

THESE DE DOCTORAT DE UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE LILLE I

École doctorale Science Pour l'Ingénieur
MICRO- ET NANO-TECHNOLOGIES
ACOUSTIQUE ET TELECOMMUNICATIONS

Présentée et soutenue par

Pierre CAPIOD

Caractérisation physique de nanomatériaux semi-conducteurs complexes : Des hétéro-structures aux réseaux bidimensionnels

Thèse dirigée par Bruno GRANDIDIER

préparée à l'IEMN

soutenue le 17 Novembre 2014

Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Frank PALMINO	- FEMTO-ST
	Thierry ANGOT	- Université Aix-Marseille
<i>Directeur :</i>	Bruno GRANDIDIER	- IEMN
<i>Examineurs :</i>	Tuami LASRI	- IEMN
	Jean-Christophe GIRARD	- LPN Marcoussis

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Lionel Buchaillot, Directeur de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) pour l'accueil au sein du laboratoire pendant cette thèse.

Je remercie Frank Palmino et Thierry Angot pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse en tant que rapporteurs, et Jean-Christophe Girard en tant qu'examinateur et Tuami Lasri pour la présidence du jury de thèse.

Je ne remercierai jamais assez Bruno Grandidier pour avoir dirigé mes travaux ainsi que tout le soutien, l'écoute et les discussions que nous avons eu au cours de ces 5 dernières années. Son énergie et sa bonne humeur ont réussi à me motiver tout au long de la thèse. Grâce à lui j'ai pu m'insérer dans le monde de la recherche scientifique tout d'abord avec des modules d'apprentissage au sein de l'ISEN et ensuite par deux stages. Le premier a été effectué au sein de l'université de Nottingham en Angleterre et le deuxième, chez ST-Microelectronics au sein de leur antenne au CEA-LETI. Toutes ces expériences ont pu m'enrichir de manière personnelle mais surtout professionnelle.

Je remercie également Maxime Berthe et Jean-Philippe Nys pour leur expertise et leur connaissance autour du Microscope à Effet Tunnel. Cela a été un réel plaisir de travailler avec eux et très bénéfique scientifiquement. J'ai beaucoup apprécié leur partage et la patience qu'ils ont eu ainsi que les nombreux échanges que l'on a pu avoir.

Je remercie Yannick Lambert pour ses connaissances en Microscopie Electronique et sa bonne humeur. Cela a été plaisant de travailler à ses côtés, de discuter du travail mais également de nos passions et loisirs.

Je tiens à remercier également toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler durant ces 3 ans, Tao Xu, Renaud Leturcq, Christophe Delerue, Younes Makoudi, Didier Stiévenard, Florence Senez, Christophe Krzeminski, Christophe Boyaval et tous les collègues de l'IEMN pour leur accueil.

Je n'oublie pas l'équipe MENAPIC, Arnaud Devos, Patrick Emery, Arnaud Lelouarn qui ont su m'accueillir au bureau, et notamment Sabrina Sadtler et Frédéric Delgrange, les deux Doctorants pour tous les bons moments passés à discuter autour de la thèse et autour d'un verre.

Je remercie également tous mes proches, ma famille, mes amis qui ont su m'apporter du réconfort, du soutien et me motiver. Je pense notamment à mes parents, à ma grand-mère, mon frère et ma soeur, à Jonathan et au petit James, à Julie et Sandra mes cousines, à Hervé et Anne (gros bisous). A mes ex-voisines, Maureen et Émeline. A Noémie, Sébastien, Timothée, Jean-No, Justine, Élodie, Edmond, Cécile, Jeremy, Nahid et Claire, à Camille et à Shady et encore beaucoup d'autres pour tout le soutien, même si je n'étais pas forcément très présent et même si ils n'ont pas toujours compris ce que j'ai fait durant ma thèse !

Table des matières

Introduction	1
1 Les différentes techniques de caractérisation de nano-matériaux	5
1.1 Les techniques du vide	7
1.1.1 Introduction	7
1.1.2 Les différents types de pompes	9
1.2 Le Microscope à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscope (STM))	11
1.2.1 L'effet tunnel	11
1.2.2 Expression analytique du courant tunnel	13
1.2.3 Un dispositif capable d'imager les atomes	15
1.2.4 La Spectroscopie à Effet Tunnel	16
1.2.5 Présentation du STM basse température et du Nanoprobe . .	17
1.3 La Microscopie Electronique	20
1.3.1 Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)	20
1.3.2 Le Microscope Electronique à Transmission (Transmission Electron Microscope (TEM))	36
1.4 La Spectroscopie de Photo-électron par Rayon X (X-Ray Photo- électron Spectroscopy (XPS))	44
1.4.1 Introduction : Apports théoriques	44
1.4.2 L'instrumentation XPS	45
1.4.3 Présentation du synchrotron de Soleil	47
1.5 La Diffraction par Électrons Lents (Low Energy Electrons Diffraction (LEED))	50
1.5.1 Réseau réciproque : Aspects cristallographiques	50
1.5.2 Figure de diffraction LEED	52
1.5.3 Outils pour la diffraction d'électrons lents	54
1.5.4 Présentation de l'ajout de la plate-forme LEED sur le Nanoprobe	56
2 Effets de surface sur les propriétés électroniques de nano-fils	59
2.1 Croissance de nano-fils par épitaxie	60
2.1.1 Rappels : Notion sur l'épitaxie	60
2.1.2 Techniques de croissance de nano-fils par épitaxie	60
2.2 Structure cristalline des nano-fils III-V	65
2.3 Croissance de nano-fils à hétéro-structures par MBE	67
2.4 Etude des effets de surface sur les propriétés électroniques de nano-fils à hétérostructures GaAs/GaAsSb/GaAs.	72

3	Transformation de phase de nano-cristaux PbSe/CdSe coeur-coquille	83
3.1	Détails expérimentaux	84
3.2	Résultats	86
3.2.1	Mesures du maximum de la bande de valence	86
3.2.2	Mesures des niveaux de coeur	87
3.2.3	Mesures des niveaux de coeur après irradiation UV	92
3.3	Interprétation : Mise en évidence d'une transformation de phase	96
4	Du silicène aux films ultraminces de silicium : Croissance et transport	101
4.1	Introduction	101
4.2	Le silicène, un matériau d'avenir?	103
4.3	Synthèse et caractérisation structurale de la première couche de silicène	104
4.4	Synthèse et caractérisation structurale de multi-couches de silicium .	106
4.5	Caractérisation du transport électrique dans des multi-couches de Si	113
4.5.1	Rappel sur les mesures quatre pointes	113
4.5.2	Mesures de la résistance de multi-couches de silicium	116
5	Étude structurale et des propriétés de transport de réseaux de nano-cristaux fusionnés	123
5.1	Synthèse de réseaux bidimensionnels de nano-cristaux	123
5.2	Structure de bande des réseaux bidimensionnels de nano-cristaux fusionnés	126
5.3	Caractérisation du transport électrique dans des réseaux bidimensionnels de nano-cristaux fusionnés	129
	Conclusion	139
	Bibliographie	141
	Publications	167

Introduction

En 1947, John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain inventèrent le premier transistor, composant de base de toute l'électronique moderne. Le transistor MOS qui est utilisé de nos jours dans les circuits n'apparaît qu'en 1960 et ce n'est que 3 ans plus tard qu'il intervient réellement pour la première fois dans les circuits intégrés. Survient alors la miniaturisation de ces circuits qui permet d'augmenter la puissance de traitement et diminuer la consommation. En parallèle du "More Moore" (réduction des dimensions), s'est développée la tendance du "More Than Moore", initiée par l'idée de Feynman présentée devant la Société Américaine de Physique en 1959[1], une rupture scientifique basée sur l'infiniment petit ("There's plenty of room at the bottom"). Lorsque les dimensions des systèmes électroniques sont similaires à la longueur d'ondes des électrons, de nouveaux effets apparaissent et les lois physiques sont différentes. C'est l'apparition des phénomènes quantiques comme l'effet tunnel où les électrons peuvent traverser des matériaux isolants. La maîtrise de ces phénomènes a participé au développement des Nanotechnologies. Cette nouvelle technologie repose sur l'élaboration de nano-objets et de leur intégration dans des systèmes électroniques. Grâce à ces nano-objets, on a pu voir apparaître de nouvelles batteries[2] ou le développement de cellules photovoltaïques de 4ème génération[3]. Néanmoins, avant d'intégrer ces nouveaux matériaux dans des composants, il est impératif d'étudier leurs propriétés physiques.

En 2011, au début de cette thèse, plusieurs laboratoires internationaux maîtrisaient la croissance de nano-fils semi-conducteurs avec des structures complexes. Deux types d'hétérojonctions à une dimension existaient, soit suivant l'axe principal de croissance des nano-fils, soit dans la direction radiale[4, 5, 6, 7, 8, 9]. A la même époque, les progrès de la synthèse chimique avaient conduit à la production de nano-cristaux semi-conducteurs avec une bonne maîtrise de la composition chimique et cristalline dans des structures coeur-coquille[10, 11, 12, 13]. Ces objets pouvaient également servir de système modèle comme hétéro-jonction, mais cette fois-ci à zéro dimension. Comme les hétéro-jonctions induisent une discontinuité de bande à l'interface entre deux matériaux, ces nano-fils et nano-cristaux constituaient des éléments intéressants d'étude pour tenter de comprendre comment la géométrie et les propriétés de surface pouvaient modifier la discontinuité de bande par rapport au modèle standard des hétérojonctions à puits quantiques mis en oeuvre au milieu des années 80[14, 15, 16, 17]. Aussi cette thèse a eu pour objectif premier de caractériser des nano-fils et nano-cristaux semi-conducteurs pour tenter de mesurer la discontinuité de bande et ainsi pouvoir confronter les expériences physiques avec des modèles théoriques en cours d'élaboration[18, 19].

Pour mener à bien cette étude, il faut s'armer d'outils adéquats et complémentaires, premièrement pour localiser et identifier les nano-objets, et ensuite les ca-

caractériser de manière approfondie. Le premier chapitre a pour objectif de détailler toutes les techniques d'analyse utilisées durant cette thèse. L'instrumentation pour la caractérisation physique des matériaux ayant été une thématique peu abordée dans mon cursus, il a semblé judicieux de décrire les principales techniques employées au cours de ce travail. Ce chapitre commence par décrire les techniques du vide et explique pourquoi il est important d'obtenir un vide poussé afin de caractériser des nano-objets. Il s'attarde ensuite sur la Microscopie à Effet Tunnel (STM) avec un rappel théorique sur le principe de l'effet tunnel et sur les caractéristiques de la technique pour déterminer les propriétés physiques des matériaux. Cette technique étant limitée à de petites zones d'un échantillon, il est bon de la coupler avec la microscopie électronique. Le chapitre se poursuit donc par la description des Microscopies Électroniques en s'attardant sur l'interaction entre les électrons incidents et la matière qui est sondée. Deux microscopes sont détaillés : le Microscope Électronique à Balayage (MEB) et le Microscope Électronique à Transmission (Transmission Electron Microscope). Une connaissance de la composition chimique des nanomatériaux peut être sondée grâce à la Spectroscopie de Photo-émission par Rayonnement UV et X présentée ensuite. Pour finir, nous nous attarderons sur la Diffraction par Électrons Lents qui est très utile pour déterminer la structure cristalline complexe de surfaces. A chaque fois, les techniques seront associées avec un descriptif des instruments utilisés au laboratoire.

Le deuxième chapitre s'intéresse à étudier des nano-fils à hétéro-structures. Ce chapitre donne tout d'abord des rappels sur les techniques de croissance de nano-fils et sur la cristallographie de nano-fils III-V. Des nano-fils à hétéro-structures radiales de GaAs/GaAsSb/GaAs ont été fabriqués et de manière surprenante possèdent des inclusions poly-types dans le segment GaAs supérieur. Ce sont ces inclusions qui ont été analysées en détail par Microscopie à Effet Tunnel en surface. Elles s'apparentent à des homo-jonctions et il nous a semblé intéressant de déterminer les effets de surface sur la discontinuité de bande dans ces homo-jonctions.

Le troisième chapitre porte sur la mesure de la discontinuité de bande dans des nano-cristaux semi-conducteurs à hétéro-jonctions de type coeur/coquille. Dans ce cas, la Spectroscopie de Photoémission a été employée et a révélé une modification des signaux relatifs aux niveaux de coeur en fonction de l'irradiation. Des études complémentaires ont montré une transformation de phase des nano-cristaux qui a pour origine une différence de structure cristalline des deux matériaux de base.

Cependant, au cours de cette thèse, de nouveaux matériaux à deux dimensions ont émergé[20]. Ayant acquis une bonne expertise dans l'utilisation d'une instrumentation de pointe pour caractériser les nano-fils, il s'est avéré opportun d'employer ces compétences pour caractériser ces nouveaux matériaux. Le fort engouement scientifique pour le Graphène a fait émerger un intérêt pour la fabrication et la caractérisation d'autres matériaux à deux dimensions. Parmi les cristaux atomiques 2D est apparu le Silicène, l'analogue du Graphène, constitué uniquement d'atomes de Silicium, dont la découverte revient en partie à une équipe de recherche française[21].

Au vu des premiers articles publiés sur le sujet[22, 23, 24, 25, 26, 27], des questions ont été soulevées quant à la résistance électrique du matériau et sur la nature réelle de ce matériau? Le chapitre 4 de la thèse porte ainsi sur la croissance, l'analyse de la structure de surface du Silicène et de couches ultra-minces de Silicium et se termine par l'étude de la résistivité électrique.

En parallèle de ces cristaux atomiques à deux dimensions, il est devenu possible de créer du Graphène artificiel, c'est-à-dire de remplacer des atomes de Carbone ou de Silicium par des entités plus importantes comme des molécules[28] et des nano-cristaux[29]. Le chapitre 5 décrit l'étude de réseaux bidimensionnels de nano-cristaux de PbSe et CdSe. De manière similaire au chapitre 4, la première partie présente la synthèse de ces super-réseaux de nano-cristaux. Ce chapitre se poursuit par une description de la structure de bande de ces super-réseaux, avant d'aborder la mesure du transport par la technique STM à quatre pointes. Nous nous intéresserons finalement à comprendre la valeur de la mobilité mesurée dans ces réseaux.

Les différentes techniques de caractérisation de nano-matériaux

Sommaire

1.1 Les techniques du vide	7
1.1.1 Introduction	7
1.1.2 Les différents types de pompes	9
1.2 Le Microscope à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscope (STM))	11
1.2.1 L'effet tunnel	11
1.2.2 Expression analytique du courant tunnel	13
1.2.3 Un dispositif capable d'imager les atomes	15
1.2.4 La Spectroscopie à Effet Tunnel	16
1.2.5 Présentation du STM basse température et du Nanoprobe . .	17
1.3 La Microscopie Electronique	20
1.3.1 Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)	20
1.3.2 Le Microscope Electronique à Transmission (Transmission Electron Microscope (TEM))	36
1.4 La Spectroscopie de Photo-électron par Rayon X (X-Ray Photo-électron Spectroscopy (XPS))	44
1.4.1 Introduction : Apports théoriques	44
1.4.2 L'instrumentation XPS	45
1.4.3 Présentation du synchrotron de Soleil	47
1.5 La Diffraction par Électrons Lents (Low Energy Electrons Diffraction (LEED))	50
1.5.1 Réseau réciproque : Aspects cristallographiques	50
1.5.2 Figure de diffraction LEED	52
1.5.3 Outils pour la diffraction d'électrons lents	54
1.5.4 Présentation de l'ajout de la plate-forme LEED sur le Nanoprobe	56

Introduction

Les figures 1.1(a) et (b) montrent respectivement l'exemple d'un double feuillet de graphène et des nano-cristaux coeur/coquille de séléniure de plomb (PbSe) entouré d'une coquille de séléniure de cadmium (CdSe). Nous souhaitons obtenir des

informations sur la propriétés structurales et électroniques de ces nano-objets. Au vu de la dimension des systèmes, nous avons besoin d'outils spécifiques pour les analyser.

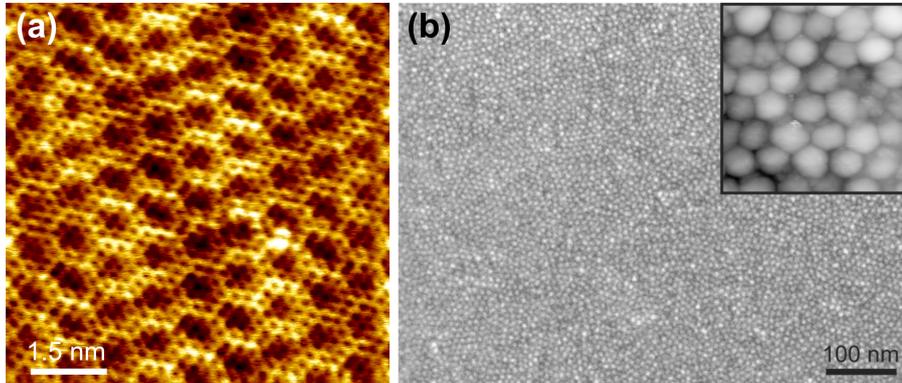


FIGURE 1.1 – (a) Image d'une nano-structure de graphène obtenu à température ambiante ($V_{bias} = -1.5 V$ et $I_t = 100 pA$). (b) Image de Microscope Electronique à Balayage d'une structure hexagonale compacte de nano-cristaux coeur/coquille de PbSe/CdSe.

