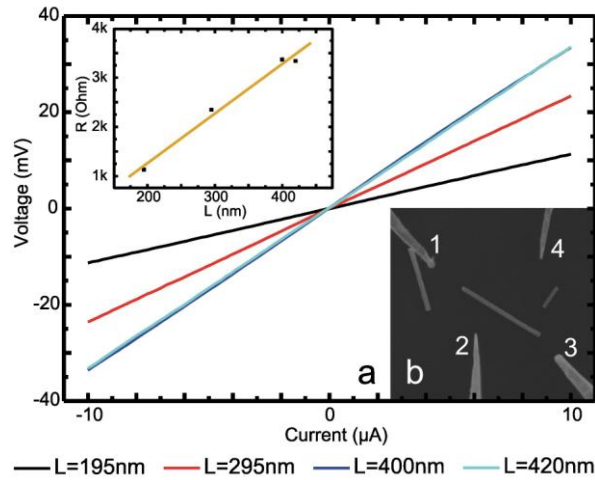


Fig.8.7: (a) V-I curves measured as a function of the inter-probe distance measured by the collinear four-probe method on an $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ nanowire. Inset: plot of the resistance values compared to the inter-probe distance; (b) SEM image of the four probes, labeled 1 to 4, ready to be connected to a nanowire deposited on a Si(111) substrate. The inter-probe distance will be measured between the two inner probes (2 and 4).

In order to separate the surface effects from geometrical considerations, the nanowires can also be characterized in a free-standing position as shown in Figure 8.8, where an InAs nanowire has been directly contacted on its original substrate.

After an electrical contact has been made with the tip located at the bottom of the nanowire, a gentle manipulation can be exerted to detach it from the substrate. Such configuration allows to perform transport measurements with a nanowire fully suspended that can also be bent to characterize its transport properties under mechanical strain [Figure 8.8(b) and (c)].

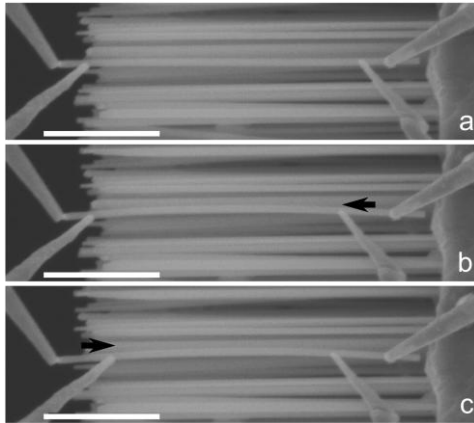


Fig. 8.8: SEM images of a single InAs nanowire, that has been detached from the substrate and is fully suspended between four tips. While the outer tips are always in mechanical contact with the nanowire, the inner tips are moved along the nanowire between successive transport measurements. The lateral shift of the inner STM tips is achieved thanks to the precise control of the system in tip-positioning. Scalebars: 1 μm .

8.4 Conclusion

We have shown that Scanning Electron Microscopy, Scanning Tunneling Microscopy and four point DC electrical measurements can be combined in a unique platform in ultra high vacuum to study the structural and electrical properties of nanostructures. To reach that scheme, the control system is a key component of the instrument for the successful localization of nanometer-sized objects like single semiconductor nanowire and the characterization of their atomic-scale topography and nanoscale electrical properties.

Compared to the commonly used methods for contacting single nanostructures, the measurements performed with the Nanoprobe allow faster and cheaper charac-

terization of nanometer-sized electronic devices. Moreover, the absence of air exposure between measurements and the Ultra-High Vacuum chamber provide the best controlled atmosphere for characterization.

This technique not only gives the opportunity of a full characterization of nanostructures, but the four tips may be thought as manipulators for controlled strain characterization or direct assembly of nanosized blocks.

References

- [1] Cui, Y., Wei, Q., Park, H., Lieber, C.M.: Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* **293**. 1289-1292 (2001)
- [2] Wan, Q., Li, Q.H., Chen, Y.J., Wang, T.H., He, X.L., Li, J.P., Lin, C.L.: Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.* **84**. 3654-3656 (2004)
- [3] Wang, J., Gudixsen, M.S., Duan, X., Cui, Y., Lieber, C.M.: Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. *Science* **293**. 1455-1457 (2001)
- [4] Haraguchi, K., Katsuyama, T., Hiruma, K., Ogawa, K.: GaAs pn junction formed in quantum wire crystals *Appl. Phys. Lett.* **60**. 745-747 (1992)
- [5] Cui, Y., Lieber, C.M.: Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science* **291**. 851-853 (2001)
- [6] Stern, E., Klemic, J.F., Routenberg, D.A., Wyrembak, P.N., Turner-Evans, D.B., Hamilton, A.D., LaVan, D.A., Fahmy, T.M., Reed, M.A.: Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires. *Nature* **445**. 519-522 (2007)
- [7] Minot, E.D., Kelkensberg, F., van Kouwen, M., van Dam, J.A., Kouwenhoven, L.P., Zwiller, V., Borgström, M.T., Wunnicke, O., Verheijen, M.A., Bakkers, E.P.A.M.: Single quantum dot nanowire LEDs. *Nano Lett.* **7**. 367-371 (2007)
- [8] Tans, S.J., Verschueren, A.R.M., Dekker, C.: Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **393**. 49-52 (1998)
- [9] Dobrev, D., Vetter, J., Angert, N., Neumann, R.: Electrochemical growth of copper single crystals in pores of polymer ion-track membranes. *Appl. Phys. A-Mater.* **69**. 233-237 (1999)
- [10] Zhou, Weilie, Wang, Z.L.: *Scanning Microscopy for Nanotechnology, Techniques and Applications*. Springer (2007)
- [11] Elliott, S.L., Broom, R.F., Humphreys, C.J.: Dopant profiling with the scanning electron microscope: a study of Si. *J. Appl. Phys.* **91**. 9116-9122 (2002)
- [12] Olesen, L., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Besenbacher, F., Schiøtz, J., Stoltze, P., Jacobsen, K.W., Nørskov, J.K.: Quantized conductance in an atom-sized point contact. *Phys. Rev. Lett.* **72**. 2251-2254 (1994)
- [13] Liu, H., Zhang, Y., Wang, D., Pan, M., Jia, J., Xue, Q.: Two-dimensional growth of Al films on Si(111)-7x7 at low-temperature. *Surf. Sci.* **571**. 5-11 (2004)
- [14] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E.: Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* **40**. 178-180 (1982)
- [15] Wildöer, J.W.G., Venema, L.C., Rinzler, A.G., Smalley, R.E., Dekker, C.: Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **391**. 59-62 (1998).
- [16] Auslaender, O.M., Steinberg, H., Yacoby, A., Tserkovnyak, Y., Halperin, B.I., Baldwin, K.W., Pfeiffer, L.N., West, K.W.: Spin-Charge Separation and Localization in One Dimension. *Science* **308**. 88 (2005).

-
- [17] Dong, L., Bush, J., Chirayos, V., Solanki, R., Jiao, J., Ono, Y., Conley Jr., J.F., Ulrich, B.D.: Dielectrophoretically Controlled Fabrication of Single-Crystal Nickel Silicide Nanowire Interconnects. *Nano Lett.* **5**. 2112 (2005).
 - [18] Patolsky, F., Lieber, C.M.: Nanowire nanosensors. *Materials Today* **8**. 20 (2005).
 - [19] Thelander, C., Agarwal, P., Brongersma, S., Eymery, J., Feiner, L.F., Forchel, A., Scheffler, M., Riess, W., Ohlsson, B.J., Gösele, U., Samuelson, L.: Nanowire-based one-dimensional electronics. *Materials Today* **9**. 28 (2006).
 - [20] Xu, T., Nys, J.P., Addad, A., Lebedev, O.I., Urbieto, A., Salhi, B., Berthe, M., Grandier, B., Stiévenard, D.: Faceted sidewalls of silicon nanowires: Au-induced structural reconstructions and electronic properties. *Phys. Rev. B* **81**. 115403 (2010).
 - [21] Thelander, C., Caroff, P., Plissard, S., Dey, A., Dick, K.: Effects of crystal phase mixing on the electrical properties of InAs nanowires. *Nano Lett.* **11**. 2424-2429 (2011).

Annexe C

Errata

Cette annexe concerne une erreur contenue dans le chapitre 4. Celle-ci a été décelée par l'auteur de ce mémoire de thèse après l'avoir remis aux rapporteurs et avant la soutenance. Cette section donnant une version écrite de la correction a été ajoutée par l'auteur au manuscrit final après la soutenance.

Dans la section 4.4.1 du chapitre 4, la figure 4.19 à la page 207 montre l'évolution du rendement quantique du phénomène d'ionisation par impact en fonction de la polarisation V_{bias} pour différentes valeurs du courant tunnel $I_{e^{-}tunnel}$. Ces courbes sont tirées du calcul du rendement quantique η donné par l'équation (4.19) à la page 206 et des données des mesures des courants I_n , I_p et $I_{e^{-}tunnel}$ de la figure 4.18 à la page 206.

Le rendement quantique η est le ratio entre la quantité de paires $e^{-} - h^{+}$ générées et la quantité d'électrons injectés par effet tunnel. Avec les mesures réalisées dans ce chapitre 4, les deux particules issues de l'ionisation par impact (les porteurs majoritaires et minoritaires) sont collectées. Le calcul de l'équation (4.19) fait le ratio entre la somme des courants de trous et d'électrons supplémentaires $I_{e^{-}} + I_{h^{+}}$ et le courant tunnel $I_{e^{-}tunnel}$. Il calcule donc bien le rendement concernant les courants générés par ionisation par impact puis collectés mais prend en compte les deux types de particules. Or, pour avoir l'information sur le nombre de paires $e^{-} - h^{+}$ créées, il ne faut prendre en compte qu'une seule des deux particules. Dans la référence [274], C. Chang *et al.* montrent un rendement quantique calculé à partir du courant de trous $I_{h^{+}}$. L'équation (4.19) devient donc :

$$\eta_{h^{+}} = \frac{I_{h^{+}}}{I_{e^{-}tunnel}}$$

La figure C.1(a) montre l'évolution de $\eta_{h^{+}}$ en fonction de V_{bias} et de $I_{e^{-}tunnel}$ avec les données des mesures des courants I_p et $I_{e^{-}tunnel}$ de la figure 4.18 à la page 206. Avec les données de cette même figure, nous avons également

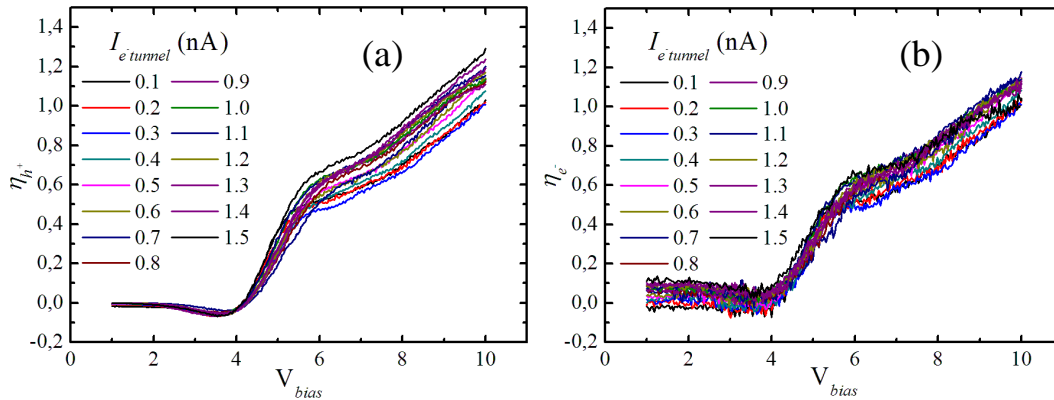


FIGURE C.1 – Rendements (a) η_{h^+} et (b) η_{e^-} calculés à partir des données du chapitre 4.

calculé le rendement en prenant le courant d'électrons :

$$\eta_{e^-} = \frac{I_{e^-}}{I_{e^-tunnel}}$$

dont les valeurs sont reportées sur la figure C.1(b).

Dans la description du comportement de η visible sur la figure 4.19 à la page 207, il est dit que le rendement quantique sature avec l'augmentation de $I_{e^-tunnel}$. Les figures C.1(a) et (b) montrent que les rendements η_{h^+} et η_{e^-} ont une évolution différente en fonction de $I_{e^-tunnel}$. η_{h^+} augmente (Fig. C.1(a)) et devient supérieur à 1 pour les hautes valeurs de tension et augmente avec $I_{e^-tunnel}$. Les raisons de cette évolution ne sont pas claires à présent. Les données concernant η_{e^-} (Fig. C.1(b)) sont plus bruitées, il est plus difficile d'en tirer une observation.

La figure C.2 permet de comparer η_{h^+} et η_{e^-} pour les différentes valeurs de $I_{e^-tunnel}$. Pour les faibles valeurs de polarisation V_{bias} , le rendement η_{e^-} devient progressivement supérieur à η_{h^+} avec l'augmentation de $I_{e^-tunnel}$, ce comportement peut être expliqué par les deux hypothèses de la section 4.4.4 à la fin du chapitre 4. Pour les valeurs les plus élevées de V_{bias} , les deux rendements η_{h^+} et η_{e^-} augmentent et restent similaires jusqu'à une transition à $I_{e^-tunnel} = 0,7$ nA. Après celle-ci, η_{e^-} semble rester constant puis légèrement diminuer jusqu'à $I_{e^-tunnel} = 1,5$ nA, où il devient inférieur à η_{h^+} qui continue d'augmenter.

La cause de cette transition n'est pas claire. Les électrons injectés par effet tunnel et ceux issus de l'ionisation par impact empruntent le même canal avant d'être collectés par la pointe connectée sur le plot n^{++} . Les interactions de Coulomb doivent donc être plus importantes dans cette zone, elles pourraient être avancées comme hypothèse pour comprendre la cause de cette transition avec l'augmentation de $I_{e^-tunnel}$.

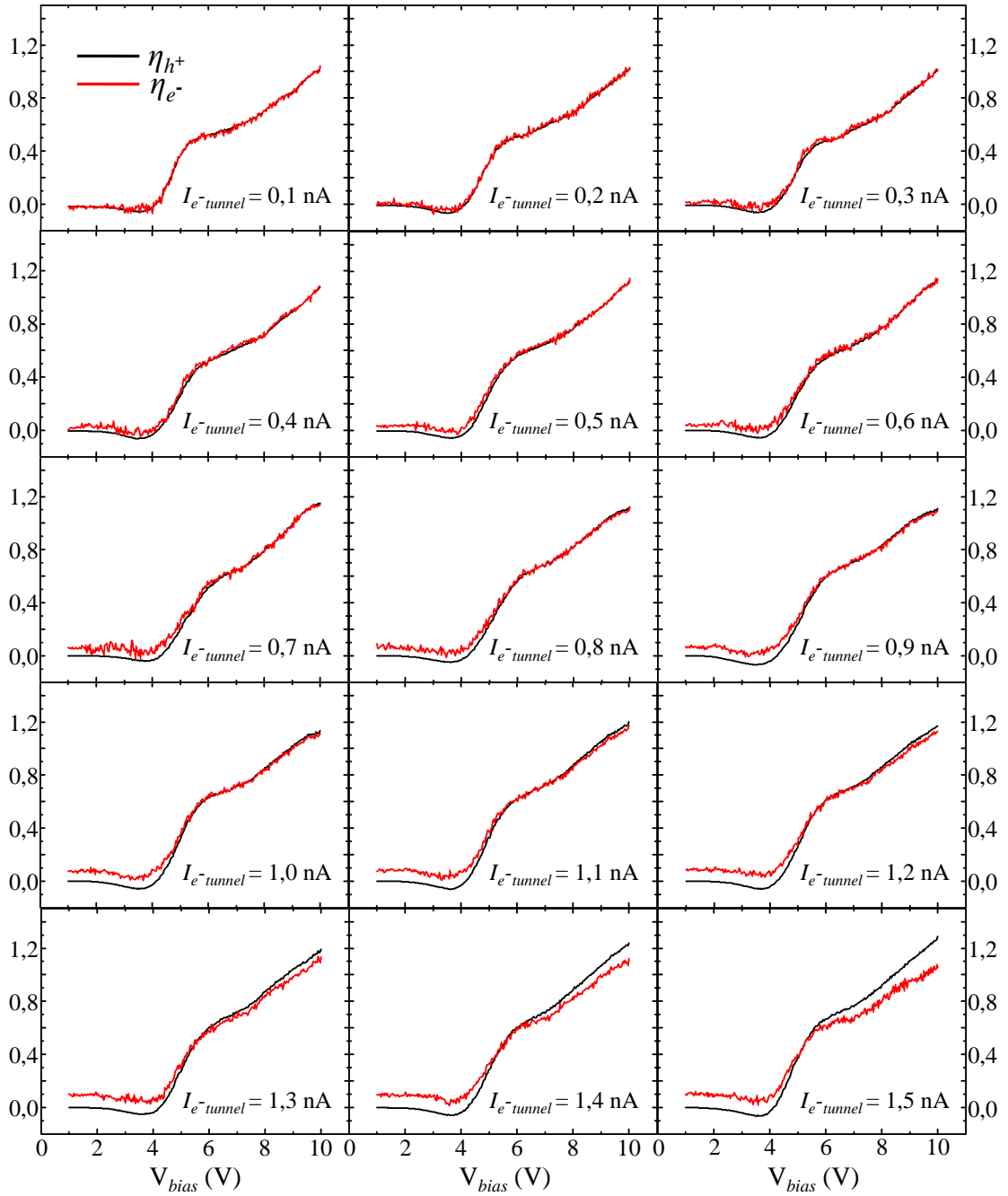


FIGURE C.2 – Comparaison des rendements η_{h^+} (en noir) et η_{e^-} (en rouge) calculés à partir des données du chapitre 4 pour les différentes valeurs de $I_{e^- tunnel}$.

Bibliographie

- [1] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang. Self-powered nanowire devices. *Nature Nanotechnology*, 5 :366–373, 2010.
- [2] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, and M. C. Beard. Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100 in a Quantum Dot Solar Cell. *Science*, 334(6062) :1530–1533, 2011.
- [3] C. Thelander, T. Mårtensson, M. T. Björk, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. Single-electron transistors in heterostructure nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 83(10) :2052–2054, 2003.
- [4] V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. A. M. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven. Signatures of Majorana Fermions in Hybrid Superconductor-Semiconductor Nanowire Devices. *Science*, 336(6084) :1003–1007, 2012.
- [5] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning Tunneling Microscopy. *Helv. Phys. Acta.*, 55 :726, 1982.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 40 :178–180, Jan 1982.
- [7] Leo Esaki. New Phenomenon in Narrow Germanium $p - n$ Junctions. *Phys. Rev.*, 109 :603–604, Jan 1958.
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :57–61, Jul 1982.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7×7 Reconstruction on $Si(111)$ Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :120–123, Jan 1983.
- [10] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B*, 31 :805–813, Jan 1985.
- [11] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :1998–2001, Jun 1983.