L'image du graphène de la figure 1.1(a) a été réalisée grâce à un Microscope à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscope (STM)). Il a la particularité de pouvoir imager la surface de nano-objets unique et de sonder leur propriété électronique grâce à la Spectroscopie Tunnel. Cette technique se limite cependant à des mesures de quelques micromètres seulement. En complément du STM, le Microscope Électronique à Balayage (MEB) présente l'avantage d'imager des surfaces avec des tailles de balayage allant de plusieurs millimètres à quelques nanomètres grâce à un faisceau d'électrons. C'est le cas de l'image 1.1(b). En revanche ce microscope ne rend pas compte de la structure atomique des objets contrairement au Microscope Électronique à Transmission (Transmission Electrons Microscope (TEM)) qui peut être utilisé pour apprécier la cristallographie de nano-fils. Ces deux microscopes électroniques sont en outre capables de mettre en évidence des contrastes chimiques. En parallèle, la Spectroscopie de Photo-électrons par rayons X (X-Ray Photoemission Spectroscopy (XPS)) fournit des informations sur la nature des éléments atomiques présents à la surface ainsi que les liaisons chimiques à leur environnement. Cet outil est utile pour caractériser l'interface des nano-cristaux coeur/coquille. Enfin en complément au TEM, la Diffraction par Electrons Lents (Low Energy Electrons Diffraction (LEED)) rend compte de la cristallographie de la surface. Ainsi des nano-structures bidimensionnelles peuvent être analysées grâce au LEED.

Toutes ces techniques ont été utilisées au cours de cette thèse pour obtenir une compréhension approfondie des nanomatériaux étudiés. Elle se complètent adroitement pour avoir une description physique complète du volume et de la surface de ces nano-matériaux. Il convient alors de détailler l'intérêt de chaque instrument

avec tout d'abord un apport théorique, puis une description des éléments qui les composent.

Quasiment toutes ces techniques nécessitent des enceintes sous ultra-vide. Une première partie est consacrée aux techniques du vide.

1.1 Les techniques du vide

1.1.1 Introduction

Pour pouvoir imager des surfaces propres et ainsi limiter la pollution des nano-objets, il est impératif d'utiliser des pressions très faibles de l'ordre de 10^{-10} atmosphères. Ces enceintes sont des bâtis en métal épais qui supportent de telle différence de pression. Le "vide" est la diminution de la quantité de particules et de molécules dans un volume donné. Il n'est pas possible de le mesurer directement mais cette mesure est réalisée grâce à la pression exercée par les molécules restantes dans une enceinte sur un détecteur. La pression est une force par unité de surface et s'exprime souvent en Pascal (Pa), soit à $1 N/m^2$, dans notre cas les unités utilisées sont la plupart du temps les bars ou millibars, ainsi que le Torr (du physicien Torricelli).

Le principe du vide repose sur la théorie des gaz parfaits. Il y a deux hypothèses :

- Les gaz sont composés de molécules dont les caractéristiques physiques et thermodynamiques ne dépendent que de leur nature chimique,
- Les molécules sont en état d'agitation permanente et ne dépendent que de leur température.

Ainsi pour un volume donné, une température et une pression, tous les gaz occupent le même volume et ont le même nombre de particules. Ce sont les deux lois d'Avogadro. A $0^\circ C$ ($273 K$) et à pression atmosphérique, une mole de gaz occupe $22.414 dm^3$ et contient $N_0 = 6.022 \times 10^{23}$ molécules, le nombre d'Avogadro.

Le volume du gaz est inversement proportionnel à la pression, qui exerce une force sur les molécules. On peut dire que $PV = Constante$. A pression constante, le volume est proportionnel à la température $V = C^{te} \cdot T$. Ainsi nous pouvons en déduire la loi des gaz parfaits :

$$PV = nkT = N_{moles}RT \quad (1.1)$$

avec n la densité moléculaire, c'est à dire le nombre de molécules par unité de volume, donné par $n = P/kT$, k la constante de Boltzmann, et $R = kN_0$, la constante des gaz parfaits.

A pression atmosphérique, les molécules entrent en collision de manière très fréquente. Leur libre parcours moyen λ est très faible : de l'ordre de $0.07 \mu m$. Ce libre parcours moyen dépend du nombre de molécules dans un volume donné ainsi que de la section efficace de collisions qui est définie par un diamètre de collision σ . De manière analytique, il peut s'écrire :

$$\lambda = \frac{1}{\pi\sqrt{2}\sigma^2n} = \frac{kT}{\pi\sqrt{2}\sigma^2P} \quad (1.2)$$

Ainsi λ à une pression de 10^{-6} mbar est de 67 m et de 670 km à une pression de 10^{-10} mbar !

L'utilisation de pressions aussi basses est également intéressant pour éviter aux surfaces des objets d'être recouverte par des molécules gazeuses. En effet les surfaces sont souvent réactives et les molécules d'eau, l'oxygène et les molécules organiques peuvent modifier des surfaces. En limitant au maximum les molécules à l'intérieur d'un bâti, il est possible de réduire cette contamination. Si l'on considère un choc élastique de molécules sur une surface, il est possible de définir une variation de quantité de mouvement Δp lors du choc entre la surface et la molécule. La vitesse après le choc v_r est alors $\vec{v}_r = -\vec{v}_i$ avec v_i la vitesse incidente.

$$\Delta p = m(\vec{v}_r - \vec{v}_i) = -2m\vec{v}_i \quad (1.3)$$

Pour N molécules, la force exercée sur la surface correspond à :

$$F = \frac{\partial p_{tot}}{\partial t} = 2m\vec{v}_i \frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.4)$$

Où p_{tot} est la quantité de mouvement totale des N molécules. De manière similaire, nous pouvons définir la pression exercée par ces molécules :

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\partial p_{tot}}{\partial t} = 2m\vec{v}_i \frac{1}{S} \frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.5)$$

En considérant que les molécules ont une énergie cinétique unique due à l'énergie thermique $E = \frac{3}{2}kT$, nous pouvons réécrire v_i et en déduire la pression P :

$$P = 2\sqrt{3mkT} \frac{1}{S} \frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.6)$$

Si les molécules heurtent une surface d'arséniure de gallium (GaAs) (110), l'arête du cube de GaAs standard vaut $a = 5,65 \text{ \AA}$, la maille élémentaire dans le plan (110) est un rectangle de côtés $a_1 = a = 5.65 \text{ \AA}$, et $a_2 = a/\sqrt{2} = 3.99 \text{ \AA}$. Ainsi la surface vaut 22.54 \AA^2 , et pour deux atomes par maille, la densité est de $n_{at} = 8.86 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$.

En supposant que le flux de molécules sature tous les atomes de la surface en une seconde, le nombre de molécules qui a heurté la surface par unité de temps et de surface est égale à $\frac{1}{S} \frac{\partial N}{\partial t} = n_{at} = 8.86 \times 10^{14} \text{ at}$. Pour des molécules d'azote de masse molaire $M_g = 28 \text{ g.mol}^{-1}$, la pression résultante est :

$$P = 2\sqrt{3 \frac{M_g}{N_0} kT n_{at}} \quad (1.7)$$

Pour une température de 300 K, la pression à l'intérieur du bâti est alors de $7.77 \times 10^{-7} \text{ Torr}$. Pour réduire l'adsorption des molécules, il est important de travailler à des pressions beaucoup plus basses. Ainsi une pression de l'ordre de 10^{-10} Torr permet de préserver une surface pendant plusieurs heures voire quelques jours

Pour atteindre des pressions de cet ordre-là, il est nécessaire d'utiliser des pompes et de chauffer l'intégralité de l'enceinte pour enlever les molécules d'eau qui s'adsorbent facilement sur les parois de l'enceinte du bâti ultra-vide.

1.1.2 Les différents types de pompes

Les pompes pouvant fonctionner dès la pression atmosphérique pour atteindre un vide modéré sont les "pompes primaires". Ce sont généralement des pompes volumétriques ou dites à "palettes". Elles sont constituées d'un stator cylindrique et d'un rotor excentré sur lequel se trouvent deux palettes coulissantes, d'une vanne d'admission et d'une vanne de refoulement munie d'une soupape pour piéger et transférer les molécules (figure 1.2). L'huile permet de limiter les fuites et d'assurer l'étanchéité.

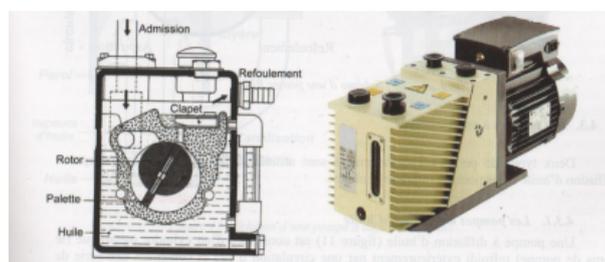


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'une pompe primaire avec une admission et un rotor muni d'une palette. Sur la droite, une photographie d'une pompe à palette[30].

Une autre pompe mécanique permet de descendre à des vides "secondaires", qui sont de l'ordre de 10^{-9} mbar. Ce sont les pompes turbo-moléculaires. Ces pompes se composent d'un rotor muni de disques à ailettes inclinées. Il est inséré dans un stator à ailettes, inclinées dans l'autre sens. La vitesse de rotation est très élevée (70000 *tr/min*) et permet de transférer les molécules de gaz vers une zone de refoulement et vers une pompe primaire. Le débit en volume est assez grand, allant de 100 dm^3/s à 3000 dm^3/s . Il est généralement nécessaire d'amorcer le pompage avec une pompe primaire. La limite basse en pression avec ce genre de pompe est d'environ 10^{-11} mbar. En revanche elle a le désavantage de provoquer beaucoup de vibration et d'être fragile.

Pour des techniques qui nécessitent une précision à l'échelle du nanomètre comme les Microscope à Effet Tunnel ou Microscope à Force Atomique, il est impératif de couper la pompe avant de commencer les mesures. Il existe alors des pompes, appelées pompes à fixation qui ne provoquent aucune vibration. Ces pompes utilisent la chimisorption du titane, c'est le cas des pompes à sublimation de titane.

Un fort courant (environ 40 A) parcourt une tige de titane qui relâche des atomes lourds, qui viennent se déposer sur les parois du bâti. Le titane ainsi formé est réactif chimiquement et emprisonne le gaz d'atomes ou les molécules présents dans

la chambre. On peut voir ce dépôt par un filet bleuté à l'intérieur des bâtis sous ultra-vide.

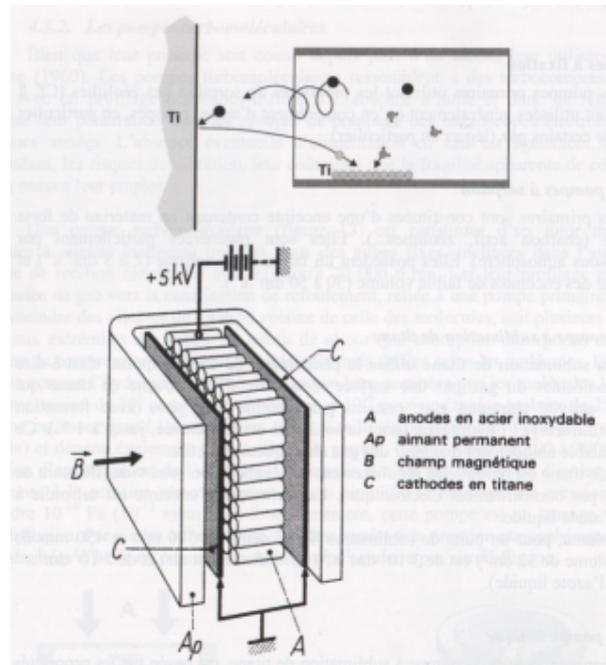


FIGURE 1.3 – Principe de fonctionnement d'une pompe ionique. Sous l'effet du champ magnétique permanent, des ions et des électrons bombardent la cathode de titane et des atomes de titane viennent se déposer sur les anodes au centre[30].

La pompe ionique est un autre exemple utilisant le même principe que les pompes à sublimation de titane. Dans une pompe ionique, il y a d'abord ionisation puis pulvérisation du titane qui forme la couche réactive. Elle est constituée d'une anode qui est polarisée positivement à 5000 V et de deux cathodes en titane. L'enceinte baigne dans un champ magnétique puissant. Un nuage d'électrons et d'ions vient frapper la cathode en titane sous l'effet du champ magnétique. Avec ce bombardement, il y a une pulvérisation cathodique qui vient déposer des atomes de titane réactifs sur l'anode ce qui piège les molécules (figure 1.3).

Ces pompes fonctionnant sans déplacement mécanique sont parfaitement compatibles avec la Microscopie à Effet Tunnel, la technique principale utilisée au cours de ce travail.

1.2 Le Microscope à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscope (STM))

1.2.1 L'effet tunnel

La microscopie à effet tunnel repose sur un phénomène quantique que l'on appelle effet tunnel qui résulte directement de la dualité onde-corpuscule décrite par Louis De Broglie. Une particule d'énergie E peut traverser une barrière d'énergie $\Phi_0 > E$, à condition que cette barrière d'épaisseur a soit très fine.

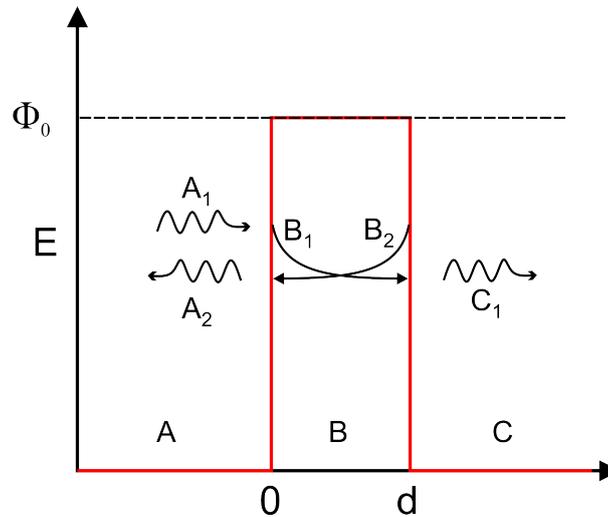


FIGURE 1.4 – Schéma d'une barrière tunnel 1D de largeur d dans la direction x . Une onde électronique d'amplitude A_1 arrive sur la barrière de hauteur Φ_0 . Une partie de l'onde est réfléchi (A_2), l'autre est transmise dans la barrière (B_1). Cette dernière se réfléchit partiellement sur l'autre paroi de la barrière (B_2) et est aussi transmise de l'autre côté de la barrière (C_1).

La figure 1.4 illustre un tel système où paquet d'électrons se propage depuis la région A pour traverser la barrière de potentiel de la région B et être transféré jusqu'à la région C . Les électrodes A et C possèdent un travail de sortie Φ_0 . Les électrons d'énergie $E < \Phi_0$ et de masse m possèdent une fonction d'onde ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 dans les trois régions du système, respectivement, solutions de l'équation de Schrödinger à une dimension (1D) suivant l'axe x :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E(x)\psi(x) \quad (1.8)$$

avec $V(x)$, la variation du potentiel le long de l'axe x . Cette équation est le point de départ pour trouver une formule analytique du courant tunnel I_t . Dans chaque région du système, l'équation (1.8) devient :

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_A(x)}{\partial x^2} &= E(x) \psi_A(x) \\
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_B(x)}{\partial x^2} + \Phi_0 \psi_B(x) &= E(x) \psi_B(x) \\
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_C(x)}{\partial x^2} &= E(x) \psi_C(x)
 \end{aligned} \tag{1.9}$$

La résolution de ces équations donne les solutions suivantes :

$$\begin{aligned}
 \psi_A(x) &= A_1 \exp^{-ikx} + A_2 \exp^{ikx} \\
 \psi_B(x) &= B_1 \exp^{-\alpha x} + B_2 \exp^{\alpha x} \\
 \psi_C(x) &= C_1 \exp^{-ikx}
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

où A, B et C représente les constantes de normalisation des parties incidentes 1 et réfléchies 2. Avec $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$ et $\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi_0 - E)}$. En $x = 0$ et en $x = d$, les fonctions d'onde ψ et leur dérivée sont continues

Il est possible d'en déduire un nouveau système d'équations :

$$\begin{aligned}
 A_1 + A_2 &= B_1 + B_2 \\
 -A_1 + A_2 &= -\frac{i\alpha}{k} (B_1 - B_2) \\
 B_1 e^{\alpha d} + B_2 e^{-\alpha d} &= C_1 e^{ikd} \\
 -B_1 e^{\alpha d} + B_2 e^{-\alpha d} &= -\frac{ik}{\alpha} C_1 e^{ikd}
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

La résolution de ce système conduit alors à la probabilité de transmission $\Gamma(E)$

$$\Gamma(E) = \left| \frac{C_1}{A_1} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{\Phi_0^2}{4E(\Phi_0 - E)} \sinh^2(\alpha d)} \tag{1.12}$$

L'équation (1.12) 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 a de celle-ci[31].

Ainsi si l'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 $\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi_0)} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Cela signifie que lorsque les deux électrodes s'éloignent de 1 \AA , le coefficient de transmission décroît d'un facteur e^{-2} (par approximation exponentielle de la fonction $\sinh^2(\alpha d)$). De ce fait, pour des largeurs a de quelques angströms, le coefficient $\Gamma(E)$ peut être simplifié :

$$\Gamma(E) \simeq \frac{16E(\Phi_0 - E)}{\Phi_0^2} \exp(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi_0 - E)}) \tag{1.13}$$

1.2. Le Microscope à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscope (STM)) 13

Cette expression du coefficient de transmission des électrons sert à calculer le modèle analytique 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[31].

1.2.2 Expression analytique du courant tunnel

La figure 1.5 montre le schéma d'une barrière tunnel entre deux électrodes, A connectée à la masse et B polarisée par un potentiel $V < 0V$. Elle sont séparées par une barrière de vide. Les deux électrodes A et B ont, respectivement, des travaux de sortie Φ_A et Φ_B et leurs densités d'états électroniques 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 $E_{FA} = 0$.