BIBLIOGRAPHIE

- [12] N. D. Lang. Resistance of a one-atom contact in the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B*, 36 :8173–8176, Nov 1987.
- [13] N. D. Lang, A. Yacoby, and Y. Imry. Theory of a single-atom point source for electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1499–1502, Oct 1989.
- [14] Joseph A. Stroscio and William J. Kaiser. *Scanning Tunneling Microscopy*. Academic Press, 1993.
- [15] L. Limot, J. Kröger, R. Berndt, A. Garcia-Lekue, and W. A. Hofer. Atom Transfer and Single-Atom Contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :126102, Apr 2005.
- [16] N. Néel, J. Kröger, L. Limot, T. Frederiksen, M. Brandbyge, and R. Berndt. Controlled Contact to a C_{60} Molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :065502, Feb 2007.
- [17] N. Néel, J. Kröger, L. Limot, K. Palotas, W. A. Hofer, and R. Berndt. Conductance and Kondo Effect in a Controlled Single-Atom Contact. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :016801, Jan 2007.
- [18] Lev Davidovich Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum mechanics : non-relativistic theory*, volume 3. Butterworth-Heinemann, 1958.
- [19] J. Bardeen. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.*, 6 :57–59, Jan 1961.
- [20] Y. L. Wang, H.-J. Gao, H. M. Guo, H. W. Liu, I. G. Batyrev, W. E. McMahon, and S. B. Zhang. Tip size effect on the appearance of a STM image for complex surfaces : Theory versus experiment for $Si(111) - 7 \times 7$. *Phys. Rev. B*, 70 :073312, Aug 2004.
- [21] M. S. Chung, T. E. Feuchtwang, and P. H. Cutler. Spherical tip model in the theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Surf. Sci.*, 187(2) :559–568, July 1987.
- [22] C. Julian Chen. Theory of Scanning Tunneling Spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6(2) :319–322, 1988.
- [23] C. J. Chen. Origin of atomic resolution on metal surfaces in Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :448–451, Jul 1990.
- [24] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen, and R. J. Wilson. Observation of Atomic Corrugation on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :2879–2882, Dec 1987.
- [25] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, and R. J. Behm. Atomic-Resolution Imaging of Close-Packed Metal Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :59–62, Jan 1989.

-
- [26] W. Sacks. Tip orbitals and the atomic corrugation of metal surfaces in Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. B*, 61 :7656–7668, Mar 2000.
- [27] A. L. Bassi, C. S. Casari, D. Cattaneo, F. Donati, S. Foglio, M. Passoni, C. E. Bottani, P. Biagioni, A. Brambilla, M. Finazzi, F. Ciccacci, and L. Duo. Bulk Cr tips for Scanning Tunneling Microscopy and Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 91(17) :173120, 2007.
- [28] G. Binnig and D. P. E. Smith. Single-tube three-dimensional scanner for Scanning Tunneling Microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 57(8) :1688–1689, 1986.
- [29] R. M. Feenstra, W. A. Thompson, and A. P. Fein. Real-space observation of π -bonded chains and surface disorder on $Si(111) - 2 \times 1$. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :608–611, Feb 1986.
- [30] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen. Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface : Graphite. *Phys. Rev. B*, 31 :2602–2605, Feb 1985.
- [31] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein. Tunneling spectroscopy of the $Si(111) - 2 \times 1$ surface. *Surf. Sci.*, 181 :295–306, 1987.
- [32] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann, and B. S. Swartzentruber. Real-Space Observation of Surface States on $Si(111) 7 \times 7$ with the Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2032–2034, Nov 1985.
- [33] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth. $Si(001)$ Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1303–1306, Sep 1985.
- [34] Joseph A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein. Electronic Structure of the $Si(111) - 2 \times 1$ Surface by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2579–2582, Nov 1986.
- [35] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. Surface Electronic Structure of $Si(111) - 7 \times 7$ Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :1972–1975, May 1986.
- [36] Y. Hasegawa and Ph. Avouris. Direct observation of standing wave formation at surface steps using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1071–1074, Aug 1993.
- [37] Joseph A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta, and M. Weinert. Tunneling Spectroscopy of bcc (001) Surface States. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2960–2963, Oct 1995.

BIBLIOGRAPHIE

- [38] K. Nagaoka, M. J. Comstock, A. Hammack, and M. F. Crommie. Observation of spatially inhomogeneous electronic structure of *Si*(100) using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 71 :121304, Mar 2005.
- [39] M. Berthe, A. Urbieto, L. Perdigão, B. Grandidier, D. Deresmes, C. De-lerue, D. Stiévenard, R. Rurali, N. Lorente, L. Magaud, and P. Ordejón. Electron Transport via Local Polarons at Interface Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :206801, Nov 2006.
- [40] R. M. Feenstra, E. T. Yu, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, C. L. Lin, and G. D. Pettit. Cross-sectional imaging and spectroscopy of GaAs doping superlattices by Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 61(7) :795–797, 1992.
- [41] B. Grandidier, H. Chen, R. M. Feenstra, D. T. McInturff, P. W. Juodawlkis, and S. E. Ralph. Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of arsenic antisites in low temperature grown InGaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 74(10) :1439–1441, 1999.
- [42] R. M. Feenstra. Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of gold on the *GaAs*(110) surface. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7(4) :925–930, 1989.
- [43] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl, and M. F. Crommie. Giant phonon-induced conductance in Scanning Tunnelling Spectroscopy of gate-tunable graphene. *Nature Physics*, 4 :627–630, 2008.
- [44] E. Sutter, D. P. Acharya, J. T. Sadowski, and P. Sutter. Scanning Tunneling Microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001). *Appl. Phys. Lett.*, 94(13) :133101, 2009.
- [45] Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, and M. F. Crommie. Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. *Nature Physics*, 5 :722–726, 2009.
- [46] V. W. Brar, S. Wickenburg, M. Panlasigui, C-H. Park, T. O. Wehling, Y. Zhang, R. Decker, C Girit, A. V. Balatsky, S. G. Louie, A. Zettl, and M.F. Crommie. Observation of Carrier-Density-Dependent Many-Body Effects in Graphene via Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :036805, Jan 2010.
- [47] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H-Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl, and M. F. Crommie. Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy. *Nano Lett.*, 11(6) :2291–2295, 2011.

-
- [48] V. W. Brar, R. Decker, H-M. Solowan, Y. Wang, L. Maserati, K. T. Chan, H. Lee, C. Girit, A. Zettl, S. G. Louie, M. L. Cohen, and M. F. Crommie. Gate-controlled ionization and screening of cobalt adatoms on a graphene surface. *Nature Physics*, 7 :43–47, 2011.
- [49] O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode, and R. Wiesendanger. Real-Space Observation of Dipolar Antiferromagnetism in Magnetic Nanowires by Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :5212–5215, May 2000.
- [50] A. Hassanien, M. Gao, M. Tokumoto, and L. Dai. Scanning Tunneling Microscopy of aligned coaxial nanowires of polyaniline passivated carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 342 :479–484, 2001.
- [51] D. D. D. Ma, C. S. Lee, and S. T. Lee. Scanning Tunneling Microscopic study of boron-doped silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 79(15) :2468–2470, 2001.
- [52] B. Z. Liu and J. Nogami. A Scanning Tunneling Microscopy study of dysprosium silicide nanowire growth on *Si(001)*. *J. Appl. Phys.*, 93(1) :593–599, 2003.
- [53] E. Hilner, U. Hakanson, L. E. Fröberg, M. Karlsson, P. Kratzer, E. Lundgren, L. Samuelson, and A. Mikkelsen. Direct Atomic Scale Imaging of III-V Nanowire Surfaces. *Nano Lett.*, 8(11) :3978–3982, 2008.
- [54] T. Xu, J-P. Nys, A. Addad, O. I. Lebedev, A. Urbieto, B. Salhi, M. Berthe, B. Grandidier, and D. Stiévenard. Faceted sidewalls of silicon nanowires : Au-induced structural reconstructions and electronic properties. *Phys. Rev. B*, 81 :115403, Mar 2010.
- [55] Z. Zhang and C. M. Lieber. Nanotube structure and electronic properties probed by Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 62(22) :2792–2794, 1993.
- [56] M. Ge and K. Sattler. Scanning Tunneling Microscopy of single-shell nanotubes of carbon. *Appl. Phys. Lett.*, 65(18) :2284–2286, 1994.
- [57] K. Sattler. Scanning Tunneling Microscopy of carbon nanotubes and nanocones. *Carbon*, 33(7) :915–920, 1995.
- [58] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391 :59–62, Jan 1998.
- [59] T. W. Odom, J-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391 :62–64, Jan 1998.