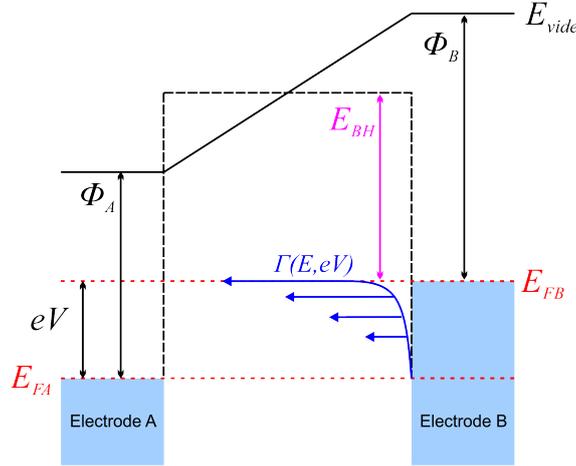


FIGURE 1.5 – Schéma d'une barrière tunnel polarisée. Si la barrière n'est pas polarisée, elle peut être approximé par une barrière de forme rectangulaire et de valeur $E_{BH} = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{2}$. Si la polarisation est faible, la barrière se triangularise mais peut toujours être considérée comme rectangulaire, mais de hauteur $E_{BH} = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{2} - \frac{eV}{2}$, cette dernière valeur étant schématisée en pointillé.

L'expression complète du courant tunnel s'écrit de la manière suivante :

$$I = \int_0^{eV} \Gamma(E - eV, eV) \rho_B(E - eV) (1 - f_B(E)) \rho_A(E) f_A(E) dE \quad (1.14)$$

Cette expression (1.14) montre que le courant tunnel est l'intégrale du produit de convolution entre la probabilité de transmission et la densité d'états électroniques, $f(E)$ étant la distribution de Fermi-Dirac.

Afin de simplifier cette expression, il faut procéder à quelques approximations.

- La température est supposée être à 0K. La distribution de Fermi,

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_f}{k_B T}\right)} \quad (1.15)$$

où E_f est le niveau de Fermi, peut se simplifier pour devenir une fonction "marche". A savoir que pour des énergies $E < E_f$ la probabilité de trouver un électron est de 1, pour $E > E_f$, elle est de 0.

- Le potentiel V dissymétrise la barrière tunnel et la triangularise. Cependant on approxime toujours cette dernière comme étant rectangulaire car nous supposons la polarisation petite devant la hauteur de barrière qui s'écrit :

$$E_{BH} = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{2} - \frac{eV}{2} \quad (1.16)$$

- La distance entre les 2 électrodes dans un Microscope à Effet Tunnel est de l'ordre de quelques angströms. Dans l'équation (1.12), le sinus hyperbolique pouvait être approximé par une exponentielle. En prenant en compte la deuxième approximation et l'évolution de la probabilité de transmission en fonction de la polarisation, nous pouvons écrire une nouvelle expression de $\Gamma(E)$:

$$\Gamma(E, eV) \approx \frac{16(E - eV) [E_{BH} - (E - eV)]}{E_{BH}^2} \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E_{BH} - (E - eV)]}\right) \quad (1.17)$$

Il est possible de réécrire l'expression analytique du courant tunnel (1.14) en injectant les différentes approximations précédentes :

$$I \approx \int_0^{eV} \frac{16(E - eV) [E_{BH} - (E - eV)]}{E_{BH}^2} \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E_{BH} - (E - eV)]}\right) \rho_B(E - eV) \rho_A(E) dE \quad (1.18)$$

En considérant une polarisation eV faible devant la hauteur de barrière E_{BH} , on obtient :

$$I \approx 16 \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{BH}}\right) \int_0^{eV} \frac{E - eV}{E_{BH}} \rho_B(E - eV) \rho_A(E) dE \quad (1.19)$$

Si l'on suppose les électrodes A et B comme étant deux métaux, leur densité d'état ρ_A et ρ_B respective sont constantes. Ainsi l'intégrale de l'équation ((1.19)) est constante. Le courant tunnel varie alors exponentiellement avec la distance d entre les deux électrodes. C'est cette variation de distance qui est généralement visible sur les images STM.

1.2.3 Un dispositif capable d'imager les atomes

La section précédente présentait l'expression analytique du courant tunnel[32, 33, 34, 35]. C'est celui-ci qui est au coeur du principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel. Il est mesuré à l'aide d'une pointe métallique approchée par un élément piézoélectrique[36], à quelques angströms de la surface d'un échantillon. Ce dispositif pointe-surface est polarisé pour permettre au courant de s'établir dans la jonction. En contre-réactionnant le courant tunnel, une image de la surface est obtenue en enregistrant les variations de hauteurs z de la pointe quand la pointe balaye la surface.

En prenant l'exemple du balayage d'un pointe au dessus d'une marche mono-atomique d'un substrat Ag(111) représentée schématiquement et en image STM sur les images 1.6(a) et (b) respectivement, il est possible de déduire la variation du courant tunnel lorsque la pointe balaye la surface d'argent. Il faut considérer la pointe comme étant stabilisée au dessus de la surface à une distance d_1 en contre-réaction pour avoir un courant constant. La pointe avance latéralement au niveau de la surface et rencontre la marche de hauteur 0.236 nm . Elle se retrouve à une distance d_2 de la surface. Pour garder le courant constant, la pointe se rétracte pour se stabiliser de nouveau à une distance d_1 . Avec l'équation (1.19), il est possible de définir deux courant tunnel I_{d_1} et I_{d_2} , respectivement le courant tunnel pour une distance pointe-surface de d_1 et de d_2 .

$$I_{d_1} \approx 16C \exp\left(-2d_1 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{BH}}\right) \quad (1.20)$$

$$I_{d_2} \approx 16C \exp\left(-2d_2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{BH}}\right) \quad (1.21)$$

avec C , l'intégrale qui est constante.

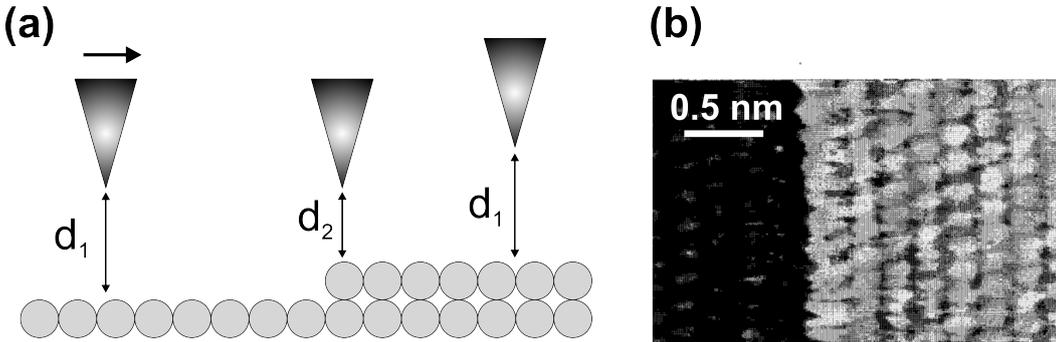


FIGURE 1.6 – (a) Représentation schématique d'un marche sur un substrat d'Ag(111). (b) Image STM d'une marche mono-atomique sur un substrat Ag(111) à une température de 100 K ($U_{bias} = 1.5 \text{ V}$ et $I_t = 5 \text{ nA}$)[37].

Le rapport $\frac{I_{d_2}}{I_{d_1}}$ montre que le courant est directement proportionnel de manière exponentielle avec la distance pointe-surface. De plus l'application numérique de ce rapport indique qu'une faible variation de 0.236 nm est facilement détectable sur le courant :

$$\frac{I_{d_2}}{I_{d_1}} \approx \exp\left(2(d_1 - d_2)\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E_{BH}}\right) = 168 \quad (1.22)$$

avec $E_{BH} \approx 4.5 \text{ eV}$ et $d_1 - d_2 = 0.236 \text{ nm}$.

Le courant tunnel contient aussi des informations sur la densité électronique de la surface. Connaître sa dépendance en fonction de la tension appliquée renseigne sur les propriétés électroniques de la surface. C'est la Spectroscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Spectroscopy (STS)).

1.2.4 La Spectroscopie à Effet Tunnel

Le principe réside dans la variation de la tension de polarisation de la jonction tout en maintenant une position fixe au-dessus l'objet à étudier. Les premières études de spectroscopie ont été menées par R.M. Feenstra, W. A. Thompson et A. P. Fein en 1986[38]. Avec l'utilisation d'une détection synchrone, il est possible de connaître la valeur de la dérivée du courant tunnel au point considéré. Cette quantité est reliée à la densité d'états des niveaux d'énergies de l'échantillon.

En partant de la formule (1.14), nous pouvons écrire le courant tunnel en identifiant ρ_A à la densité d'états électronique de la pointe ρ_{tip} , que nous considérons constant et ρ_B à celle de l'échantillon ρ_{sample} [39].

$$I \approx \rho_{tip} \int_0^{eV} \Gamma(E, eV) \rho_{sample} dE \quad (1.23)$$

La dérivée du courant par rapport à V donne :

$$\frac{\partial I}{\partial V} \propto e\rho_{tip}\rho_{sample}(eV)\Gamma(eV, eV) + e\rho_{tip} \int_0^{eV} \frac{\partial}{\partial eV} [\Gamma(E, eV)] \rho_{sample}(E) dE \quad (1.24)$$

Il faut remarquer que la dérivée du courant tunnel donne accès à la densité d'état ρ_{sample} à la tension de polarisation V . En faisant varier cette polarisation, il est donc possible de remonter à la structure électronique de la surface des matériaux en fonction des propriétés de surface[40, 41, 42, 43, 44], du dopage[44, 45, 46] et des dépôts sur la surface[47].

L'exemple de la figure 1.7 montre la structure électronique d'une structure 2D d'argent déposée sur du Si(7x7) à une température de 77 K . La région en blanc représente une marche de la densité d'état caractéristique des structures électroniques bidimensionnelles. La courbe inférieure est la densité d'états électroniques calculée par la méthode des liaisons fortes où la maille élémentaire de la structure contient deux atomes (encart de la figure 1.7), chaque atome d'argent possédant un électron sur une orbitale s . Comme cela est visible sur la figure, la densité d'états mesurée

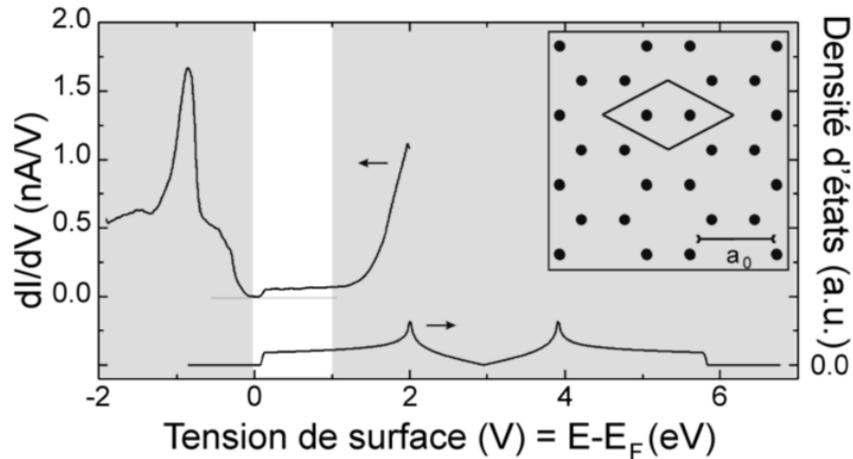


FIGURE 1.7 – Spectre tunnel mesuré sur une structure 2D d'argent sur silicium à une température de 77 K . La courbe inférieure est un modèle de la densité d'état calculée par la méthode des liaisons fortes.

dans le gap du silicium est comparable à celle calculée, démontrant l'intérêt de cette technique pour obtenir les propriétés électroniques d'une surface.

La section suivante présente brièvement les deux STM utilisés durant cette thèse.

1.2.5 Présentation du STM basse température et du Nanoprobe

Au cours de cette thèse, deux microscopes à effet tunnel ont été utilisés. Le premier de la société Omicron, permet de descendre à des basses températures : à 77 K avec de l'azote liquide et à environ 5 K avec de l'hélium liquide. Il est appelé LT-STM pour "Low Temperature" STM. Il est composé, de manière standard, d'une chambre d'introduction, d'une chambre de préparation d'échantillon et de pointes, et d'une chambre d'analyse. Des cannes de transfert magnétique permettent de passer d'une chambre à une autre en maintenant l'échantillon grâce à un système de pince. Le bâti est situé au sous-sol pour réduire au maximum les vibrations du bâtiment qui sont néfastes à l'acquisition d'images.

La chambre d'introduction est reliée à une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire pour atteindre des vides de l'ordre de 10^{-9} mbar et ainsi pouvoir transférer un échantillon au reste du bâti maintenu sous vide.

Une vanne en viton sépare la chambre d'introduction de la chambre de préparation. Cette dernière possède deux manipulateurs et une plate-forme de stockage latérale. Les manipulateurs sont compatibles avec une préparation des échantillons par courant direct. Une autre technique consiste à utiliser les céramiques placées sur le manipulateur, en-dessous de l'échantillon pour effectuer un chauffage indirect. L'avantage de l'utilisation des céramiques est un contrôle plus précis dans les basses

températures. Mais l'établissement de la température de chauffage est beaucoup plus lente.

La préparation des pointes en ultra-vide se fait par passage d'un courant direct entre la pointe et une feuille de Tantale. La pointe est chauffée à environ 1000 K ($I \approx 2\text{ A}$) pendant trente minutes par effet joule pour décaper la couche d'oxyde. La pointe est ensuite amenée à des températures plus élevées pendant des temps très brefs. La figure 1.8 montre le dispositif utilisé lors du chauffage d'une pointe dans le LT-STM.

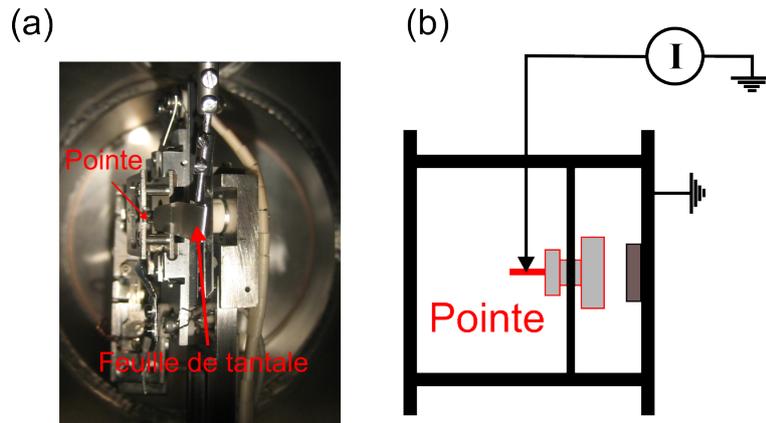


FIGURE 1.8 – (a) Photographie de la préparation d'une pointe STM par effet joule. (b) Schéma de la préparation d'un pointe, la feuille de Tantale est repérée par la flèche. Cette dernière contacte la pointe en rouge pour faire passer un courant. La pointe, résistive, chauffe par effet joule.

Les pointes, une fois préparées sont placées sur un scanner piézoélectrique. C'est ce dernier qui va permettre à la pointe de balayer la surface d'un échantillon. Les céramiques piézoélectrique utilisées permettent une taille d'image de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. Pour un volt appliqué au piézoélectrique, celui-ci se dilate de 20.7 nm suivant la direction X et Y, et en Z, cette valeur est de 7.1 nm .

La chambre d'analyse quant à elle est particulière puisqu'elle possède deux écrans créant un bouclier de protection thermique (figure 1.9). Les écrans consistent en deux bols rotatifs l'un par rapport l'autre. Le bol intérieur, plus épais permet de maintenir froid la tête STM où se trouve la pointe et l'échantillon et est en contact avec le cryostat le plus froid. L'autre bol est un écran de protection et est en contact avec le cryostat externe. Un système de ressort isole la tête STM qui est amortie par courant de Foucault. Cette dernière possède trois positions, la position libre pour laquelle le microscope est mécaniquement découplé du bâti, utilisée pour l'analyse, une position intermédiaire d'attente, et une position de refroidissement où la tête est plaquée contre le cryostat.

Les deux cryostats ont une entrée sécurisée par un bouchon vissé pour y faire pénétrer le liquide de refroidissement. Pour remplir les cryostats, les bonbonnes

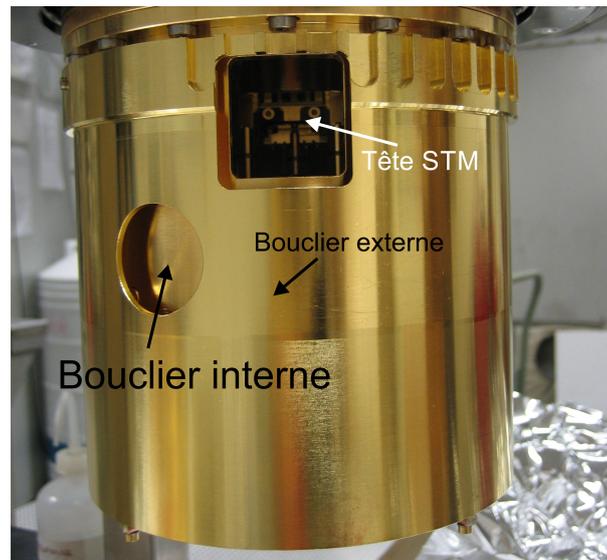


FIGURE 1.9 – Photographie des deux boucliers de protection.

d'hélium ou d'azote liquide sont mises en surpression pour faire passer le liquide vers les cryostats.

Concernant l'électronique, nous avons un ensemble d'appareils pour les mesures de pression des deux chambres, un générateur de courant et des contrôleurs de pompes ioniques et de sublimateurs de titane. Ce microscope a été utilisé pour effectuer les mesures du chapitre 2.

Le deuxième microscope est le Nanoprobe d'Omicron. C'est une plate-forme multi-instruments. Il se différencie du LT-STM par la présence d'une chambre d'analyse constituée de quatre pointes STM (sondes) surplombée d'un MEB qui permet un positionnement des quatre sondes. Ce dernier a pour particularité d'avoir une distance de travail très grande par rapport aux microscopes électroniques à balayage conventionnels car il faut laisser suffisamment d'espace entre l'échantillon et l'objectif du MEB pour positionner les pointes à la surface de l'échantillon. Ce positionnement se fait à l'aide de quatre contrôleurs de la société Specs qui contrôlent indépendamment les quatre pointes. Parmi les quatre sondes, trois sont dites "basse résolution" (BR) et une est "haute résolution" (HR). Chaque pointe BR peut être déplacée dans les trois directions de l'espace (X,Y,Z) grâce à des moteurs piézoélectriques et (R, θ ,Z) pour le scanner HR. Les caractéristiques des céramiques piézoélectriques pour un positionnement précis des pointes sont pour les pointes BR : 10.12 nm suivant les directions latérales, et 9.77 nm pour la direction verticale et respectivement pour la pointe HR : 26.7 nm, et 4 nm. La plate-forme de l'échantillon est fixe seulement sur son axe vertical. Le Nanoprobe peut être utilisé à température ambiante et possède des tresses de cuivre pour descendre la température de l'échantillon jusqu'à 30K par hélium liquide.

Le Nanoprobe possède également des pompes primaires et turbo-moléculaires ainsi que des pompes ioniques et à sublimateur de titane dans les deux chambres qui le composent. Un sas d'introduction pompé par une pompe turbo-moléculaire fait le lien entre l'extérieur et la chambre de préparation. La chambre de préparation est similaire à celle décrite précédemment. Elle contient également un manipulateur avec un système de chauffage par courant direct ou par céramique.

La préparation des pointes se fait aussi de la même manière que celle décrite précédemment.

Le STM est un outil capable d'imager à l'échelle atomique. En revanche il n'a pas la possibilité de repérer des zones ou des objets de manière rapide et efficace. Parmi les Microscopes Electroniques, il existe le Microscope Electronique à Balayage (MEB) qui est un complément au STM à l'imagerie des surfaces allant de quelques millimètres de côté jusqu'à la dizaine de nanomètres.

1.3 La Microscopie Electronique

1.3.1 Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

1.3.1.1 Introduction

D'après la relation de De Broglie, chaque corps possède une quantité de mouvement liée à une longueur d'onde par la relation :

$$p = \hbar k \tag{1.25}$$

où \hbar est la constante de Planck réduite et k , le vecteur d'onde est défini par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.26}$$

avec λ la longueur d'onde de la particule.

En utilisant une particule ayant une longueur d'onde plus petite que celle d'un photon, il est possible de discerner des objets de très petites tailles. L'électron est une particule qui peut s'accorder jusqu'à une longueur d'onde de quelques dizaines de picomètres. L'utilisation de ces électrons a donné naissance à la Microscopie Électronique.

C'est en 1965 que les premiers Microscopes Électroniques à Balayage voient le jour au sein de la société Cambridge Instrument qui s'appuie sur les travaux de Max Knoll et de Manfred von Ardenne (1932). Le principal intérêt du MEB réside dans sa facilité de mise en application et de traitement des images obtenues. Ces dernières sont obtenues en analysant les électrons issus de l'interaction électron-matière. Ces électrons sont émis sous forme d'un faisceau électronique grâce à un canon à électrons et sont accélérés. Le faisceau électronique est convergé grâce à des lentilles puis balayé à la surface d'un échantillon. En chaque point du balayage, les interactions entre les électrons accélérés et l'échantillon conduisent à un signal qui

est détecté pour former l'image finale[48]. Avant de détailler la colonne d'un MEB, il est important de comprendre l'interaction entre les électrons accélérés et la matière.

1.3.1.2 L'interaction électron-matière

Le faisceau électronique interagit avec l'environnement des atomes comme le montre la figure 1.10 montre les différents types d'interactions volumiques possibles[49]. Les électrons secondaires sont issus d'un choc inélastique avec le nuage électronique d'un atome. C'est-à-dire que l'électron accéléré cède une partie de son énergie à l'atome qui aboutit à l'expulsion d'un électron secondaire hors du nuage électronique. L'énergie cinétique d'un électron secondaire est généralement inférieure à 50eV. Cet effet est présenté par la figure 1.11. La position vacante laissée par cette interaction est remplie par un électron venant des couches supérieures, produisant un photon X.

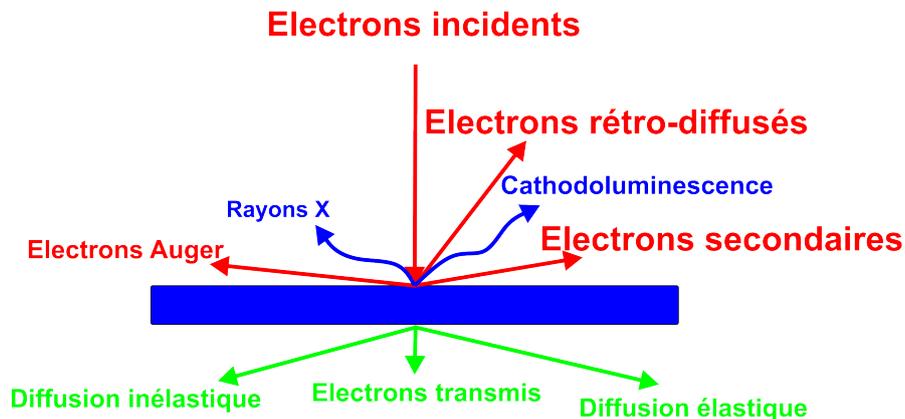


FIGURE 1.10 – Représentation des différentes interactions possible entre les électrons incidents et l'échantillon analysé. Il en résulte l'éjection d'électrons par des processus inélastiques (secondaires, auger) et élastiques (rétro-diffusés). Mais également l'émission de photons (Rayon-X et Cathodoluminescence)

Les électrons rétro-diffusés quant à eux correspondent à l'électron accéléré qui interagit avec l'échantillon. Il est sensible au champ électrique créé par le voisinage du noyau de l'atome et change alors de direction (figure 1.12). Leur énergie cinétique à l'entrée du détecteur est du même ordre de grandeur que celle issue de l'accélération.

L'effet combiné de la diffusion élastique et inélastique entre le matériau et les électrons accélérés provoque une interaction en volume, et plusieurs facteurs vont modifier la pénétration des électrons incidents : tout d'abord le numéro atomique des éléments constitutifs du matériau, plus il sera grand, plus le volume d'interactions sera petit. En effet plus l'énergie perdue ou cédée à l'atome sera importante, moins les électrons incidents auront d'énergie cinétique pour pénétrer d'avantage. Cela se traduit par un changement de contraste sur les images MEB. Moins d'électrons

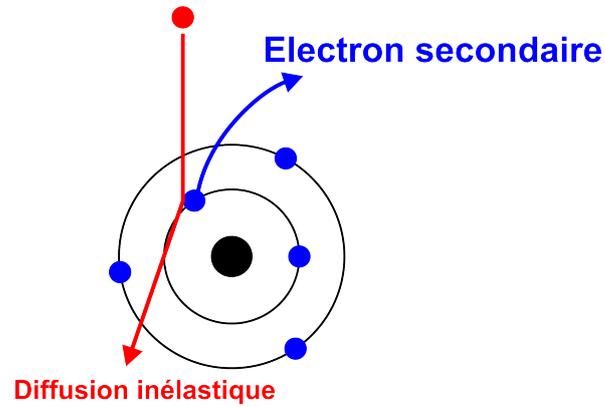


FIGURE 1.11 – Représentation d'un choc inélastique entre un électron incident et un atome. L'électron incident cède son énergie à l'atome qui s'ionise suite au surplus d'énergie apportée par l'électron incident.

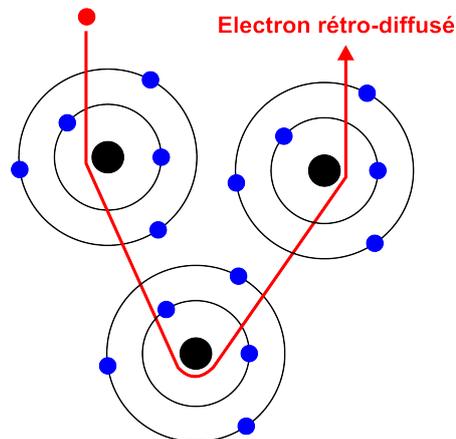


FIGURE 1.12 – Représentation d'un choc élastique entre un électron incident et les champs électro-magnétique au voisinage des noyaux. L'électron incident est dévié avec peu de perte d'énergie.

secondaires et rétro-diffusés remontent vers les détecteurs dans le cas d'un élément plus lourd. Deuxièmement plus la tension d'accélération sera importante plus les distances dans le volume seront grandes. En effet un électron avec une énergie cinétique plus importante verra son nombre de chocs élastiques diminuer. Ainsi les électrons accélérés pénètrent plus facilement dans le matériau. Dans le cas d'image de nanocristaux, un ralentissement des électrons incidents améliore la résolution de l'image comme il est possible de le voir sur les figures 1.13(a) et (b) dont les tensions d'accélération sont respectivement de 10 kV et 5 kV . En effet à plus faible tension, plus d'électrons incidents vont participer à l'interaction avec les nano-cristaux, plutôt que de les traverser. Ainsi le nombre d'électrons secondaires collectés s'en retrouve plus important améliorant le contraste et la résolution spatiale.

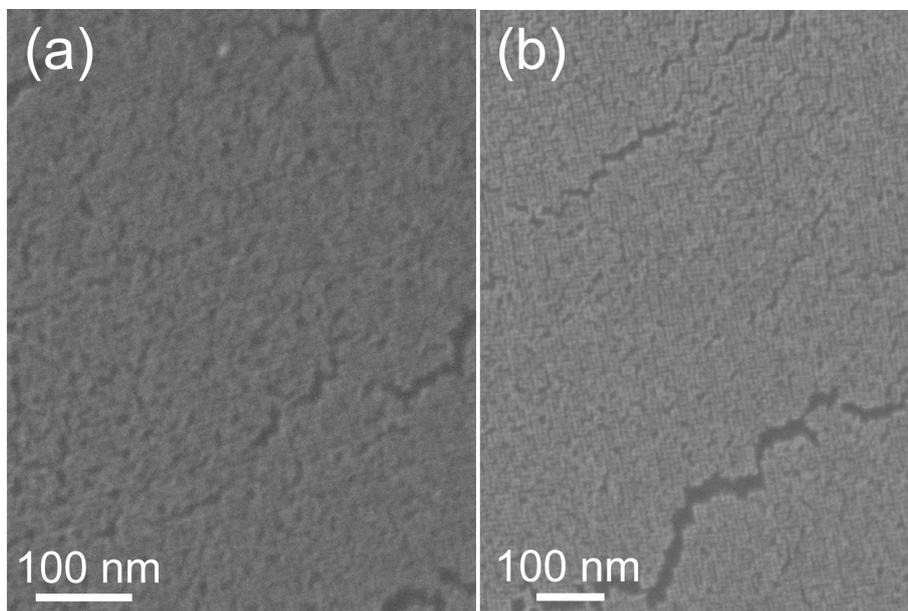


FIGURE 1.13 – Image de nano-cristaux de PbSe de 5.5 nm de diamètre pour une tension d'accélération de (a) 10 kV et (b) 5 kV .

La suite de ce chapitre décrit une colonne électronique d'un MEB, en partant du canon à électrons, puis en descendant sur les lentilles qui font converger le faisceau et pour finir sur les détecteurs d'électrons.

1.3.1.3 La colonne du MEB

Le schéma de la figure 1.14 présente le schéma d'une colonne MEB.

Durant cette thèse, les colonnes MEBs de l'Ultra 55 et du Nanoprobe sont globalement identiques en terme de composants. L'Ultra 55 est un ensemble complet de la société Zeiss pour l'imagerie électronique, fonctionnant dans un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar . En revanche, la colonne MEB du Nanoprobe, de la même société est

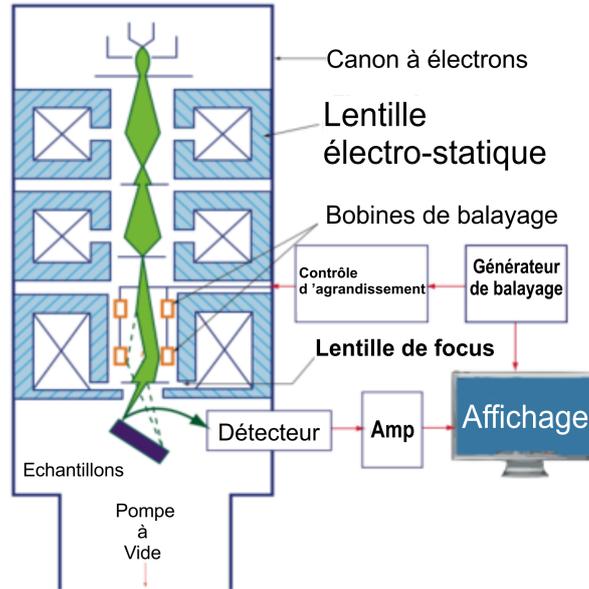


FIGURE 1.14 – Schéma classique d'un équipement d'un Microscope Électronique à Balayage. Avec le canon à électrons, les différentes lentilles et bobines de balayage, ainsi que le détecteur d'électrons pour l'image finale.

spécialement adaptée à de très basses pressions et supporte une température jusque 180°C pour être compatible avec l'étuvage du bâti ultra-vide.

1.3.1.4 La canon à électrons

La canon est l'instrument essentiel d'un Microscope Electronique à Balayage puisque c'est ce canon qui va générer les électrons sous forme de faisceau. Celui-ci sera balayé sur la surface de l'échantillon[50, 51, 52]. Il existe plusieurs types de filaments utilisés comme canon à électrons suivant les différentes émissions possibles.

Le premier concerne les sources d'électrons thermoïoniques ou thermoélectroniques. Dans ce cas, un filament est chauffé à haute température pour permettre l'extraction des électrons par thermalisation. Ils sont souvent en tungstène ou en hexaborure de lanthane (LaB_6)

Pour être chauffés, un courant passe au travers de ces filaments qui jouent le rôle de cathode. Les électrons de conduction peuvent occuper des niveaux d'énergie supérieurs au niveau de Fermi jusqu'à atteindre le niveau du vide pour de hautes températures, soit $2700K$ pour la température de fonctionnement des canons à filament de tungstène. Il en résulte de cette émission une force de maintien exercée par le matériau sur l'électron en fonction de la distance x à la surface qui est équivalente à celle exercée par une charge $+e$ à une distance $-x$ dans le matériau. C'est la "charge image" [53]. Cette dernière induit une force donnée par la loi de Coulomb

qui s'écrit :

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x^2} \quad (1.27)$$

L'énergie correspond à l'opposé du travail à fournir pour amener l'électron à l'infini. Nous pouvons donc en déduire cette énergie :

$$-\int_x^{+\infty} F dx = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x}$$

Ainsi l'énergie potentielle s'écrit :

$$E_b(x) = \Theta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (1.28)$$

où Θ est le travail de sortie du filament.

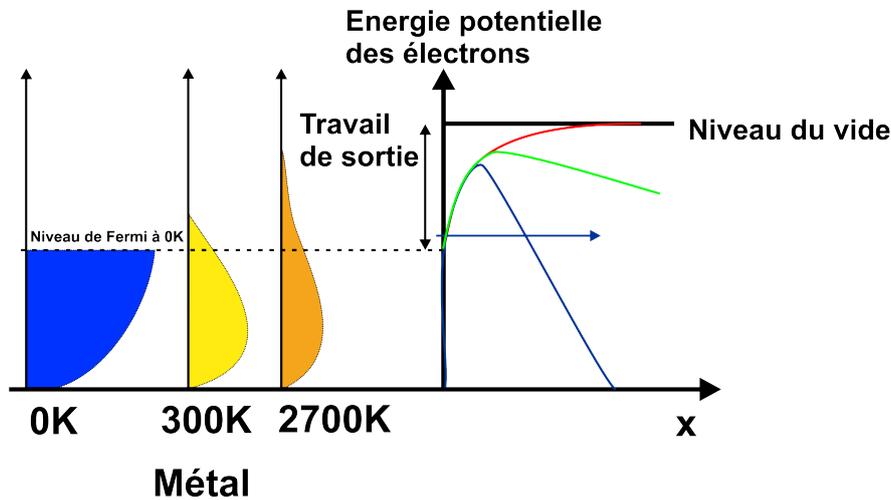


FIGURE 1.15 – Représentation d'une barrière de potentiel à l'interface métal-vide pour une émission thermo-ionique (en rouge), pour une émission "Schottky" (en vert) et pour une émission tunnel (en bleu).

L'effet thermoïonique se produit lorsque suffisamment de courant passe au travers du filament. L'énergie thermique apportée permet aux électrons de surpasser le travail de sortie du matériau de la cathode et de se propager avec une énergie cinétique non nulle[51, 53, 54, 55, 56, 57]. Cet effet est représenté en rouge sur la figure 1.15.

Nous pouvons écrire la densité de courant en fonction de la température de la cathode par la formule :

$$J_C = A_C T^2 \exp\left(\frac{-\Theta}{kT}\right) \quad (1.29)$$

où la constante $A_C = 120A/cm^2K^2$, T la température en Kelvin, Θ le travail de sortie du filament et k la constante de Boltzmann.

Le canon est constitué du filament, d'une électrode de commande polarisée négativement par rapport au filament. Et d'une anode qui va accélérer les électrons émis par effet thermoélectronique.

La filament de tungstène est d'environ $100\mu m$ de diamètre et se présente sous une forme en V où la pointe à faible rayon de courbure représente le point d'émission des électrons.

Les électrons extraits par effet thermoïonique sont accélérés par une anode polarisée à la masse. Le cylindre qui entoure le filament appelé "Wehnelt" est polarisé négativement d'une centaine de volts par rapport au filament et permet de focaliser le faisceau en une section minimale, appelée "cross-over". En optique, cela correspond au point réel d'émission du faisceau électronique. Ce diamètre est de l'ordre de $50\mu m$ et dépend généralement de la géométrie du canon et des polarisations appliquées[52, 58].

L'autre type de source est l'émission par effet de champ, il existe 2 cas. L'émission par effet "Schottky" ou "cathode chaude" et l'émission par effet tunnel ou "cathode froide".