BIBLIOGRAPHIE

- [60] L. C. Venema, V. Meunier, Ph. Lambin, and C. Dekker. Atomic structure of carbon nanotubes from Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. B*, 61 :2991–2996, Jan 2000.
- [61] P. M. Albrecht and J. W. Lyding. Ultrahigh-vacuum Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of single-walled carbon nanotubes on hydrogen-passivated Si(100) surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 83(24) :5029–5031, 2003.
- [62] M. Berthe, S. Yoshida, Y. Ebine, K. Kanazawa, A. Okada, A. Taninaka, O. Takeuchi, N. Fukui, H. Shinohara, S. Suzuki, K. Sumitomo, Y. Kobayashi, B. Grandidier, D. Stiévenard, and H. Shigekawa. Reversible Defect Engineering of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Scanning Tunneling Microscopy. *Nano Lett.*, 7(12) :3623–3627, 2007.
- [63] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and Fasel R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466 :470–473, May 2010.
- [64] C. Tao, L. Jiao, O.V. Yazyev, Y-C. Chen, J. Feng, X. Zhang, R. B. Capaz, J. M. Tour, A. Zettl, S. G. Louie, H. Dai, and M. F. Crommie. Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons. *Nature Physics*, 7 :616–620, May 2011.
- [65] D. Katz, T. Wizansky, O. Millo, E. Rothenberg, T. Mokari, and U. Bannin. Size-Dependent Tunneling and Optical Spectroscopy of CdSe Quantum Rods. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :086801, Jul 2002.
- [66] B. Legrand, B. Grandidier, J. P. Nys, D. Stiévenard, J. M. Gérard, and V. Thierry-Mieg. Scanning tunneling microscopy and scanning tunneling spectroscopy of self-assembled InAs quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 73(1) :96–98, 1998.
- [67] B. Grandidier, Y. M. Niquet, B. Legrand, J. P. Nys, C. Priester, D. Stiévenard, J. M. Gérard, and V. Thierry-Mieg. Imaging the Wave-Function Amplitudes in Cleaved Semiconductor Quantum Boxes. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :1068–1071, Jul 2000.
- [68] T. Maltezopoulos, A. Bolz, C. Meyer, C. Heyn, W. Hansen, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger. Wave-Function Mapping of InAs Quantum Dots by Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :196804, Nov 2003.
- [69] P. Liljeroth, P. A. Zeijlmans van Emmichoven, S. G. Hickey, H. Weller, B. Grandidier, G. Allan, and D. Vanmaekelbergh. Density of States Measured by Scanning-Tunneling Spectroscopy Sheds New Light on the

- Optical Transitions in PbSe Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :086801, Aug 2005.
- [70] P. Liljeroth, K. Jdira, L. Overgaag, B. Grandidier, S. Speller, and D. Vanmaekelbergh. Can Scanning Tunnelling Spectroscopy measure the density of states of semiconductor quantum dots? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(33) :3845–3850, May 2006.
- [71] G. Maruccio, M. Janson, A. Schramm, C. Meyer, T. Matsui, C. Heyn, W. Hansen, R. Wiesendanger, M. Rontani, and E. Molinari. Correlation Effects in Wave Function Mapping of Molecular Beam Epitaxy Grown Quantum Dots. *Nano Lett.*, 7(9) :2701–2706, 2007.
- [72] L. Jdira, K. Overgaag, R. Stiufiuc, B. Grandidier, C. Delerue, S. Speller, and D. Vanmaekelbergh. Linewidth of resonances in Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 77 :205308, May 2008.
- [73] A. Urbieto, B. Grandidier, J. P. Nys, D. Deresmes, D. Stiévenard, A. Lemaître, G. Patriarche, and Y. M. Niquet. Scanning Tunneling Spectroscopy of cleaved InAs/GaAs quantum dots at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 77 :155313, Apr 2008.
- [74] K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, P. Liljeroth, G. Mahieu, B. Grandidier, C. Delerue, and Allan G. Electron-phonon coupling and intervalley splitting determine the linewidth of single-electron transport through PbSe nanocrystals. *J. Chem. Phys.*, 131(22) :224510, 2009.
- [75] M. Grobis, X. Lu, and M. F. Crommie. Local electronic properties of a molecular monolayer : C_{60} on $Ag(001)$. *Phys. Rev. B*, 66 :161408, Oct 2002.
- [76] X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, Steven G. Louie, and M. F. Crommie. Spatially Mapping the Spectral Density of a Single C_{60} Molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :096802, Mar 2003.
- [77] X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, Steven G. Louie, and M. F. Crommie. Charge transfer and screening in individual C_{60} molecules on metal substrates : A Scanning Tunneling Spectroscopy and theoretical study. *Phys. Rev. B*, 70 :115418, Sep 2004.
- [78] R. Yamachika, M. Grobis, A. Wachowiak, and M. F. Crommie. Controlled Atomic Doping of a Single C_{60} Molecule. *Science*, 304(5668) :281–284, 2004.
- [79] Y. Wang, R. Yamachika, A. Wachowiak, M. Grobis, and M. F. Crommie. Tuning fulleride electronic structure and molecular ordering via variable layer index. *Nature Materials*, 7 :194–197, Mar 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [80] M. Dürr, A. Biedermann, Z. Hu, U. Höfer, and T. F. Heinz. Probing High-Barrier Pathways of Surface Reactions by Scanning Tunneling Microscopy. *Science*, 296(5574) :1838–1841, 2002.
- [81] J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli, and G. Ertl. Atomic and Macroscopic Reaction Rates of a Surface-Catalyzed Reaction. *Science*, 278(5345) :1931–1934, 1997.
- [82] M. McEllistrem, M. Allgeier, and J. J. Boland. Dangling Bond Dynamics on the $Si(100) - 2 \times 1$ Surface : Dissociation, Diffusion, and Recombination. *Science*, 279(5350) :545–548, 1998.
- [83] C. Sachs, M. Hildebrand, S. Völkening, J. Wintterlin, and G. Ertl. Spatiotemporal Self-Organization in a Surface Reaction : From the Atomic to the Mesoscopic Scale. *Science*, 293(5535) :1635–1638, 2001.
- [84] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho. Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Science*, 280(5370) :1732–1735, 1998.
- [85] R. Berndt, R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, W. D. Schneider, and M. Tschudy. Photon Emission at Molecular Resolution Induced by a Scanning Tunneling Microscope. *Science*, 262(5138) :1425–1427, 1993.
- [86] X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science*, 299(5606) :542–546, 2003.
- [87] R. C. Jaklevic and J. Lambe. Molecular Vibration Spectra by Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 17 :1139–1140, Nov 1966.
- [88] J. Lambe and R. C. Jaklevic. Molecular Vibration Spectra by Inelastic Electron Tunneling. *Phys. Rev.*, 165 :821–832, Jan 1968.
- [89] J. Klein, A. Léger, M. Belin, D. Défourneau, and M. J. L. Sangster. Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junctions. *Phys. Rev. B*, 7 :2336–2348, Mar 1973.
- [90] B. N. J. Persson and A. Baratoff. Inelastic electron tunneling from a metal tip : The contribution from resonant processes. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :339–342, Jul 1987.
- [91] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, and B. I. Lundqvist. Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4410–4413, Jun 1997.
- [92] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho. Localization of Inelastic Tunneling and the Determination of Atomic-Scale Structure with Chemical Specificity. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1724–1727, Feb 1999.

-
- [93] J. R. Hahn, H. J. Lee, and W. Ho. Electronic Resonance and Symmetry in Single-Molecule Inelastic Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :1914–1917, Aug 2000.
- [94] M. Grobis, K. H. Khoo, R. Yamachika, Xinghua Lu, K. Nagaoka, Steven G. Louie, M. F. Crommie, H. Kato, and H. Shinohara. Spatially Dependent Inelastic Tunneling in a Single Metallofullerene. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :136802, Apr 2005.
- [95] Y. Wang, E. Kioupakis, X. Lu, D. Wegner, R. Yamachika, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, S. G. Louie, and M. F. Crommie. Spatially resolved electronic and vibronic properties of single diamondoid molecules. *Nature Materials*, 7 :38–42, Nov 2008.
- [96] J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, and R. R. Schlittler. Photon emission with the Scanning Tunneling Microscope. *Z. Phys. B*, 72(4) :497–501, 1988.
- [97] J. H. Coombs, J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. K. Sass, and R. R. Schlittler. Photon emission experiments with The Scanning Tunnelling Microscope. *J. Microsc.*, 152(2) :325–336, 1988.
- [98] P. Renaud and S. F. Alvarado. Mapping quantum-well energy profiles of III-V heterostructures by Scanning-Tunneling-Microscope-excited luminescence. *Phys. Rev. B*, 44 :6340–6343, Sep 1991.
- [99] A. W. McKinnon, M. E. Welland, T. M. H. Wong, and J. K. Gimzewski. Photon-emission Scanning Tunneling Microscopy of silver films in ultra-high vacuum : A spectroscopic method. *Phys. Rev. B*, 48 :15250–15255, Nov 1993.
- [100] M. Pfister, M. B. Johnson, S. F. Alvarado, H. W. M. Salemink, U. Marti, D. Martin, F. Morier-Genoud, and F. K. Reinhart. Atomic structure and luminescence excitation of $GaAs/(AlAs)_n(GaAs)_m$ quantum wires with the Scanning Tunneling Microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 65(9) :1168–1170, 1994.
- [101] B. Garni, J. Ma, N. Perkins, J. Liu, T. F. Kuech, and M. G. Lagally. Scanning Tunneling Microscopy and tunneling luminescence of the surface of GaN films grown by vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 68(10) :1380–1382, 1996.
- [102] D. L. Abraham, A. Veider, Ch. Schönenberger, H. P. Meier, D. J. Arent, and S. F. Alvarado. Nanometer resolution in luminescence microscopy of III-V heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 56(16) :1564–1566, 1990.
- [103] J. G. Keizer, J. K. Garleff, and P. M. Koenraad. Simple and efficient Scanning Tunneling Luminescence detection at low-temperature. *Rev. Sci. Instrum.*, 80(12) :123704, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [104] R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson. Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :3796–3799, Dec 1991.
- [105] R. Berndt and J. K. Gimzewski. Injection luminescence from CdS(11-20) studied with Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. B*, 45 :14095–14099, Jun 1992.
- [106] G. Hoffmann, J. Kliewer, and R. Berndt. Luminescence from Metallic Quantum Wells in a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :176803, Oct 2001.
- [107] A. Okada, K. Kanazawa, K. Hayashi, N Okawa, T. Kurita, O. Takeuchi, and H. Shigekawa. Anomalous Light Emission from Metal Phthalocyanine Films on Au(111) Activated by Tunneling-Current-Induced Surface Plasmon. *Appl. Phys. Express*, 3(1) :015201, 2010.
- [108] H. Shigekawa, S. Yoshida, O. Takeuchi, M. Aoyama, Y. Terada, H. Kondo, and H. Oigawa. Nanoscale dynamics probed by laser-combined Scanning Tunneling Microscopy. *Thin Solid Films*, 516(9) :2348–2357, 2008.
- [109] Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa. Laser-combined Scanning Tunnelling Microscopy for probing ultrafast transient dynamics. *J. Phys. Condens. Matter*, 22(26) :264008, Jul 2010.
- [110] A. Othonos. Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 83(4) :1789–1830, 1998.
- [111] J. Shah. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, volume 115 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer, 1999.
- [112] R. J. Hamers and D.G. Cahill. Ultrafast time resolution in scanned probe microscopies : Surface photovoltage on Si(111)- 7×7). *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9(2) :514–518, 1991.
- [113] H. Shigekawa, O. Takeuchi, and M. Aoyama. Development of femtosecond time-resolved Scanning Tunneling Microscopy for nanoscale science and technology. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(6) :582–588, 2005.
- [114] S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi, and H. Shigekawa. Microscopic Basis for the Mechanism of Carrier Dynamics in an Operating $p - n$ Junction Examined by Using Light-Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :026802, Jan 2007.