Le premier cas requiert le chauffage du matériau à haute température. Sous l'effet de la température, les électrons de conduction de la cathode vont occuper des niveaux d'énergie supérieur au niveau de Fermi. En rajoutant un champ électrique à l'extérieur du matériau, il est possible de créer une courbure de la barrière de potentiel et ainsi faciliter le franchissement de cette barrière par les électrons[51, 52, 53, 56, 58, 59]. L'effet Schottky est illustré en vert sur la figure 1.15.

De manière similaire à l'équation (1.28), nous pouvons écrire l'énergie potentielle dans le cas d'une émission "Schottky" :

$$E_b(x) = \Theta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eV(x) \quad (1.30)$$

où $V(x)$ est défini par $V(x) = -\int_0^r E(x)dx$.

La densité de courant J_C est toujours donnée par la formule de Richardson-Dushman.

$$J_C = A_C T^2 \exp^{-\frac{\Theta - eV}{kT}} \quad (1.31)$$

avec eV l'abaissement de la barrière dû au champ électrique supplémentaire.

C'est seulement à partir des années 90 que des cathodes d'émission par effet Schottky sont utilisées. Ce type de canon comportent 4 électrodes. La pointe, le supresseur, l'extracteur et l'anode. La pointe est une pointe cristalline en tungstène formant une méplat de $0,5\mu m$. Au bout de la tige se trouve un réservoir d'oxyde de zirconium qui grâce au courant passant dans le filament et à la température vient porter un film mince d'oxyde de zirconium liquide au niveau de la pointe réduisant son travail de sortie de $4,5 eV$ à $2,8 eV$.

Le supresseur arrête les électrons issus de l'effet thermique en appliquant une tension d'environ $-300 V$.

L'anode extractrice crée un champ électrique intense, supérieur à $5.10^6 V/cm$ au niveau du méplat par l'application d'une tension de 4 à 5 kV . Elle extrait les

électrons vers la dernière anode qui elle, est portée à un potentiel de 30 *kV* pour accélérer les électrons. Le principal intérêt est de diminuer le champ d'un facteur 10 par rapport à l'émission par effet tunnel.

L'émission par effet tunnel est un autre type de transfert d'électrons entre une cathode métallique et le vide. Cet effet survient lorsque la barrière de potentiel formée entre le niveau de Fermi des électrons et le niveau du vide est suffisamment étroite pour laisser passer les électrons au travers de cette barrière. C'est un effet purement quantique[51, 53, 56].

La largeur de la barrière peut être réduite par l'application d'un champ électrique intense, de l'ordre de 10^7 *V/cm*. Ces valeurs extrêmes de champ sont atteintes en réduisant au maximum le rayon de courbure de la pointe à une centaine de nanomètres. Ainsi une cathode peut émettre des électrons, même à température ambiante. Cette émission est illustrée en bleu sur la figure 1.15. C'est le caractère ondulatoire de l'électron qui entre en jeu. Sa probabilité de présence dans la barrière décroît très rapidement mais peut être non-nulle à la sortie de la barrière.

L'effet produit est décrit par l'équation de Fowler-Nordheim :

$$J_C = A\Theta^{-1}E_0^2 \exp^{-B\frac{\Theta^{3/2}}{E_0}} \quad (1.32)$$

où *A* et *B* sont respectivement la première et deuxième constante de Fowler-Nordheim de valeur $1,54.10^{-6}$ et $6,83.10^7$ en unité SI, Θ le travail de sortie de la cathode, E_0 le champ électrique appliqué à la pointe.

Il existe deux types de cathodes froides. La première dite "Cold Field Emission" ou CFE, fonctionnant à 300*K* et "Thermal Field Emission" ou TFE fonctionnant à 1500*K*[48, 51, 52, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64]. La canon est constitué de trois éléments. La pointe, une anode extractrice et une anode accélératrice.

Le faisceau d'électron pour la colonne MEB du Nanoprobe est créé par une source d'émission Schottky constituée d'une pointe en tungstène recouverte de zirconium. Le canon est isolé du reste de la chambre par une valve pneumatique. Le vide de la colonne est indépendant (la connexion se fait par l'intermédiaire d'une valve à main) et est géré par une pompe ionique séparée.

La colonne possède la particularité d'avoir une tension d'accélération supplémentaire de 8 *kV*. C'est à dire que si la consigne est de 1 *keV* pour l'énergie des électrons, ils seront ralentis au niveau de l'objectif de 9 *keV* à 1 *keV*. Cette énergie supplémentaire réduit notamment les aberrations dues à l'optique.

En ce qui concerne l'Ultra 55, le canon est à effet de champ par émission Schottky. Il descend à des tensions de 200 *V* et monte jusqu'à 20 *kV*.

Pour obtenir des images de qualité, il est impératif d'obtenir un diamètre final de faisceau très localisé. C'est le but des lentilles qui vont focaliser le faisceau.

1.3.1.5 Focalisation du faisceau électronique

De manière générale, une colonne MEB est constituée d'une lentille électrostatique qui est associée au canon à émission et de trois lentilles électromagnétiques. Le

but de ces lentilles est de réduire progressivement le diamètre du faisceau d'électrons. La lentille électrostatique peut générer des champs qui agissent sur la trajectoire des électrons et ainsi jouer le rôle d'une lentille qui selon l'intensité de la polarisation est convergente (ST), concave convergente (SR1) ou servir de miroir électrostatique (SR2). L'image qui résulte de l'ensemble cathode-wehnelt-anode (cross-over) est très peu diminuée par rapport à la source. La figure 1.16(a) et (b) montre respectivement, un exemple de lentille électrostatique et les différentes trajectoires des électrons.

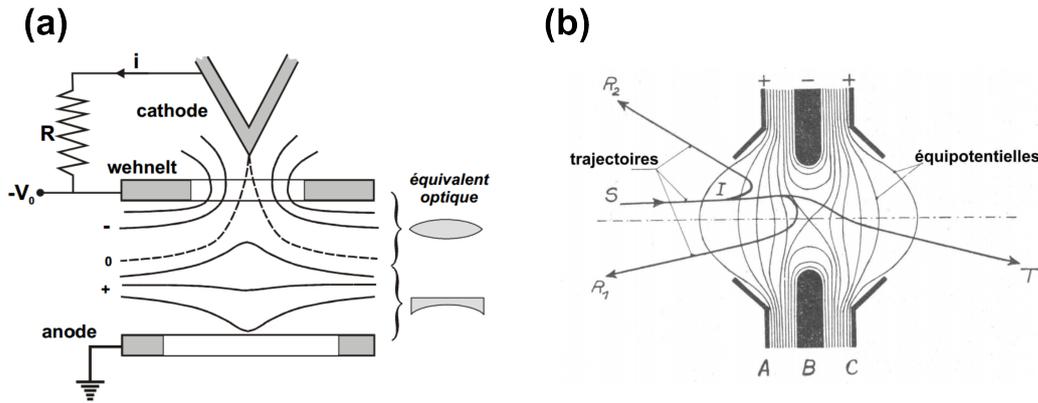


FIGURE 1.16 – (a) Représentation d'un canon à électrons thermoïonique de type triode équivalent à une lentille électrostatique. (b) Trajectoires des électrons suivant la polarisation de la lentille électrostatique.

Une lentille électromagnétique est constituée d'un enroulement de spires conductrices parcourues par un courant électrique générant un champ magnétique axial. Par l'association d'un anneau et d'une armature ferromagnétique ("pièces polaires") il est possible de concentrer le champ magnétique au voisinage de l'axe. Dans l'entrefer, le champ magnétique est courbe et comporte deux composantes : une radiale B_r et une axiale B_z (figure 1.17). Suivant l'axe z , la composante B_z croît pour atteindre un maximum et redescendre vers 0 alors que la composante B_r possède un caractère sinusoïdale et atteint un maximum positif et un autre négatif.

Cela donne à l'électron une trajectoire plutôt complexe. Ce dernier pénètre dans l'entrefer parallèlement à l'axe z et subit l'action des deux composantes. La composante radiale B_r lui applique une force tangentielle entraînant un effet de rotation. La composante axiale B_z agit sur cette nouvelle direction créant une force dirigée vers l'axe optique comme le montre la figure 1.18.

La combinaison de ces deux forces forcent l'électron à emprunter une trajectoire hélicoïdale. Une lentille magnétique est similaire à une lentille convergente.

Ces lentilles sont également nommées "condenseur" et sont au nombre de trois. Les deux premières sont utilisées pour ajuster le diamètre du faisceau électronique par rapport à l'intensité de ce dernier. Lors d'une forte intensité, le condenseur est faiblement excité et la sonde est large. Ainsi l'image sera peu bruitée mais très

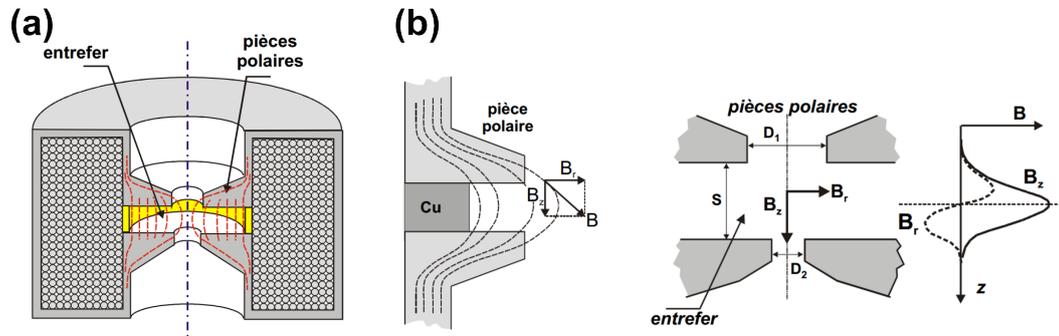


FIGURE 1.17 – (a) Schéma d’une lentille électromagnétique avec son enroulement de spire et son entrefer. (b) Composantes axiale et radiale du champ magnétique créées dans l’entrefer.

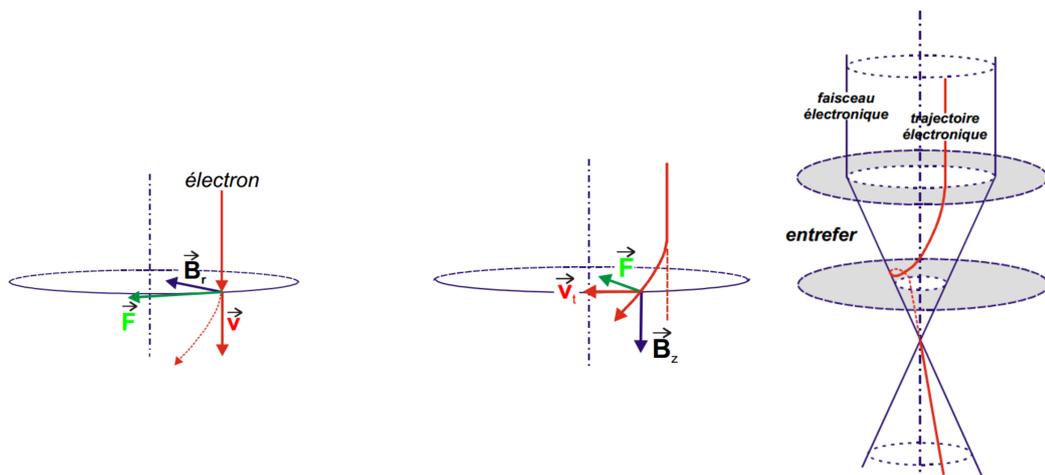


FIGURE 1.18 – (a) Composantes du champ magnétique et leur influence sur la direction et la trajectoire de l’électron. (b) Passage d’un électron dans une lentille magnétique avec une trajectoire hélicoïdale.

mal résolue en raison du diamètre important du faisceau. Au contraire, pour une intensité faible, les condenseurs sont fortement excités et la sonde sera fine pour une image résolue mais bruitée.

Le condenseur final est appelé "objectif", c'est une lentille électromagnétique qui a pour fonction de focaliser le faisceau d'électrons sur la surface en fonction du grandissement souhaité par l'utilisateur. L'objectif participe à la réduction du diamètre mais également possède dans son enceinte une large partie pour la correction des aberrations et pour les bobines de déflexion.

1.3.1.6 Les détecteurs d'électrons

La figure 1.10 rappelait les interactions possible entre les électrons incidents et la matière. Parmi les électrons qui en résultent, il y a les électrons secondaires ainsi que les électrons rétro-diffusés qui sont à la base de l'imagerie MEB. C'est en 1960 avec les travaux de Everhart et Thornley[65] que les microscopes électroniques à balayage ont commencé à être commercialisés. Ils ont en effet su développer un détecteur pour les électrons secondaires et ce dernier reste une référence encore de nos jours. Ce type de détecteur est appelé scintillateur-photomultiplicateur. Le scintillateur émet de la lumière lorsque les électrons entrent en contact avec le détecteur puis les photons sont amplifiés par un photomultiplicateur attaché au scintillateur via un conduit de lumière (figure 1.19).

Les détecteurs d'électrons rétro-diffusés présentent un intérêt pour l'observation des contrastes, et des numéros atomiques des éléments de surface. Ces électrons sont récoltés par un détecteur à semi-conducteur. Les détecteurs à semi-conducteurs sont composés d'un cristal de silicium dopé n et p en volume pour créer une jonction $p - n$. Sur le contour du détecteur, le dépôt d'une couche de métal sert à créer des électrodes pour collecter les électrons. Les électrons du faisceau incident vont transférer leur énergie au détecteur et ainsi créer des paires électrons-trous. Pour séparer les porteurs, il faut ensuite appliquer une tension négative du côté de la zone p et une tension positive au niveau de la zone n qui dissymétrise la jonction. Un tel détecteur est appelé diode Schottky car il est fabriqué par le dépôt d'un métal à la surface du silicium dopé n créant ainsi une zone de déplétion et une jonction $p - n$ en surface du silicium. La figure 1.20 montre un exemple typique de détecteur à semi-conducteur de type diode Schottky.

Voici quelques exemples d'images qu'il est possible d'obtenir avec ces détecteurs. La figure 1.21 est une tranchée réalisée par lithographie sur une surface de silicium où il est possible de voir un reste de résine dans la tranchée. On peut remarquer une intensité lumineuse bien plus importante sur la figure 1.21(a) en récupérant les électrons secondaires. En revanche sur la figure 1.21(b), les électrons rétro-diffusés permettent de voir le contraste entre la résine et le silicium qui apparaît plus sombre. Le silicium étant plus lourd que le carbone, moins d'électrons rétro-diffusés sont émis par ce matériau. En effet, la section transversale pour la diffusion élastique est fonction du numéro atomique. En outre, plus l'épaisseur de l'échantillon est importante plus il y aura de diffusion élastique traduisant moins d'électrons rétro-

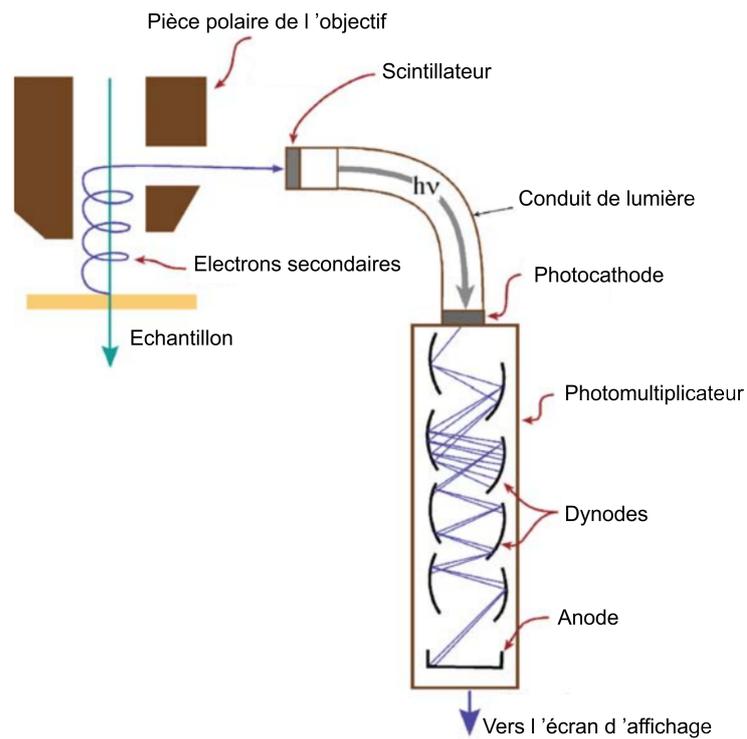


FIGURE 1.19 – Schéma d'un scintillateur-photomultiplicateur utilisé pour détecter des électrons secondaires. Les électrons entre en contact avec le scintillateur, les photons émis par ce contact passe par le conduit de lumière et viennent frapper la photo-cathode. Les électrons qui y résultent sont multipliés par des électrodes (dynodes) dans le photomultiplicateur. Ces derniers sont convertis pour l'affichage final[66].

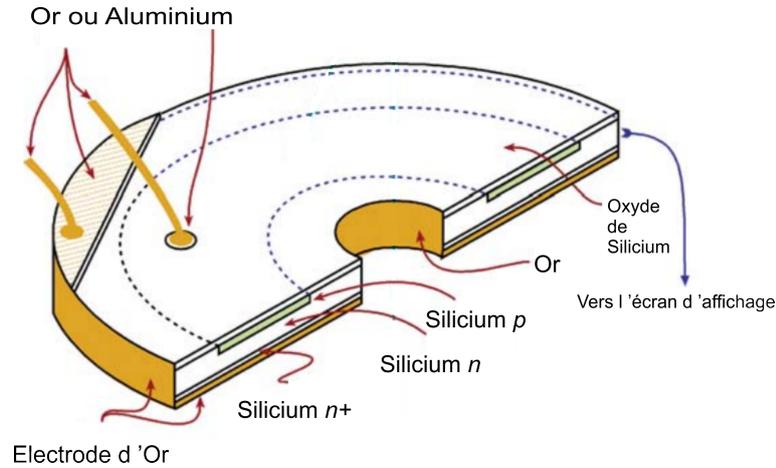


FIGURE 1.20 – Schéma d'un détecteur en semi-conducteur de type Schottky où un métal est évaporé à la surface de silicium dopé n [66].

diffusés.