-
- [115] S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi, and H. Shigekawa. Nanoscale Mapping of Built-in Potential in *GaAs p-n* Junction Using Light-Modulated Scanning Tunneling Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47(7) :6117–6120, 2008.
- [116] H. Shigekawa. *Handbook of Nanophysics - Vol 6 Nanoelectronics and nanophotonics*, volume 6. CRC Press, 2010.
- [117] Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa. Laser-Combined Scanning Tunneling Microscopy on the Carrier Dynamics in Low-Temperature-Grown GaAs/AlGaAs/GaAs. *Advances in Optical Technologies*, 2011 :510186, 2011.
- [118] H. Shigekawa, O. Takeuchi, M. Aoyama, Y. Terada, H. Kondo, and H. Oigawa. How to realize ultimate spatial and temporal resolutions by laser-combined Scanning Tunneling Microscopy? *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 901E :0901–Ra15–01.1–0901–Ra15–01.12, 2006.
- [119] W. Pfeiffer, F. Sattler, S. Vogler, G. Gerber, J.-Y. Grand, and R. Möller. Photoelectron emission in femtosecond laser assisted Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. B*, 64(2) :265–268, 1997.
- [120] Y. Tareda, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa. Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy. *Nature Photonics*, 4 :869–874, Dec 2010.
- [121] A. Dolocan, D. P. Acharya, P. Zahl, P. Sutter, and N. Camillone. Two-Color Ultrafast Photoexcited Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. C*, 115(20) :10033–10043, 2011.
- [122] S. Yoshida, R. Terada, Y. Oshima, O. Takeuchi, and H. Shigekawa. Nanoscale probing of transient carrier dynamics modulated in a GaAs-PIN junction by laser-combined Scanning Tunneling Microscopy. *Nanoscale*, 4 :757–761, 2012.
- [123] C. Thelander, K. A. Dick, Borgström M. T., L. E. Fröberg, P. Caroff, H. A. Nilsson, and L. Samuelson. The electrical and structural properties of n-type InAs nanowires grown from metal-organic precursors. *Nanotechnology*, 21(20) :205703, 2010.
- [124] C. L. Petersen, F. Grey, I. Shiraki, and S. Hasegawa. Microfour-point probe for studying electronic transport through surface states. *Appl. Phys. Lett.*, 77(23) :3782–3784, 2000.
- [125] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Kanagawa, T. Tanikawa, I. Matsuda, C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Boggild, and F. Grey. Electrical conduction through surface superstructures measured by microscopic four-point probes. *Surf. Rev. Lett.*, 10(6) :963–980, 2003.

BIBLIOGRAPHIE

- [126] S. Hasegawa, I. Shiraki, T. Tanikawa, C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Boggild, and F. Grey. Direct measurement of surface-state conductance by microscopic four-point probe method. *J. Phys. Condens. Matter*, 14(35) :8379, 2002.
- [127] S. Hasegawa and F. Grey. Electronic transport at semiconductor surfaces - from point-contact transistor to micro-four-point probes. *Surf. Sci.*, 500(1-3) :84–104, 2002.
- [128] S. Keller, S. Mouaziz, G. Boero, and J. Brugger. Microscopic four-point probe based on SU-8 cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.*, 76(12) :125102, 2005.
- [129] T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Kanagawa, and S. Hasegawa. Surface-State Electrical Conductivity at a Metal-Insulator Transition On Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :016801, Jun 2004.
- [130] T. Tanikawa, I. Matsuda, R. Hobarra, and S. Hasegawa. Variable-Temperature Micro-Four-Point Probe Method for Surface Electrical Conductivity Measurements in Ultrahigh Vacuum. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 1 :50–56, 2003.
- [131] M. A. Voelker. Construction of a dual-tip Scanning Tunneling Microscope : A prototype nanotechnology workstation., 1993.
- [132] H. Watanabe, C. Manabe, T. Shigematsu, and M. Shimizu. Dual-Probe Scanning Tunneling Microscope : Measuring a carbon nanotube ring transistor. *Appl. Phys. Lett.*, 78(19) :2928–2930, 2001.
- [133] H. Grube, B. C. Harrison, J. Jia, and J. J. Boland. Stability, resolution, and tip–tip imaging by a Dual-Probe Scanning Tunneling Microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 72(12) :4388–4392, 2001.
- [134] H. Okamoto and D. Chen. An ultrahigh vacuum dual-tip Scanning Tunneling Microscope operating at 4.2 K. *Rev. Sci. Instrum.*, 72(12) :4398–4403, 2001.
- [135] Ch. Gerber, G. Binnig, H. Fuchs, O. Marti, and H. Rohrer. Scanning Tunneling Microscope combined with a Scanning Electron Microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 57(2) :221–224, 1986.
- [136] A. Emundts, P. Coenen, G. Pirug, B. Voigtländer, H. P. Bonzel, and P. Wynblatt. Combination of a Besocke-type Scanning Tunneling Microscope with a Scanning Electron Microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 72(9) :3546–3551, 2001.
- [137] B. S. Simpkins, P. E. Pehrsson, and A. R. Laracuente. Electronic conduction in GaN nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 88(7) :072111, 2006.

-
- [138] J. Wensorra, M. I. Lepsa, K. M. Indlekofer, A. Föster, P. Jaschinsky, B. Voigtländer, G. Pirug, and H. Lüth. Ohmic contacts for GaAs based nanocolumns. *Phys. Status Solidi A*, 203(14) :3559–3564, 2006.
- [139] P. Jaschinsky, P. Coenen, G. Pirug, and B. Voigtländer. Design and performance of a beetle-type double-tip Scanning Tunneling Microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 77(9) :093701, 2006.
- [140] P. Jaschinsky, J. Wensorra, M. I. Lepsa, J. Myslivecek, and B. Voigtländer. Nanoscale charge transport measurements using a double-tip Scanning Tunneling Microscope. *J. Appl. Phys.*, 104(9) :094307, 2008.
- [141] I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, and S. Hasegawa. Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum. *Surf. Sci.*, 493(1-3) :633–643, 2001.
- [142] T. H. Kim, Z. Wang, J. F. Wendelken, H. H. Weitering, W. Li, and A. P. Li. A cryogenic Quadraprobe Scanning Tunneling Microscope system with fabrication capability for nanotransport research. *Rev. Sci. Instrum.*, 78(12) :123701, 2007.
- [143] M. Noyong, K. Blech, A. Rosenberger, V. Klocke, and U. Simon. In situ nanomanipulation system for electrical measurements in SEM. *Meas. Sci. Technol.*, 18(12) :N84, 2007.
- [144] RHKTechnology. <http://www.rhk-tech.com/4probe.php>.
- [145] UNISOKU. <http://www.unisoku.com/products/UhvUltStmAfm4probe-usm14004P.html>.
- [146] OMICRON Nanotechnology. <http://www.omicron.de/en/products/uhv-nanoprobe/instrument-concept>.
- [147] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, and R. Hobara. Transport at surface nanostructures measured by four-tip STM. *Cur. Appl. Phys.*, 2(6) :465–471, 2002.
- [148] I. Matsuda, M. Ueno, T. Hirahara, R. Hobara, H. Morikawa, C. Liu, and S. Hasegawa. Electrical Resistance of a Monatomic Step on a Crystal Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :236801, Nov 2004.
- [149] I. Matsuda, C. Liu, T. Hirahara, M. Ueno, T. Tanikawa, T. Kanagawa, R. Hobara, S. Yamazaki, S. Hasegawa, and K. Kobayashi. Electron-Phonon Interaction and Localization of Surface-State Carriers in a Metallic Monolayer. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :146805, Oct 2007.
- [150] H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, T. Kanagawa, S. Hasegawa, J. Okabayashi, S. Toyoda, M. Oshima, and K. Ono. Nonmetallic transport of a quasi-one-dimensional metallic $Si(557) - Au$ surface. *Phys. Rev. B*, 70 :113404, Sep 2004.

BIBLIOGRAPHIE

- [151] T. Kanagawa, R. Hobarra, I. Matsuda, T. Tanikawa, A. Natori, and S. Hasegawa. Anisotropy in Conductance of a Quasi-One-Dimensional Metallic Surface State Measured by a Square Micro-Four-Point Probe Method. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :036805, Jul 2003.
- [152] R. Hobarra, N. Nagamura, S. Hasegawa, I. Matsuda, Y. Yamamoto, Y. Miyatake, and T. Nagamura. Variable-temperature independently driven four-tip Scanning Tunneling Microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 78(5) :053705, 2007.
- [153] S. Hasegawa, S. Norio, I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, T. Nagao, and F. Grey. Surface-State Bands on Silicon Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface Superstructure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 :3815–3822, 2000.
- [154] L. J. Van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts*, 13(1) :1–9, 1958.
- [155] L. J. Van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech. Rev.*, 20(8) :220–224, 1958.
- [156] L. J. Van der Pauw. Determination of resistivity tensor and Hall tensor of anisotropic conductors. *Philips Res. Repts*, 16 :187–195, 1961.
- [157] J. Nogami, S. I. Park, and C. F. Quate. Behavior of indium on the Si(111)7 x 7 surface at low-metal coverage. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6(4) :1479–1482, 1988.
- [158] T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A. Kakizaki, and S. Kono. Surface electronic structure of a single-domain Si(111)4x1-In surface : a synchrotron radiation photoemission study. *Surf. Sci.*, 325(1-2) :33–44, 1995.
- [159] M. M. Fogler, S. Teber, and B. I. Shklovskii. Variable-range hopping in quasi-one-dimensional electron crystals. *Phys. Rev. B*, 69 :035413, Jan 2004.
- [160] P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, 7 :406–411, 2008.
- [161] M. K. Yakes, D. Gunlycke, J. L. Tedesco, P. M. Campbell, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, D. K. Gaskill, P. E. Sheehan, and A. R. Laracuate. Conductance Anisotropy in Epitaxial Graphene Sheets Generated by Substrate Interactions. *Nano Lett.*, 10(5) :1559–1562, 2010.
- [162] A. Bannani, C. A. Bobisch, and R. Möller. Studies on the Bi/Si(100) - (2 x 1) interface. *Appl. Phys. Lett.*, 93(3) :032111, 2008.

-
- [163] A. Bannani, C. A. Bobisch, and R. Möller. Ballistic Electron Microscopy of Individual Molecules. *Science*, 315 :1824–1828, 2007.
- [164] P. Muralt and D. W. Pohl. Scanning Tunneling Potentiometry. *Appl. Phys. Lett.*, 48(8) :514–516, 1986.
- [165] A. Bannani, C. A. Bobisch, and R. Möller. Local potentiometry using a multiprobe Scanning Tunneling Microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 79(8) :083704, 2008.
- [166] J. Homoth, M. Wenderoth, T. Druga, L. Winking, R. G. Ulbrich, C. A. Bobisch, B. Weyers, A. Bannani, E. Zubkov, A. M. Bernhart, M. R. Kaspers, and R. Möller. Electronic Transport on the Nanoscale : Ballistic Transmission and Ohm’s Law. *Nano Lett.*, 9(4) :1588–1592, 2009.
- [167] S. H. Ji, J. B. Hannon, R. M. Tromp, V. Perebeinos, J. Tersoff, and F. M. Ross. Atomic-scale transport in epitaxial graphene. *Nature Materials*, 11 :114–119, 2012.
- [168] H. Okino, I. Matsuda, R. Hobarra, Y. Hosomura, S. Hasegawa, and P. A. Bennett. In situ resistance measurements of epitaxial cobalt silicide nanowires on Si(110). *Appl. Phys. Lett.*, 86(23) :233108, 2005.
- [169] S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobarra, I. Matsuda, S. I. Honda, M. Katayama, and S. Hasegawa. Four-Point Probe Resistance Measurements Using PtIr-Coated Carbon Nanotube Tips. *Nano Lett.*, 7(4) :956–959, 2007.
- [170] S. Yoshimoto, Y. Murata, R. Hobarra, I. Matsuda, M. Kishida, H. Konishi, T. Ikuno, D. Maeda, T. Yasuda, S. I. Honda, H. Okado, K. Oura, M. Katayama, and S. Hasegawa. Electrical Characterization of Metal-Coated Carbon Nanotube Tips. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(51) :L1563–L1566, 2005.
- [171] Q. Chen, S. Wang, and L. M. Peng. Establishing Ohmic contacts for in situ current-voltage characteristic measurements on a carbon nanotube inside the Scanning Electron Microscope. *Nanotechnology*, 17(4) :1087, 2006.
- [172] H. Konishi, Y. Murata, W. Wongwiriyanpan, M. Kishida, K. Tomita, K. Motoyoshi, S. Honda, M. Katayama, S. Yoshimoto, K. Kubo, R. Hobarra, I. Matsuda, S. Hasegawa, M. Yoshimura, J. G. Lee, and H. Mori. High-yield synthesis of conductive carbon nanotube tips for multiprobe Scanning Tunneling Microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 78(1) :013703, 2007.
- [173] A. S. Walton, C. S. Allen, K. Critchley, M. Ł. Górzny, J. E. McKendry, R. M. D. Brydson, B. J. Hickey, and S. D. Evans. Four-probe electrical

BIBLIOGRAPHIE

- transport measurements on individual metallic nanowires. *Nanotechnology*, 18(6) :065204, 2007.
- [174] M. L. Górzny, A. S. Walton, M. Wnek, P. G. Stockley, and S. D. Evans. Four-probe electrical characterization of Pt-coated TMV-based nanostructures. *Nanotechnology*, 19(16) :165704, 2008.
- [175] A. Borrás, O. Gröning, J. Köble, and P. Gröning. Connecting Organic Nanowires. *Adv. Mater.*, 21(47) :4816–4819, 2009.
- [176] X. Lin, X. B. He, J. L. Lu, L. Gao, Huan Q., D. X. Shi, and Gao H. J. Four-Probe Scanning Tunneling Microscope with atomic resolution for electrical and electro-optical property measurements of nanosystems. *Chinese Phys.*, 14(8) :1536, 2005.
- [177] X. Lin, X. He, J. Lu, L. Gao, Q. Huan, Z. Deng, Z. Cheng, D. Shi, and H. Gao. Manipulation and four-probe analysis of nanowires in UHV by application of four tunneling microscope tips : a new method for the investigation of electrical transport through nanowires. *Surf. Interf. Anal.*, 38(6) :1096–1102, 2006.
- [178] X. Lin, X. B. He, T. Z. Yang, W. Guo, D. X. Shi, H.-J. Gao, D. D. D. Ma, S. T. Lee, F. Liu, and X. C. Xie. Intrinsic current-voltage properties of nanowires with Four-Probe Scanning Tunneling Microscopy : A conductance transition of ZnO nanowire. *Appl. Phys. Lett.*, 89(4) :043103, 2006.
- [179] J. Zhu, H. Peng, C. K. Chan, K. Jarausch, X. F. Zhang, and Y Cui. Hyperbranched lead selenide nanowire networks. *Nano Lett.*, 7(4) :1095–1099, 2007.
- [180] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(4) :3570–3575, 1990.
- [181] A. J. Melmed. The art and science and other aspects of making sharp tips. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9(2) :601–608, 1991.
- [182] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin, and E. Olsson. Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM. *Meas. Sci. Technol.*, 10(1) :11, 1999.
- [183] R. Morgan. An automatic electropolishing supervisor for preparing field ion microscope specimens. *J. Sci. Instrum.*, 44(9) :808, 1967.
- [184] M. Knoll and E. Ruska. Das elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 78(5) :318–339, 1932.

-
- [185] F. Brisset. *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*. EDP Sciences, 2008.
- [186] T. E. Everhart and R. F. M. Thornley. Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *J. Sci. Instrum.*, 37(7) :246–248, 1960.
- [187] Z. He, D. J. Smith, and P. A. Bennett. Endotaxial Silicide Nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :256102, Dec 2004.
- [188] Inc. Keithley Instruments. *Low Level Measurements Handbook : Precision DC Current, Voltage, and Resistance Measurements*. Keithley Instruments, Inc., 2004.
- [189] O. Wunnicke. Gate capacitance of back-gated nanowire field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 89(8) :083102, 2006.
- [190] S.M. Sze and K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-interscience, 2006.
- [191] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schio/tz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. No/rskov. Quantized conductance in an atom-sized point contact. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :2251–2254, Apr 1994.
- [192] H. Liu, Y. F. Zhang, D. Y. Wang, M. H. Pan, J. F. Jia, and Q. K. Xue. Two-dimensional growth of al films on si(111)-7times7 at low-temperature. *Surf. Sci.*, 571(1-3) :5–11, 2004.
- [193] Yi Cui and Charles M. Lieber. Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks. *Science*, 291(5505) :851–853, 2001.
- [194] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B. J. Ohlsson, U. Gösele, and L. Samuelson. Nanowire-based one-dimensional electronics. *Mater. Today*, 9(10) :28–35, 2006.
- [195] C. J. Meechan and J. A. Brinkman. Electrical Resistivity Study of Lattice Defects Introduced in Copper by 1.25-Mev Electron Irradiation at 80°K. *Phys. Rev.*, 103 :1193–1202, Sep 1956.
- [196] P. Vajda. Anisotropy of electron radiation damage in metal crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 49 :481–521, Jul 1977.
- [197] K. Nakamae, H. Fujioka, and K. Ura. Measurements of deep penetration of low-energy electrons into metal-oxide-semiconductor structure. *J. Appl. Phys.*, 52(3) :1306–1308, 1981.
- [198] M. A. Stevens-Kalceff. Electron-Irradiation-Induced Radiolytic Oxygen Generation and Microsegregation in Silicon Dioxide Polymorphs. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :3137–3140, Apr 2000.