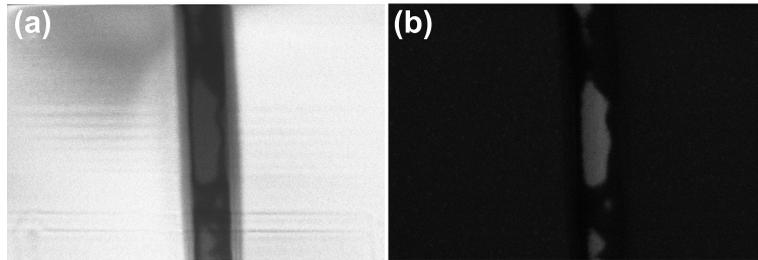


FIGURE 1.21 – Images MEB d'une tranchée de silicium réalisée par lithographie avec en (a) une image des électrons secondaires et (b) une image les électrons rétro-diffusés.

Le MEB du Nanoprobe est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires. Il est placé à la normal par rapport à la surface, dans l'axe du faisceau, là où les émissions d'électrons secondaires sont les plus importantes. Ce détecteur est composé de deux lentilles : une électrostatique qui sert à la fois à ralentir le faisceau incident et à attirer les électrons secondaires qui remontent vers la colonne, et une lentille électromagnétique qui focalise ces électrons sur le détecteur.

Pour la colonne de l'Ultra 55, il existe quatre détecteurs, deux pour les électrons secondaires et deux pour les électrons rétro-diffusés. Parmi les détecteurs pour les électrons secondaires, l'un deux appelé "inlens" se situe au-dessus de la lentille de l'objectif. Les électrons secondaires sont attirés par un couple de lentilles électrostatiques et électromagnétique dans la colonne et sont focalisés sur le détecteur (Figure 1.22). Ce positionnement au travers de la lentille écrase les reliefs en supprimant les

ombrages mais améliore la résolution latérale et permet de travailler à très faible distance.

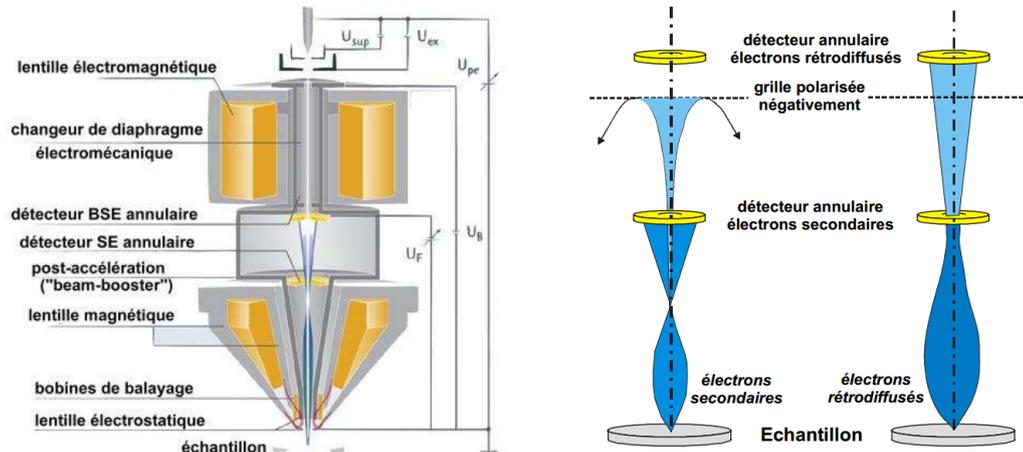


FIGURE 1.22 – (a) Configuration interne de l'objectif de la colonne avec les deux détecteurs "Inlens" pour les électrons secondaires et rétro-diffusés. (b) Principe de détection des électrons rétro-diffusés par application d'une tension négative.

L'autre détecteur est dit "Externe", c'est un détecteur standard d'électrons secondaires ayant un fort angle de déviation à la sortie du matériau. Cette différence permet notamment une meilleure détection des fortes topographies au niveau des surfaces (figure 1.23)

Les deux autres détecteurs analysent les électrons rétro-diffusés. Le premier détecteur, nommé "BSD" (Back-Scattered electrons Detector), est situé à l'extérieur de la colonne. Il est composé de 4 diodes Schottky sur lesquelles est déposée une couche métallique. Pour diminuer la détection de cathodoluminescence, il est possible de métalliser la surface avec de l'aluminium ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie minimale de fonctionnement de ces diodes et de travailler à forte tension (supérieure à 4 kV) et fort courant.

Le second, "EsB" (Energy Selective Back-scattered detector) est un détecteur mixte à sélection d'énergie et est situé au-dessus du détecteur "inlens". Il est efficace à basse énergie pour détecter les électrons rétro-diffusés d'un isolant par exemple. Son faible angle de collection l'empêche de travailler à faible distance de travail. Son nom vient de l'application d'une tension négative depuis une grille, nécessaire pour stopper les électrons secondaires et laisser passer les électrons rétro-diffusés d'une énergie définie (figure 1.22).

Le MEB est un outil facile d'accès et puissant, mais possède tout de même des limitations.

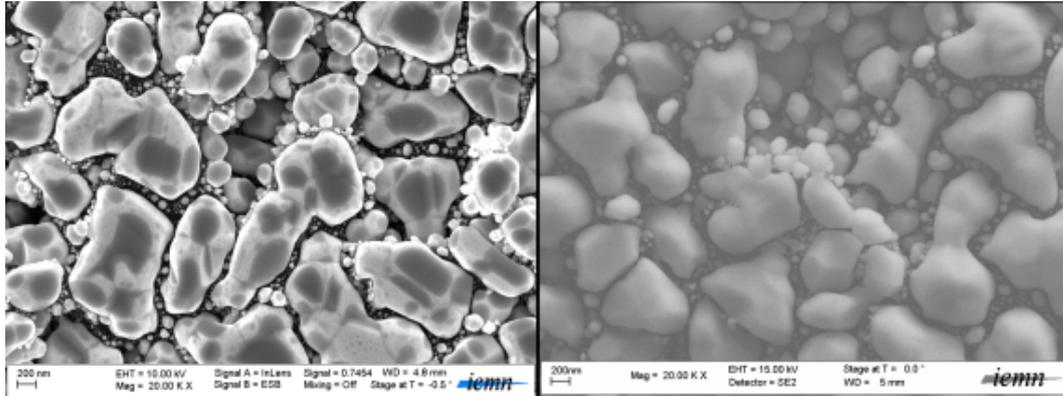


FIGURE 1.23 – Image MEB obtenues avec les deux détecteurs d'électrons secondaires. (a) Détecteur Inlens. (b) Détecteur Externe.

1.3.1.7 Les limites de la Microscopie Electronique

La limite de résolution des systèmes optiques est décrit par la loi d'Abbe[58] :

$$d = \frac{0,612\lambda}{n\sin(\theta)} \quad (1.33)$$

Avec n l'indice de réfraction du milieu et θ la moitié de l'angle d'ouverture de l'objectif du canon à électrons.

En prenant la relation de Louis De Broglie (1.25), nous pouvons écrire :

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{V}}nm \quad (1.34)$$

où V est la tension appliquée à l'électron. En injectant cette relation de la longueur d'onde λ dans la formule (1.33), nous pouvons en déduire la limite de résolution des microscopes électroniques en fonction de la tension appliquée aux électrons, lorsque $n = 1$ et θ petit.

$$d = \frac{0.753}{\theta\sqrt{V}}nm \quad (1.35)$$

Pour une tension de 10 kV et un angle d'ouverture θ de 0.6 degré (10^{-2} radian), la limite de résolution est de $d = 0.753 nm$.

1.3.1.8 Les erreurs et problèmes d'acquisition d'image

En réalité les lentilles ne sont pas parfaites et comportent des erreurs qui sont appelées aberrations. La première lentille électrostatique comporte des aberrations chromatiques et sphériques, tandis que les lentilles électromagnétiques apportent des aberrations chromatiques et d'astigmatisme. Les aberrations chromatiques correspondent à un changement de distance focale. C'est-à-dire que la lentille ne focalise

plus sur l'échantillon, ce qui provoque un flou au niveau de l'image. La distance focale f s'écrit alors $f = f \pm \frac{1}{2}\Delta f$. Avec Δf , la variation de la distance focale qui peut être due à la variation du courant d'excitation de la lentille ou d'une variation de l'énergie du faisceau incident. Le faisceau se focalise alors sur une tâche que l'on appelle cercle de moindre confusion dont le rayon $r_c = \frac{1}{2}\alpha\Delta f$. Avec α , l'angle de convergence de la lentille.

L'aberration sphérique signifie qu'un faisceau incident parallèle à l'axe optique va converger dans une tache image appelée cercle de moindre confusion et non au point focal donc le rayon est $r_s = \frac{1}{4}C_s\alpha^3$ avec C_s , le coefficient d'aberration sphérique et α , l'angle de convergence de la lentille. Cette aberration est d'autant plus forte que le faisceau est excentré par rapport à l'axe optique et résulte en une moins bonne résolution latérale.

L'astigmatisme résulte des diverses imperfections des pièces polaires : défaut de révolution, défaut de parallélisme des axes. La lentille ne peut être considérée comme circulaire, mais ellipsoïdale. Ainsi les deux diamètres de la lentille qui sont définis à 90° l'un de l'autre présentent une différence entre leur plan focal. C'est cette différence qui va offrir une déformation à l'image. Celle-ci s'étale alors suivant les deux axes à 90° (figure 1.24).

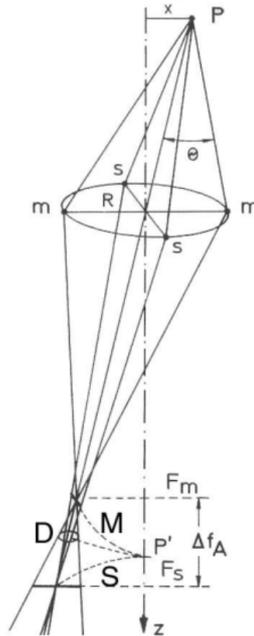


FIGURE 1.24 – La lentille comporte 2 diamètres de cercle mm et ss , ce qui cause l'astigmatisme d'une lentille en ayant 2 distances focales différentes F_m et F_s .

Il existe des méthodes pour corriger ces aberrations. En optique électromagnétique, les aberrations sont toujours positives. Il est donc impossible de corriger ces défauts par un jeu de lentille, comme en optique classique. Scherzer a démontré que

des optiques cylindriques asymétriques pouvaient avoir des aberrations négatives et positives telle que les multipôles. Ces derniers peuvent donc être utilisés pour corriger les aberrations de lentilles[67].

La figure 1.25(a) montre une image qui comporte des aberrations chromatiques et sphériques. Sa version corrigée (1.25(b)) (1 kV, x300000) est réalisée grâce à l'utilisation de quatre multipôles électrostatiques et électromagnétiques (document Jeol).

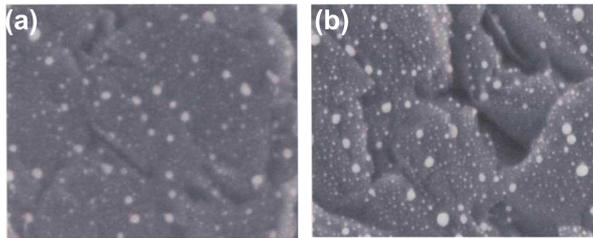


FIGURE 1.25 – Image MEB avec en (a) une image comportant des aberrations de chromaticité et de sphéricité. (b) Sa version corrigée.

Concernant l'astigmatisme, il est corrigé de manière manuelle par l'utilisateur grâce à des bobines appelées stigmatiseur constitués de 8 bobines, ou un octopôle.

Les figures 1.26(a),(b) et (c) montrent respectivement, une image avec astigmatisme suivant deux directions, et sa version corrigée.

La Microscopie Electronique à Transmission est une technique complémentaire à la Microscopie Electronique à Balayage car elle utilise les électrons transmis pour imager jusqu'à l'échelle atomique, là où un MEB classique est limité à quelques nano-mètres de résolution latérale.

1.3.2 Le Microscope Electronique à Transmission (Transmission Electron Microscope (TEM))

La Microscopie Electronique à Balayage emploie principalement les électrons secondaires et les électrons rétro-diffusés pour créer les images de la surface d'un échantillon. Comme son nom l'indique, la Microscopie Electronique à Transmission va utiliser les électrons transmis à travers l'échantillon pour former soit une image, soit un cliché de diffraction par transmission. La figure 1.10 rappelait les principales interactions possibles entre un faisceau d'électrons incident et un échantillon. Les électrons traversant le matériau comprennent des électrons transmis directement et des électrons ayant subi une diffusion élastique et inélastique. Un choc inélastique entre un électron incident et l'échantillon fait perdre de l'énergie cinétique à cet électron. Sa longueur d'onde se retrouve alors modifiée et il n'est plus en phase avec les électrons incidents. On dit alors que les électrons diffusés inélastiquement sont incohérents. La diffusion inélastique s'accompagne d'un angle de diffusion très faible, typiquement inférieur à 1° par rapport à la direction du faisceau incident.

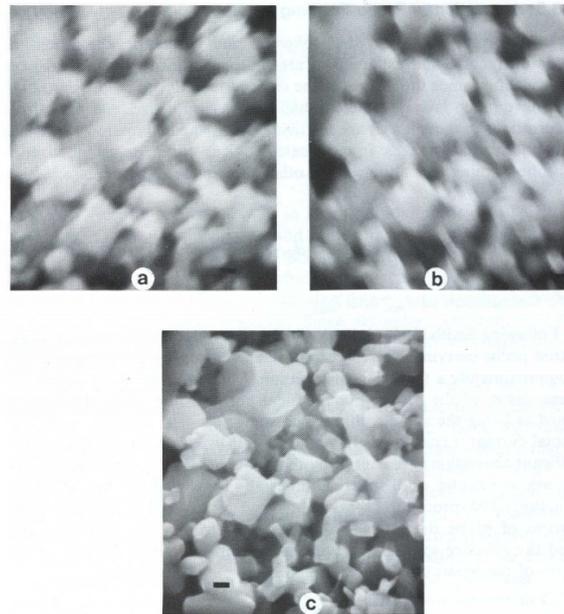


FIGURE 1.26 – Image MEB avec en (a) et (b) deux images comportant des aberrations d'astigmatisme. (c) la version corrigée[52].

A l'inverse, les électrons ayant subi un choc élastique gardent généralement leur énergie cinétique et restent en phase avec les électrons du faisceau incident. Ils sont cohérents. Leur angle de diffusion est généralement de $1-10^\circ$ par rapport à la direction du faisceau incident. A plus fort angle de diffusion ($>10^\circ$), les électrons diffusés élastiquement commencent à être incohérent.

Plus l'épaisseur de l'échantillon est faible, plus le nombre d'électrons participant à l'imagerie TEM est important.

Parmi les éléments constituant le TEM, nous retrouvons tous les instruments dédiés à la création du faisceau d'électrons décrits dans la section précédente. Le système de lentilles pour ensuite converger le faisceau peut être différent. En effet, il existe deux modes opératoires pour créer les images ou les clichés de diffraction. Soit le TEM utilise un faisceau parallèle, dans ce cas le faisceau est fixe (figure 1.27(a)). Soit le TEM est utilisé avec un faisceau focalisé et qui, ensuite, est balayé au niveau de la surface de l'échantillon grâce à des bobines de balayage comme c'est le cas avec un MEB (figure 1.27(b)). Il est appelé STEM pour "Scanning Transmission Electron Microscope".

Pour rendre parallèle le faisceau d'électrons, il est nécessaire d'utiliser au moins deux lentilles électromagnétiques. Elles sont nommées C1 et C2. Ces dernières permettent de créer une image de la source d'électrons dans le plan focal avant de l'objectif-condenseur et rend le faisceau parallèle à sa sortie. Pour focaliser le fais-

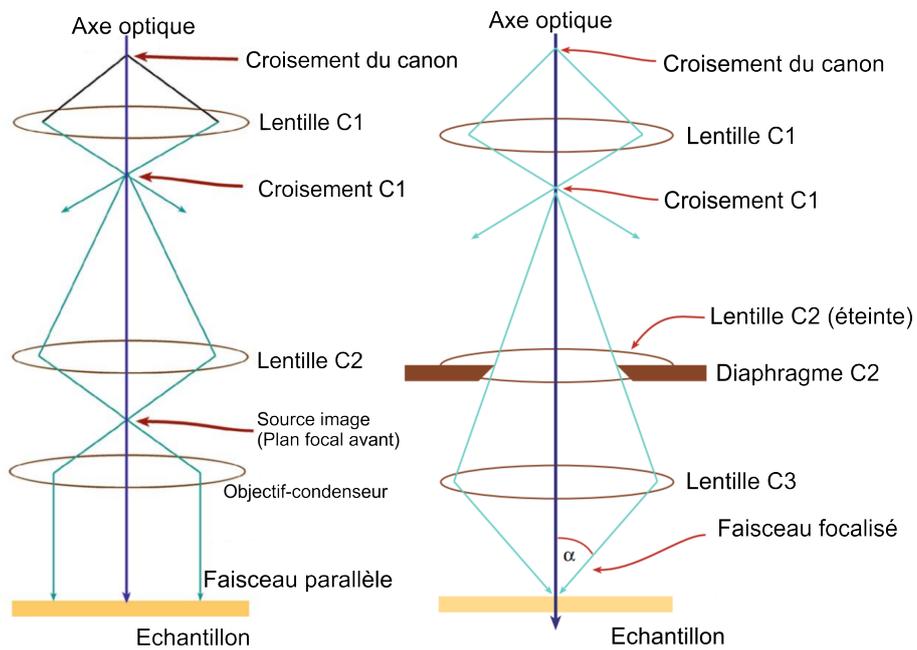


FIGURE 1.27 – (a) Le faisceau arrive parallèle sur l'échantillon. Les lentilles C1 et C2 créent une source image dans le plan focal avant de l'objectif-condenseur. Le faisceau est parallèle en sortie de ce dernier. (b) La lentille C2 est éteinte, le faisceau passe dans un diaphragme pour permettre un angle de convergence α important en sortie de la lentille C3 vers échantillon.[66]

ceau, il est impératif d'utiliser une troisième lentille (C3 sur l'image). La lentille C2 est alors éteinte et le faisceau d'électrons passe à travers un diaphragme pour obtenir le maximum d'angle de convergence α en sortie de la lentille C3.