BIBLIOGRAPHIE

- [199] K. A. Mkhoyan, J. Silcox, A. Ellison, D. Ast, and R. Dieckmann. Full Recovery of Electron Damage in Glass at Ambient Temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :205506, May 2006.
- [200] T. J. Kempa, J. F. Cahoon, S. K. Kim, R. W. Day, D. C. Bell, H. G. Park, and C. M. Lieber. Coaxial multishell nanowires with high-quality electronic interfaces and tunable optical cavities for ultrathin photovoltaics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(5) :1407–1412, 2012.
- [201] G. Bulgarini, M. E. Reimer, M. Hocevar, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, and V. Zwiller. Avalanche amplification of a single exciton in a semiconductor nanowire. *Nature Photonics*, 6 :455–458, 2012.
- [202] H. A. Nilsson, P. Samuelsson, P. Caroff, and H. Q. Xu. Supercurrent and Multiple Andreev Reflections in an InSb Nanowire Josephson Junction. *Nano Lett.*, 12(1) :228–233, 2012.
- [203] T. Bryllert, L. E. Wernersson, L. E. Froberg, and L. Samuelson. Vertical high-mobility wrap-gated InAs nanowire transistor. *IEEE Electron Device Letters*, 27(5) :323–325, may 2006.
- [204] S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, X. Zhou, P. K. L. Yu, E. T. Yu, and D. Wang. High Electron Mobility InAs Nanowire Field-Effect Transistors. *Small*, 3(2) :326–332, 2007.
- [205] K. Blekker, B. Munstermann, A. Matiss, Q. T. Do, I. Regolin, W. Brockerhoff, W. Prost, and F. J. Tegude. High-Frequency Measurements on InAs Nanowire Field-Effect Transistors Using Coplanar Waveguide Contacts. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 9(4) :432–437, july 2010.
- [206] S. Csonka, L. Hofstetter, F. Freitag, S. Oberholzer, C. Schönenberger, T. S. Jespersen, M. Aagesen, and J. Nygård. Giant Fluctuations and Gate Control of the g -Factor in InAs Nanowire Quantum Dots. *Nano Lett.*, 8(11) :3932–3935, 2008.
- [207] M. T. Björk, A. Fuhrer, A. E. Hansen, M. W. Larsson, L. E. Fröberg, and L. Samuelson. Tunable effective g factor in InAs nanowire quantum dots. *Phys. Rev. B*, 72 :201307, Nov 2005.
- [208] V. N. Brudnyi, S. N. Grinyaev, and N. G. Kolin. The electrical and optical properties of InAs irradiated with electrons (~ 2 MeV) : The energy structure of intrinsic point defects. *Semiconductors*, 39 :385–394, 2005.
- [209] A. Y. Cho and J. R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Prog. Solid State Chem.*, 10(3) :157–191, 1975.

- [210] K. G. Günther. *Z. Naturforsch.*, 13a :1081, 1958.
- [211] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 4 :89–90, 1964.
- [212] Y. Sugita, H. Horiike, J. Kanasaki, and K. Tanimura. Structural instability of $Si(111) - (7 \times 7)$ induced by low-energy electron irradiation. *Surf. Sci.*, 593(1-3) :168–172, 2005.
- [213] B. Y. Han, Koji Nakayama, and J. H. Weaver. Electron- and photon-stimulated modification of GaAs(110), Si(100), and Si(111). *Phys. Rev. B*, 60 :13846–13853, Nov 1999.
- [214] R.F. Egerton, P. Li, and M. Malac. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron*, 35(6) :399–409, 2004.
- [215] P. S. Vergeles, N. M. Shmidt, E. E. Yakimov, and E. B. Yakimov. Effect of low energy electron irradiation on optical properties of InGaN/GaN light emitting structures. *Phys. Status Solidi C*, 8(4) :1265–1268, 2011.
- [216] B. Dierre, X. Yuan, Y. Yao, M. Yokoyama, and T. Sekiguchi. Impact of electron beam irradiation on the cathodoluminescence intensity for ZnO and GaN. *J. Mater. Sci.*, 19 :307–310, 2008.
- [217] K. Seshadri, K. Froyd, A. N. Parikh, D. L. Allara, M. J. Lercel, and H. G. Craighead. Electron-Beam-Induced Damage in Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem.*, 100(39) :15900–15909, 1996.
- [218] R. Bennowitz, M. Reichling, and E. Matthias. Force microscopy of cleaved and electron-irradiated $CaF_2(111)$ surfaces in ultra-high vacuum. *Surf. Sci.*, 387(1-3) :69–77, 1997.
- [219] F. L. Vook. Change in Thermal Conductivity upon Low-Temperature Electron Irradiation : GaAs. *Phys. Rev.*, 135 :A1742–A1749, Sep 1964.
- [220] K. Nakayama and J. H. Weaver. Electron-Stimulated Modification of Si Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :980–983, Feb 1999.
- [221] D. Brunel, A. Mayer, and T. Mélin. Imaging the Operation of a Carbon Nanotube Charge Sensor at the Nanoscale. *ACS Nano*, 4(10) :5978–5984, 2010.
- [222] D. B. Suyatin, C. Thelander, M. T. Björk, I. Maximov, and L. Samuelson. Sulfur passivation for ohmic contact formation to InAs nanowires. *Nanotechnology*, 18(10) :105307, 2007.
- [223] A.C. Ford, J. C. Ho, Y. L. Chueh, Y. C. Tseng, Z. Fan, J. Guo, J. Bokor, and A. Javey. Diameter-Dependent Electron Mobility of InAs Nanowires. *Nano Lett.*, 9(1) :360–365, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [224] C. Thelander, P. Caroff, S. Plissard, A. W. Dey, and K. A. Dick. Effects of Crystal Phase Mixing on the Electrical Properties of InAs Nanowires. *Nano Lett.*, 11(6) :2424–2429, 2011.
- [225] K. Sridhara, Ł. Borowik, D. Mariolle, N. Chevalier, and J. P. Colonna. Environment and baking influence on charge retention on silicon nitride charge trap layers. *J. Appl. Phys.*, 111(2) :023710, 2012.
- [226] R. E. Jones, S. X. Li, L. Hsu, K. M. Yu, W. Walukiewicz, Z. Liliental-Weber, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff. Native-defect-controlled n-type conductivity in InN. *Physica B*, 376–377 :436–439, 2006.
- [227] M. Scheffler, S. Nadj-Perge, L. P. Kouwenhoven, M. T. Borgström, and E. P. A. M. Bakkers. Diameter-dependent conductance of InAs nanowires. *J. Appl. Phys.*, 106(12) :124303, 2009.
- [228] L. Ö. Olsson, C. B. M. Andersson, M. C. Håkansson, J. Kanski, L. Ilver, and U. O. Karlsson. Charge Accumulation at InAs Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :3626–3629, May 1996.
- [229] M. P. Persson, H. Mera, Y. M. Niquet, C. Delerue, and M. Diarra. Charged impurity scattering and mobility in gated silicon nanowires. *Phys. Rev. B*, 82 :115318, Sep 2010.
- [230] W. Walukiewicz. Mechanism of Fermi-level stabilization in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 37 :4760–4763, Mar 1988.
- [231] V. N. Brudnyi, N. G. Kolin, and A. I. Potapov. Electrical properties of InAs irradiated with protons. *Semiconductors*, 37 :390–395, 2003.
- [232] V. N. Brudnyi, S. N. Grinyaev, and V. E. Stepanov. Local neutrality conception : Fermi level pinning in defective semiconductors. *Physica B*, 212(4) :429–435, 1995.
- [233] V. N. Brudnyi, S. N. Grinyaev, and N. G. Kolin. A model for Fermi-level pinning in semiconductors : radiation defects, interface boundaries. *Physica B*, 348 :213–225, 2004.
- [234] N. V. Zotova, S. A. Karandashev, B. A. Matveev, M. A. Remennyi, N. M. Stus', N. A. Voronova, G. M. Gusinskii, and V. O. Naidenov. Strongly compensated InAs obtained by proton irradiation. *Tech. Phys. Lett.*, 30(1) :15–18, 2004.
- [235] C. Claeys and E. Simoen. *Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices*, volume 57 of *Springer Series in Materials Science*. Springer, Oct 2002.
- [236] R. Calarco, M. I. Marso, T. Richter, A. I. Aykanat, R. Meijers, A. v.d. Hart, T. Stoica, and H. Lüth. Size-dependent Photoconductivity in MBE-Grown GaN Nanowires. *Nano Lett.*, 5(5) :981–984, 2005.

-
- [237] S. Zhang, E. R. Hemesath, D. E. Perea, E. Wijaya, J. L. Lensch-Falk, and L. J. Lauhon. Relative Influence of Surface States and Bulk Impurities on the Electrical Properties of Ge Nanowires. *Nano Lett.*, 9(9) :3268–3274, 2009.
- [238] M. J. Lowe, T. D. Veal, C.F. McConville, G. R. Bell, S. Tsukamoto, and N. Koguchi. Passivation and reconstruction-dependent electron accumulation at sulphur treated InAs(001) surfaces. *Surf. Sci.*, 523(1-2) :179–188, 2003.
- [239] D. Y. Petrovykh, M. J. Yang, and L. J. Whitman. Chemical and electronic properties of sulfur-passivated InAs surfaces. *Surf. Sci.*, 523(3) :231–240, 2003.
- [240] D. Y. Petrovykh, J. M. Sullivan, and L. J. Whitman. Quantification of discrete oxide and sulfur layers on sulfur-passivated InAs by XPS. *Surf. Interf. Anal.*, 37(11) :989–997, 2005.
- [241] D. Y. Petrovykh, J. P. Long, and L. J. Whitman. Surface passivation of InAs(001) with thioacetamide. *Appl. Phys. Lett.*, 86(24) :242105, 2005.
- [242] L. Canali, J. W. G. Wildöer, O. Kerkhof, and L. P. Kouwenhoven. Low-temperature STM on InAs(110) accumulation surfaces. *Appl. Phys. A*, 66 :S113–S116, 1998.
- [243] T. Xu, K. A. Dick, S. Plissard, T. H. Nguyen, Y. Makoudi, M. Berthe, J. P. Nys, X. Wallart, B. Grandidier, and P. Caroff. Faceting, composition and crystal phase evolution in III-V antimonide nanowire heterostructures revealed by combining microscopy techniques. *Nanotechnology*, 23(9) :095702, 2012.
- [244] M. Dubois, L. Perdigão, C. Delerue, G. Allan, B. Grandidier, D. Desresmes, and D. Stiévenard. Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of reconstructed Si(100) surfaces. *Phys. Rev. B*, 71 :165322, Apr 2005.
- [245] A. Bailly, O. Renault, N. Barrett, L. F. Zagonel, P. Gentile, N. Pauc, F. Dhalluin, T. Baron, A. Chabli, J. C. Cezar, and N. B. Brookes. Direct Quantification of Gold along a Single Si Nanowire. *Nano Lett.*, 8(11) :3709–3714, 2008.
- [246] K. A. Dick, T. Deppert, K. and Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, and W. Seifert. Failure of the Vapor-Liquid-Solid Mechanism in Au-Assisted MOVPE Growth of InAs Nanowires. *Nano Lett.*, 5(4) :761–764, 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [247] H. U. Baier, L. Koenders, and W. Mönch. Oxidation of InAs(110) and correlated changes of electronic surface properties. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4(4) :1095–1099, 1986.
- [248] H. U. Baier, L. Koenders, and W. Mönch. Oxidation of cleaved InAs(110) surfaces at room temperature : Surface band-bending and ionization energy. *Solid State Communications*, 58(5) :327–331, 1986.
- [249] K. Smit, L. Koenders, and W. Mönch. Adsorption of chlorine and oxygen on cleaved InAs(110) surfaces : Raman spectroscopy, photoemission spectroscopy, and Kelvin probe measurements. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7(4) :888–893, 1989.
- [250] J. Robertson. Model of interface states at III-V oxide interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 94(15) :152104, 2009.
- [251] L. Hu and G. Chen. Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications. *Nano Lett.*, 7(11) :3249–3252, 2007.
- [252] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng, and C. M. Lieber. Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices. *Nano Lett.*, 8(10) :3456–3460, 2008.
- [253] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449 :885–889, 2007.
- [254] E. C. Garnett and P. Yang. Silicon Nanowire Radial $p - n$ Junction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(29) :9224–9225, 2008.
- [255] Y. Dong, B. Tian, T. J. Kempa, and C. M. Lieber. Coaxial Group III-Nitride Nanowire Photovoltaics. *Nano Lett.*, 9(5) :2183–2187, 2009.
- [256] J. Tang, Z. Huo, S. Brittman, H. Gao, and P. Yang. Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells. *Nature Nanotechnology*, 6(9) :568–572, 2011.
- [257] B. M. Kayes, H. A. Atwater, and N. S. Lewis. Comparison of the device physics principles of planar and radial $p-n$ junction nanorod solar cells. *J. Appl. Phys.*, 97(11) :114302, 2005.
- [258] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, 32(3) :510–519, 1961.
- [259] A. J. Nozik. Quantum dot solar cells. *Physica E*, 14(1-2) :115–120, 2002.
- [260] A. J. Nozik. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. *Chem. Phys. Lett.*, 457(1-3) :3–11, 2008.

- [261] S. Koc. The quantum efficiency of the photo-electric effect in germanium for the 0.3-2 μm wavelength region. *Czech. J. Phys.*, 7 :91–95, 1957.
- [262] O. Christensen. Quantum efficiency of the internal photoelectric effect in silicon and germanium. *J. Appl. Phys.*, 47(2) :689–695, 1976.
- [263] S. Kolodinski, J. H. Werner, T. Wittchen, and H. J. Queisser. Quantum efficiencies exceeding unity due to impact ionization in silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 63(17) :2405–2407, 1993.
- [264] C. Delerue, G. Allan, J. J. H. Pijpers, and M. Bonn. Carrier multiplication in bulk and nanocrystalline semiconductors : Mechanism, efficiency, and interest for solar cells. *Phys. Rev. B*, 81 :125306, Mar 2010.
- [265] G. Allan and C. Delerue. Optimization of Carrier Multiplication for More Efficient Solar Cells : The Case of Sn Quantum Dots. *ACS Nano*, 5(9) :7318–7323, 2011.
- [266] J. M. Luther, M. Law, M. C. Beard, Q. Song, M. O. Reese, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik. Schottky Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystal Films. *Nano Lett.*, 8(10) :3488–3492, 2008.
- [267] M. Law, M. C. Beard, S. Choi, J. M. Luther, M. C. Hanna, and A. J. Nozik. Determining the Internal Quantum Efficiency of PbSe Nanocrystal Solar Cells with the Aid of an Optical Model. *Nano Lett.*, 8(11) :3904–3910, 2008.
- [268] G. I. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S. H. Myrskog, S. Hinds, A. G. Pattantyus-Abraham, and E. H. Sargent. Efficient, Stable Infrared Photovoltaics Based on Solution-Cast Colloidal Quantum Dots. *ACS Nano*, 2(5) :833–840, 2008.
- [269] Joshua J. Choi, Y. F. Lim, M. E. B. Santiago-Berrios, M. Oh, B. R. Hyun, L. Sun, A. C. Bartnik, A. Goedhart, G. G. Malliaras, H. D. Abruna, F. W. Wise, and T. Hanrath. PbSe Nanocrystal Excitonic Solar Cells. *Nano Lett.*, 9(11) :3749–3755, 2009.
- [270] K. S. Leschkies, T. J. Beatty, M. S. Kang, D. J. Norris, and E. S. Aydil. Solar Cells Based on Junctions between Colloidal PbSe Nanocrystals and Thin ZnO Films. *ACS Nano*, 3(11) :3638–3648, 2009.
- [271] A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno, and P. V. Kamat. Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of $\text{CdSe} - \text{TiO}_2$ Architecture. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(12) :4007–4015, 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [272] P. T. Landsberg, H. Nussbaumer, and G. Willeke. Band-band impact ionization and solar cell efficiency. *J. Appl. Phys.*, 74(2) :1451–1452, 1993.
- [273] M. Wolf, R. Brendel, J. H. Werner, and H. J. Queisser. Solar cell efficiency and carrier multiplication in $Si_{1-x}Ge_x$ alloys. *J. Appl. Phys.*, 83(8) :4213–4221, 1998.
- [274] C. Chang, C. Hu, and R. W. Brodersen. Quantum yield of electron impact ionization in silicon. *J. Appl. Phys.*, 57(2) :302–309, 1985.
- [275] S. L. Elliott, R. F. Broom, and C. J. Humphreys. Dopant profiling with the scanning electron microscope - a study of si. *J. Appl. Phys.*, 91(11) :9116–9122, 2002.
- [276] M. Nishizawa, L. Bolotov, and T. Kanayama. Simultaneous measurement of potential and dopant atom distributions on wet-prepared Si(111) :H surfaces by scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 90(12) :122118, 2007.
- [277] Ioffe Institut, editor. *New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties.*
- [278] C. J. Kim, H. S. Lee, Y. J. Cho, K. Kang, and M. H. Jo. Diameter-Dependent Internal Gain in Ohmic Ge Nanowire Photodetectors. *Nano Lett.*, 10(6) :2043–2048, 2010.
- [279] M. Boucherit, A. Soltani, E. Monroy, M. Rousseau, D. Deresmes, M. Berthe, C. Durand, and J. C. De Jaeger. Investigation of the negative differential resistance reproducibility in AlN/GaN double-barrier resonant tunnelling diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 99(18) :182109, 2011.

Résumé:

Le développement des nanotechnologies passe par la mise au point de nouveaux instruments adaptés à la caractérisation de la matière à l'échelle nanométrique. Le Nanoprobe acquis par l'IEMN au début de ma thèse répond à cet enjeu. Cet instrument constitué d'une plateforme de Microscopie à Effet Tunnel à Quatre-Pointes (4T-STM) et surmontée d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB) a pour vocation d'effectuer des analyses, contrôles et tests de nanomatériaux et composants électroniques.

Après une description détaillée du fonctionnement de cet appareil (chapitre 2), une première étude a été réalisée pour déterminer l'influence de l'irradiation électronique sur des nanostructures semi-conductrices, à savoir ici des nanofils d'InAs (chapitre 3). Sous irradiation, les fils deviennent quasi-métalliques. Grâce à des mesures originales du transport dans des nanofils semi-suspendus, ce changement des propriétés électriques est attribué à la formation de défauts chargés à la surface des fils.

L'ionisation par impact est un phénomène responsable de la multiplication des porteurs dans les cellules photovoltaïques. Le quatrième chapitre démontre l'intérêt du Nanoprobe à caractériser ce phénomène sur un système modèle, une jonction p-n de silicium. Alors que deux pointes en contact polarisent la diode, une troisième injecte localement par effet tunnel des électrons possédant une énergie bien définie. La mesure de porteurs supplémentaires démontre le phénomène d'ionisation par impact avec une résolution spatiale inégalée jusqu'à présent.

Summary:

The advent of nanotechnology involves the development of an instrumentation capable of investigating the matter at nanometer scale. The Nanoprobe acquired by IEMN at the beginning of my thesis brings technical solutions to this issue. This instrument consisting of a Four-Tip Scanning Tunneling Microscopy platform (4T-STM) topped with a Scanning Electron Microscope (SEM) is dedicated to perform analysis, inspections and tests on nanomaterials and electronic devices.

After a detailed description of this instrument (Chapter 2), a first study was conducted to determine the influence of electron irradiation on semiconductor nanostructures, InAs nanowires are treated here (Chapter 3). Under irradiation, the nanowires become quasi-metallic. Thanks to original transport measurements on freestanding nanowires, this change of the electrical properties is attributed to the formation of charged defects on the surface of nanowires.

The impact ionization is a phenomenon responsible for carrier multiplication in solar cells. The fourth chapter shows the ability of the Nanoprobe to characterize this phenomenon in a typical model, a silicon *p-n* junction. While 2 tips in contact polarize the diode, a third one locally injects tunneling electrons that have a well defined energy. The measurement of supplementary carriers proves that impact ionization occurs and can be measured with a spatial resolution never reached before.