Lorsque le STEM a été introduit, on ne pouvait utiliser que soit le faisceau parallèle ou le faisceau convergeant. Pour passer de l'un à l'autre, il fallait retirer les pièces polaires formant la lentille C3. De nos jours, les TEM utilisent un objectif-condenseur. Il a un rôle double : le premier est qu'il permet effectivement de focaliser le faisceau sur l'échantillon comme la lentille C3. En revanche cette configuration de lentille unique rend impossible l'obtention d'un faisceau parallèle. Le second rôle est donc défocaliser le faisceau pour avoir un faisceau d'électron parallèle par l'ajout d'une mini-lentille entre la lentille C3 et l'échantillon. Ce système est appelé "twin-lens" chez Philips/FEI. Pour obtenir ce faisceau parallèle, la lentille C2 n'est pas éteinte et sa puissance de convergence est changée avant l'entrée dans la lentille C3. Cette dernière va recréer un "cross-over" dans le plan focal avant l'échantillon comme montré sur la figure 1.28.

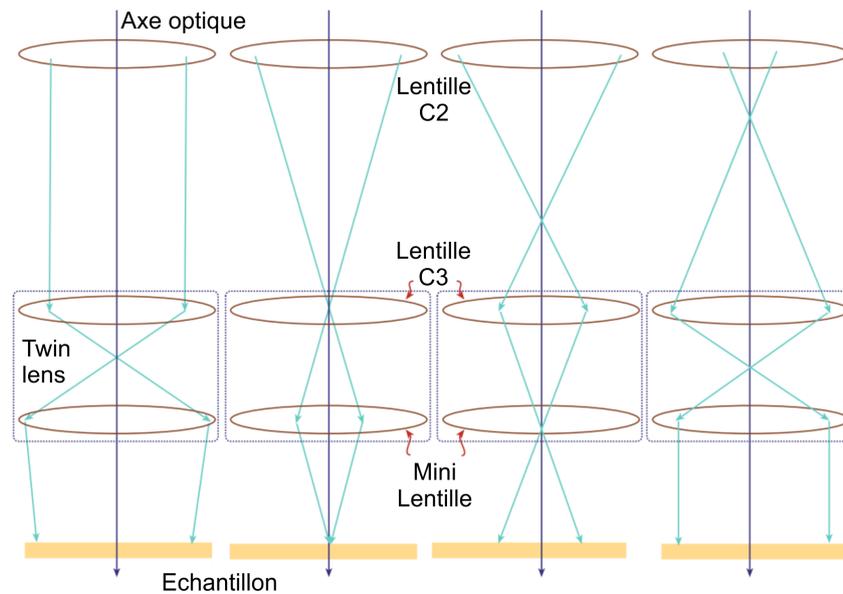


FIGURE 1.28 – Schémas des différentes opérations possible du système "Twin lens" en fonction de la puissance de convergence de la lentille C2. (a) Le faisceau d'électron est presque parallèle en arrivant sur l'échantillon. (b) Le faisceau est convergeant. (c) Le faisceau est divergeant. (d) Le faisceau est parfaitement parallèle.[66]

Comme la détection du signal se fait de l'autre côté de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons incidents, l'échantillon est maintenu avec un porte échantillon spécifique. Il en existe deux types, le premier est un porte échantillon avec chargement par le dessus que nous ne décrivons pas ici car il est généralement utilisé pour les analyses dispersive en énergie (Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS)).[66].

Le deuxième est un porte échantillon avec chargement par le côté. La figure 1.29 montre le schéma d'un tel porte échantillon. Il est composé d'une partie sous vide avec un joint qui permet l'étanchéité avec l'intérieur du TEM par rapport à l'extérieur. L'autre partie est un bras qui se trouve à l'air. L'échantillon est placé dans une coupe qui est maintenue soit par un ressort ou par une vis. La coupe est placée sur une tige amovible qu'il est possible de manoeuvrer de l'extérieur à partir du bras. La tige s'enfonce jusqu'à une butée composée d'un roulement en saphir qui bloque complètement l'échantillon dans sa position d'analyse.

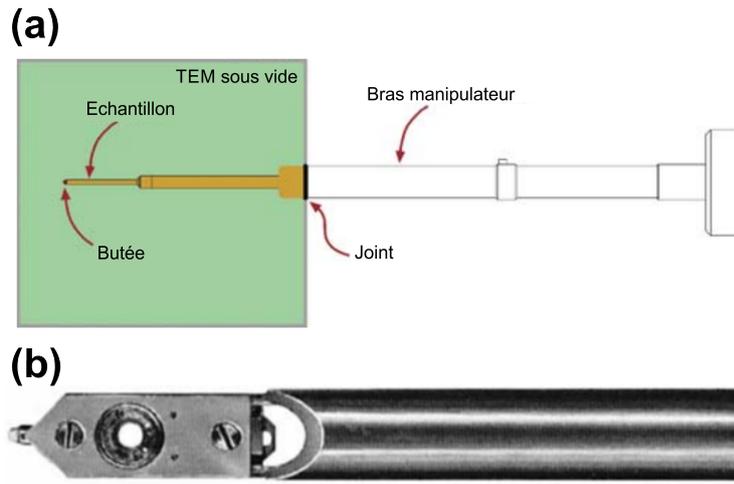


FIGURE 1.29 – (a) Schéma d'un porte échantillon avec entrée par le côté. (b) Photographie de l'extrémité du bras qui se trouve sous vide. L'échantillon repose dans le cercle qui coulisse et vient s'immobiliser en butée que l'on voit à gauche de l'image.

Avant d'arriver aux détecteurs, les électrons passent encore par une série de lentilles et d'ouvertures qui choisissent le mode opératoire, soit un cliché de diffraction, soit une image. Une lentille objective est placée dans le plan focal arrière de l'échantillon et va les disperser pour les faire entrer dans une ouverture. L'ouverture est mobile et c'est elle qui sélectionne le mode opératoire : soit le mode diffraction, soit le mode image. Dans le premier cas, il faut ajuster les ouvertures du système image pour que le plan focal arrière de la lentille objective joue le rôle de plan objet pour la lentille intermédiaire. Le cliché de diffraction est ensuite projeté sur un écran. Un schéma est présenté sur l'image 1.30(a). Une telle ouverture est appelée ouverture de diffraction par domaine ("Selected-Area Diffraction" (SAD)). Dans le deuxième mode, nous voulons voir l'image formée par les électrons transmis et diffusés. Il faut réajuster la lentille intermédiaire pour que le plan objet soit le plan image de la lentille objective. L'ouverture SAD est enlevée et remplacée par l'ouverture objective placée dans le plan focal arrière de la lentille objective. Un schéma de cette ensemble est montré sur l'image 1.30(b). Parmi les images qu'il est possible de créer, soit les électrons transmis directement sont utilisés, c'est ce qu'on appelle une image

à champ clair ("bright-field" (BF)), soit les électrons diffusés sont utilisés, c'est une image à champ sombre ("dark-field" (DF)). Cette sélection se fait grâce aux détecteurs.

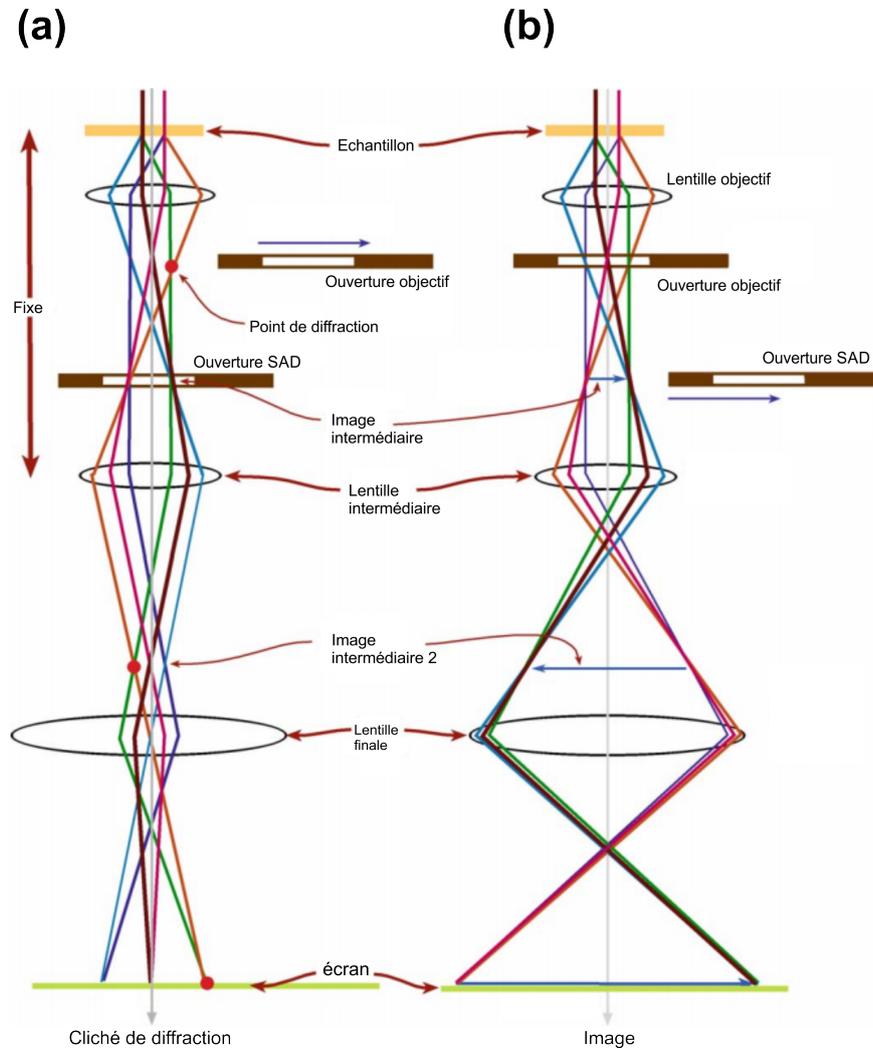


FIGURE 1.30 – Schéma des deux modes opératoires pour un TEM. (a) Le mode de diffraction. L'ouverture SAD est insérée dans le chemin du faisceau d'électrons pour permettre d'obtenir un cliché de diffraction sur l'écran final. (b) Le mode d'imagerie. L'ouverture de l'objectif est placée dans l'axe optique pour permettre la projection de l'image sur l'écran. La lentille intermédiaire choisit comme objet le plan focal arrière de la lentille objectif (mode de diffraction) ou le plan image (mode d'imagerie). Ainsi la distance entre l'échantillon et la lentille intermédiaire est gardée fixe.[66].

Ces détecteurs sont des scintillateurs-photomultiplicateurs. Il en existe à trois

différentes positions suivant l'angle de transmission des électrons. Un premier scintillateur est placé dans l'axe du faisceau incident pour récolter les électrons transmis directement. Ce détecteur est appelé détecteur à champ clair ("Bright Field" (BF)). Un deuxième détecteur est placé pour un angle d'électrons diffusés $< 3^\circ$, il est appelé détecteur annulaire à champ sombre ("Annular Dark Field" (ADF)). Et le troisième pour des angles plus importants ($> 3^\circ$), appelé détecteur annulaire à grand angle à champ sombre ("High-Angle Annular Dark Field" (HAADF)). Ces détecteurs définissent les types d'images qu'il est possible d'obtenir avec un TEM. La figure 1.31 schématise les différents détecteurs présents dans un TEM.

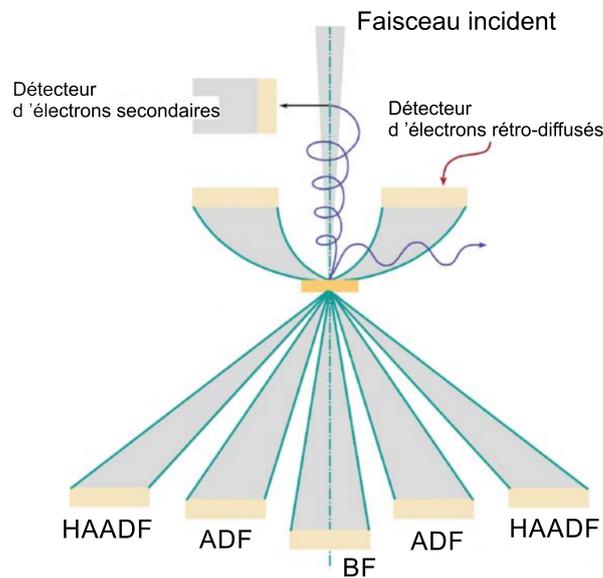


FIGURE 1.31 – Schéma des différents détecteurs d'un TEM. Les électrons transmis sont récoltés sur trois détecteurs. Celui dans l'axe optique est un détecteur à champ clair ("Bright Field" (BF)). Pour un angle d'électrons diffusés inférieur à 3° , le détecteur est appelé détecteur annulaire à champ sombre ("Annular Dark Field" (ADF)). Pour un angle supérieur à 3° , le détecteur est appelé détecteur annulaire à grand angle à champ sombre ("High-Angle Annular Dark Field" (HAADF))[66].

La figure 1.32 montre trois exemples d'images TEM réalisées sur un nano-fil à hétéro-structures de GaAs/GaAsSb/GaAs. Les nano-fils sont crus sur une surface de GaAs(111) grâce à un catalyseur d'or. La flèche dénommée $T1$ représente l'emplacement du segment de GaAsSb. La première image de la figure 1.32(a) montre une image par champ clair où le contraste entre le GaAs et le GaAsSb n'est pas perceptible. Sur les deux autres images, le contraste est nette. Sur la figure 1.32(b), imagé en champ sombre suivant la direction $[\bar{1}100]$, le segment de GaAsSb apparaît plus sombre, ce qui peut être étrange étant donné que

l'antimoine étant plus lourd que le gallium et l'arsénique, la diffusion élastique est plus importante traduisant une quantité d'électrons diffusés plus importante. En réalité la cristallographie des nano-fils jouent un rôle dans la diffraction des électrons suivant une direction donnée. La diffraction de Bragg est contrôlée par la structure du cristal et l'orientation de l'échantillon. Ainsi il est possible d'utiliser cette diffraction pour créer des contrastes sur les images TEM en plus du contraste différenciant des éléments chimiques. Lorsque le faisceau incident satisfait les conditions de Bragg pour une certaine direction, les électrons diffusés suivant cette direction sont plus importants. C'est ce qui se passe sur la figure 1.32(c) imagée suivant la direction $[1\bar{1}1]$ où le segment de GaAsSb apparaît plus clair.

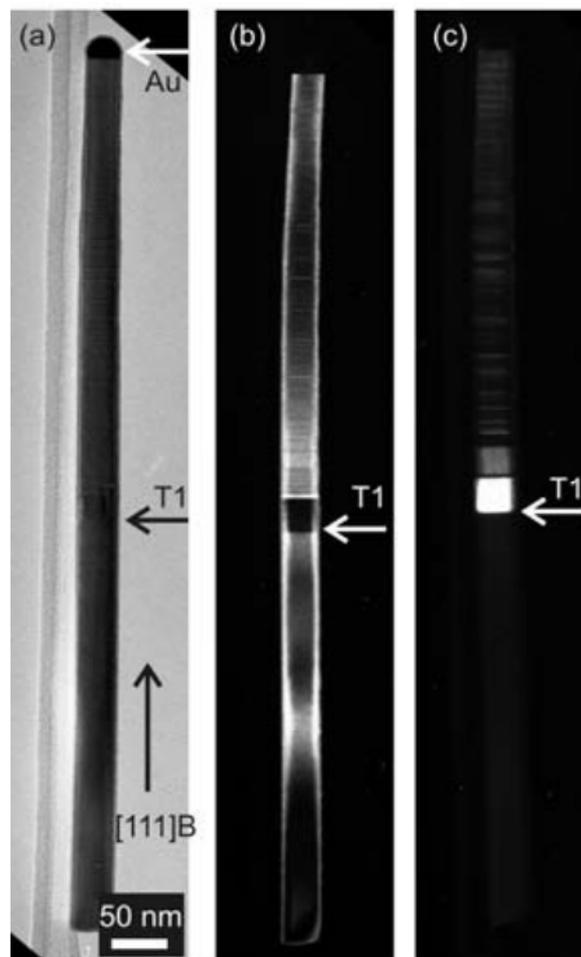


FIGURE 1.32 – Image TEM d'un nano-fils de GaAs/GaAsSb/GaAs. (a) Détecteur BF. (b) Détecteur DF suivant la direction $(\bar{1}100)$. (c) Détecteur DF suivant la direction $(1\bar{1}1)$ [68].

Le MEB et le TEM peuvent montrer un changement de contraste sur leurs

images correspondant à des éléments de nature différente ou à des cristallographies spécifiques comme sur la figure 1.21 et 1.32 respectivement, mais ne permettent pas de connaître quels sont ces éléments atomiques à l'origine de ces contrastes.

1.4 La Spectroscopie de Photo-électron par Rayon X (X-Ray Photo-électron Spectroscopy (XPS))

1.4.1 Introduction : Apports théoriques

La Spectroscopie de Photoémission par Rayon X est une technique de caractérisation très employée pour connaître la composition chimique des nano-matériaux. Les premiers développements ont débuté en 1914 par les expériences de Robinson et Rawlinson [69]. Mais c'est surtout avec les premières observations de Steinhardt et al. [70] sur les photo-électrons de coeur pouvant être utilisés comme analyses physique et chimique ainsi que les travaux de Siegbahn[71] sur le décalage en énergie de liaison de ces électrons en fonctions de l'environnement chimique qui ont permis l'essor de l'analyse XPS[72, 73, 74].

Les expériences de photo-électron reposent sur l'exposition d'un échantillon à des photons d'énergie contrôlée $E = h\nu$. Les atomes en surface absorbent l'énergie de ces photons. Il en résulte des interactions qui donnent naissance à l'expulsion d'un électron dont l'énergie cinétique E_{cin} est définie par le type d'atome présent en surface. Ce phénomène se produit lorsque les photons incidents ont une énergie supérieure à l'addition de l'énergie de liaison $E_b(k)$ et du travail de sortie Φ_{ech} des électrons d'une couche k de l'échantillon. Un détecteur vient collecter les photo-électrons suivant leurs énergies cinétiques. Le travail de sortie Φ_d du détecteur n'étant généralement pas le même que le travail de sortie de l'échantillon, l'électron qui arrive sur le détecteur subit un potentiel retardateur ou accélérateur égale à $\Phi_{ech} - \Phi_d$. Il est ainsi nécessaire de connaître le travail de sortie du détecteur en vu de remonter à l'énergie cinétique E_{cin} qui caractérise les atomes de l'échantillon. Pour caractériser Φ_d , on utilise échantillon étalon dont le travail de sortie est connu. De façon empirique des tables d'éléments ont été créées indiquant à quelles énergies correspondent les atomes des photo-électrons mesurés.

Nous pouvons définir l'équation de base de l'analyse XPS par :

$$E_{cin} = h\nu - E_b(k) - \Phi_d \quad (1.36)$$

avec $E_b(k)$ l'énergie de liaison de la couche k , Φ_d le travail de sortie du détecteur et E_{cin} l'énergie cinétique du photo-électron.

La figure 1.33 présente de manière schématique l'équation (1.36).

Il est important de savoir que seuls les électrons à la surface de l'échantillon vont contribuer à atteindre l'analyseur. Si le libre parcours moyen des photons est de quelques micromètres, celui des électrons s'échappant de l'échantillon n'est que de l'ordre de la dizaine d'Angströms. Ainsi si le phénomène d'ionisation se passe en profondeur, l'électron perdra son énergie avant d'arriver en surface et ne pourra

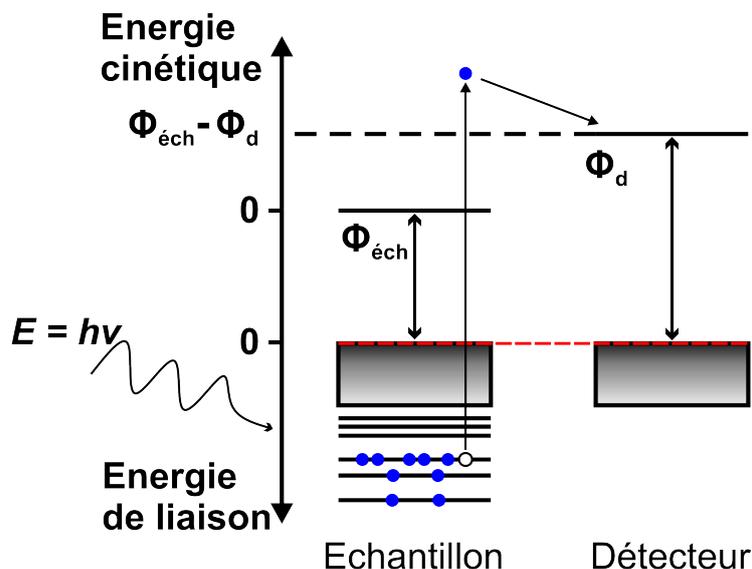


FIGURE 1.33 – Schéma de principe de la mesure XPS. Les photons d'énergie E arrive sur l'échantillon, ces photons cèdent leur énergie, en résulte l'expulsion d'un photo-électron qui est collecter par le détecteur.

s'échapper. Ce ne sont donc que les électrons de surface dont la profondeur est variable suivant l'élément analysé.

Les électrons qui s'échappent de l'échantillon sont collectés par un analyseur. Un potentiel retardateur connu est appliqué sur les photo-électrons pour les faire correspondre à une fenêtre d'énergie. L'analyseur n'accepte que les électrons qui entrent dans cette fenêtre. Elle est appelée énergie de passage.

1.4.2 L'instrumentation XPS

1.4.2.1 Emission de Rayon-X

Les expériences d'XPS se passent dans des environnements sous ultra-vide avec une pression aux alentours de 10^{-10} mbar. Les deux éléments principaux des bâtis XPS sont la source de photons et l'analyseur. Tout d'abord il faut une source de photons X stable qui sert à exciter l'échantillon[72, 73, 75, 76, 77, 78, 79, 80]. De manière générale, un filament est chauffé pour extraire des électrons et ensuite les bombarder sur une anode. Ces électrons ayant une énergie de $5 - 20kV$ expulsent par des chocs élastiques des électrons de la surface de l'anode. Des électrons des couches supérieures viennent remplir ces trous. Ces relaxations permettent l'émission d'un photon X. La plupart du temps, le matériau utilisé pour l'anode est soit le magnésium ou l'aluminium. Ces deux éléments donnent naissance à des raies $K_{\alpha 1,2}$ de forte intensité, ces raies proviennent de la transition des électrons des orbitales $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ vers l'orbitale $1s$. Pour le magnésium, nous avons une énergie de raies

$E_{Mg} = 1253.6 \text{ eV}$ [81] et pour l'aluminium, $E_{Al} = 1486.6 \text{ eV}$ [82]. En réalité d'autres raies ($K_{\alpha 3,4} \dots$) sont issues de ces relaxations, mais elles sont de faible intensité ($< 10\%$ des raies $K_{\alpha 1,2}$) et n'interviennent que très peu dans l'analyse.

Dans le cas de la thèse pour les mesures du chapitre 3, l'émission des photons est une émission synchrotron. Les expériences ont été réalisées sur la ligne "ANTARES" (A New Tailored Angle REsolved Spectroscopies beamline) du synchrotron de Soleil. Cette émission comprend toutes les longueurs d'onde depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X. Ce qui correspond en énergie d'une gamme allant de 1 eV à 50 keV . L'avantage d'un domaine spectral continu est la possibilité de faire varier l'énergie des photons incidents. Cette large plage d'énergie permet de sonder des niveaux de coeur des éléments en surface jusqu'à la bande de valence. Un synchrotron utilise des électrons tournant dans un anneau pour créer la lumière. Cet anneau est en réalité constitué de segments linéaires où des dipôles courbes la trajectoire des électrons. A chaque courbure, les électrons sont accélérés et produisent de la lumière synchrotron.

1.4.2.2 L'analyseur XPS

L'analyseur XPS comporte les éléments présentés sur la figure 1.34. Un premier élément applique un potentiel retardateur[83, 84, 85] sur les photo-électrons au travers de lentilles électrostatiques[72, 86, 87]. Ces dernières ralentissent les électrons émis du matériau et font correspondre leur énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de passage de la partie hémisphérique de l'analyseur E_0 . Les photo-électrons arrivent finalement sur un détecteur.

En réalité, les lentilles de transfert et l'analyseur sphérique peuvent fonctionner de deux manières différentes, soit en fixant l'énergie de passage constant, ainsi le potentiel retardateur change l'énergie cinétique des électrons incidents, soit l'analyseur ajuste son énergie de passage pour garder le facteur de résolution constant. Ce facteur correspond au ratio entre l'énergie cinétique initiale des photo-électrons sur l'énergie de passage. Pour être efficace un analyseur XPS doit satisfaire une résolution de $\Delta E_{cin}/E_{cin} = 0,01\%$. Si l'on introduit un potentiel retardateur, la résolution peut s'écrire $\Delta E_{cin}/E_0 = 0,01\%$, où E_0 est l'énergie des électrons à la sortie du potentiel retardateur.

1.4.2.3 La détection finale du signal

La détection électrique des électrons se fait à l'aide d'une multitude de tube de Bore dopés au plomb et passivés à l'Hydrogène[88, 89]. Le diamètre interne de ces tubes varient de $10 \mu m$ à 1 mm . A l'extrémité une tension de plusieurs kV est appliquée pour obtenir une multiplications d'impacts de l'ordre de 10^6 à 10^8 lorsque les photo-électrons viennent taper l'intérieur du tube.

Des améliorations de ce type de détecteur existent, notamment la capacité à augmenter le gain de la photo-multiplications en entassant plusieurs tubes parallèlement les uns sur les autres[90].

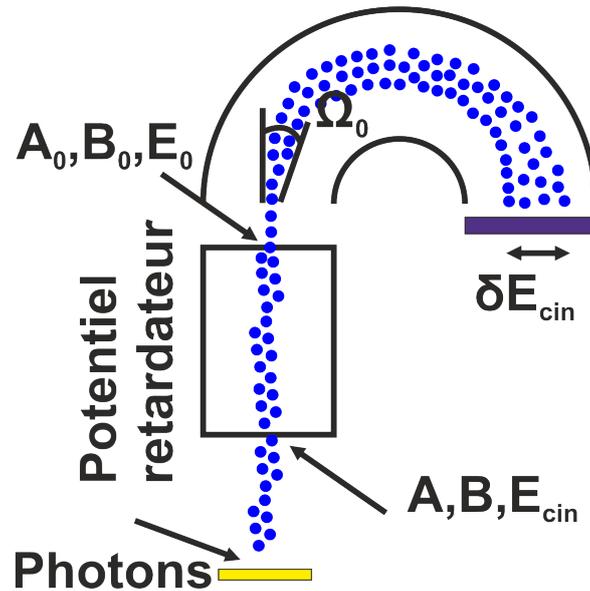


FIGURE 1.34 – Schéma d'un analyseur typique de mesure XPS avec application d'un potentiel retardateur à l'entrée de l'analyseur hémisphérique. Les coefficients géométriques A , B , et Ω seront décrits juste après.

1.4.3 Présentation du synchrotron de Soleil

Le LINAC (LINear ACcelerator), est le premier élément de la chaîne. Son rôle est de créer un faisceau d'électrons pulsés de période de 300 ns avec une fréquence de 3 Hz et d'énergie $E = 100 \text{ MeV}$. Le LINAC est présenté sur la figure 1.35.

Il débute par un canon d'électrons qui est composé d'un filament de tungstène. Ce filament est chauffé et les électrons s'échappent par effet thermoïonique. Ils sont ensuite accélérés par une cathode au potentiel de 90 kV . Les particules en sortie de ce canon ont une vitesse $c/2$.

Le second maillon est appelé "groupeur", son rôle est d'amener les électrons jusqu'à la vitesse de la lumière. Il accélère les électrons jusqu'à une énergie de 15 MeV .

Au sein du LINAC, deux sections accélératrices de 42.5 MeV amènent les électrons à une énergie de 100 MeV avant d'atteindre le "booster" en injectant une onde électro-magnétique de 3 GHz . En superposant ces deux ondes de 42.5 MeV , au 15 MeV des électrons, ces derniers atteignent une énergie de 100 MeV .

Juste avant d'intégrer le booster, le faisceau passe par une ligne de transfert qui doit faire coïncider l'énergie du faisceau en sortie du LINAC à celui déjà présent dans la partie du booster. Les pertes sont assez importantes puisque seul 30% des électrons entrent dans le booster.

Le booster est un élément accélérant les particules jusqu'à une énergie de 2.75

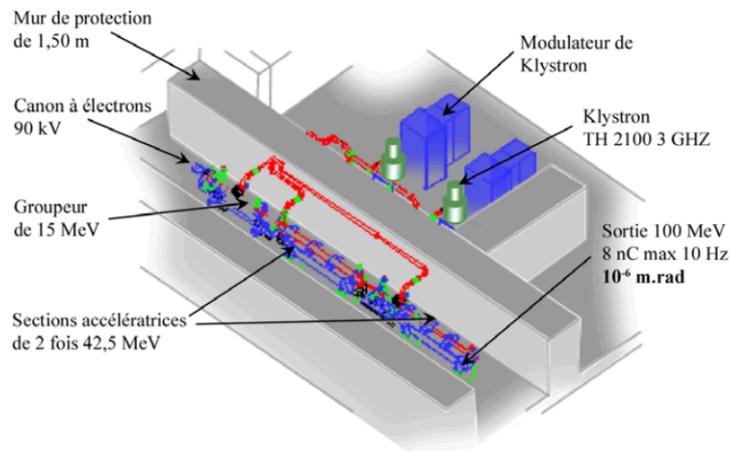


FIGURE 1.35 – Représentation du LINear ACcelerator (LINAC) du synchrotron de Soleil.



FIGURE 1.36 – Photographie d'une section accélératrice comportant 9 cavités accélératrices.

GeV grâce à un champ magnétique. Le booster peut être considéré comme un mini-synchrotron de 200 m de circonférence. A l'entrée les électrons subissent un faible champ magnétique de $0,027\text{ T}$, une montée jusqu'à 0.74 T permet de les accélérer dans un temps très court (166 ms), à la redescente du champ, les électrons sont dans l'anneau.

L'anneau de stockage est la partie stationnaire du synchrotron, les électrons relativistes tournent dans cet anneau constitué de lignes droites et de virages où se trouvent les éléments magnétiques permettant l'accélération des électrons et ainsi l'émission de lumière synchrotron. Ces éléments magnétiques sont aussi appelés "dipôles" en raison de leur nature ou aimants de courbure.

Il en existe également deux autres types, les quadrupôles assure la focalisation du faisceau et joue le rôle de lentille et les sextupôles maintiennent l'alignement du faisceau d'électrons.

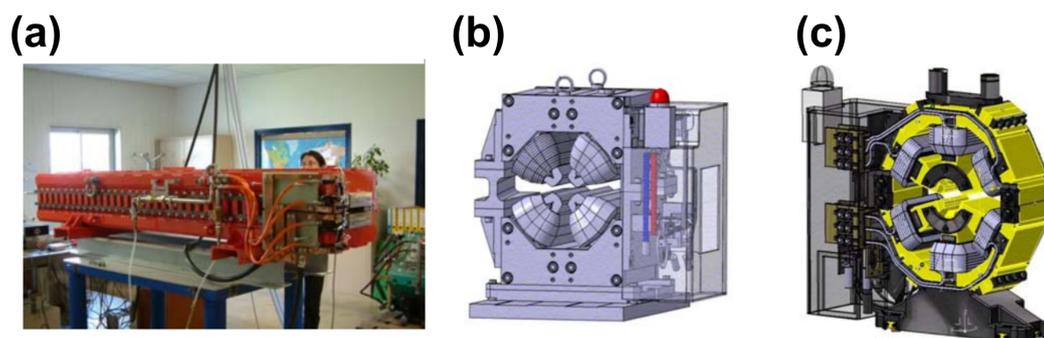


FIGURE 1.37 – Les multipôles servant à (a) courber le faisceau d'électrons (les dipôles ou aimant de courbure), (b) focaliser le faisceau (les quadrupôles) et (c) aligner le faisceau (les sextupôles).

Enfin les lignes de lumière sont les laboratoires d'analyse. La ligne ANTARES où ont été réalisées les mesures est une ligne spécialisée dans la spectroscopie électronique via des mesures de photoémission pour les niveaux de coeur avec une large gamme d'énergie d'excitation (12 eV à 1000 eV dans le cas précis de cette beamline). Il est également possible d'effectuer des mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle ou encore de la spectroscopie d'absorption de rayons X. Chaque ligne est gérée par un responsable. ANTARES est supervisée par Maria-Carmen Ascencio.

La Diffraction par Electrons Lents est une autre technique de caractérisation de surface. Elle se différencie de la Spectroscopie de Rayon-X car elle donne accès à la cristallographie de la surface d'un cristal dans l'espace réciproque.

1.5 La Diffraction par Électrons Lents (Low Energy Electrons Diffraction (LEED))

L'imagerie dans l'espace réel n'est pas la seule forme de caractérisation des surfaces. La diffraction par électrons lents ou Low Energy Electrons Diffraction (LEED) utilise la technique inventée par Davisson et Germer[91] qui consiste à envoyer des électrons de faible énergie (typiquement entre 10 et 300 eV) sur une surface. Ces électrons ont une longueur d'onde λ de

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{cin}}} \quad (1.37)$$

qui pour un électron d'énergie cinétique de 300 eV aura une longueur d'onde λ de 0.71 Å. L'électron a un libre parcours moyen de 5 à 10 Å, et sonde les premières couches de la surface. Ainsi l'électron incident vers la surface sera diffracté car la distance inter-atomique est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de l'électron. Son angle de diffraction portera l'information sur la structure cristalline de la surface dans le réseau réciproque. Il faudra ensuite analyser les tâches de diffraction obtenues pour remonter à la structure dans l'espace réel.

1.5.1 Réseau réciproque : Aspects cristallographiques

Cette sous-section pose les bases de la cristallographie qui est nécessaire à la compréhension des tâches de diffractions des mesures LEED. La cristallographie est l'étude de la composition cristalline des matériaux. Lorsqu'un solide se forme, il donne naissance à des liaisons, et ces liaisons sont soit ordonnées ou non, le solide est soit cristallin ou amorphe. Dans le premier cas, les atomes sont rangés de manière régulière et nous pouvons définir un ensemble de paramètres permettant de connaître géométriquement l'espace qu'occupent les atomes dans le solide en définissant des noeuds. A cela s'ajoute un motif élémentaire qui est un atome ou un ensemble réduit d'atomes, reliés par des vecteurs de base qui définissent la maille élémentaire. En déplaçant le maille élémentaire à l'aide des vecteurs de base, il est possible de recréer le cristal dans son intégralité en faisant correspondre le motif élémentaire à chaque noeud du réseau[92]. Ainsi en prenant une surface, qui est un arrangement bi-dimensionnel, nous allons construire à l'aide de vecteurs de base a_1 et a_2 un réseau cristallin. Un noeud est représenté par ses coordonnées :

$$r_{m,n} = ma_1 + na_2 \quad (1.38)$$

avec (m,n) , 2 entiers quelconques.

Le point $Z(m, n)$ est représenté dans la figure suivante par ses coordonnées définies dans l'équation (1.38).

Les conditions de diffraction d'une onde dans un milieu cristallin à 2D sont données par les conditions de Laue, équivalent à la Loi de Bragg qui se résout

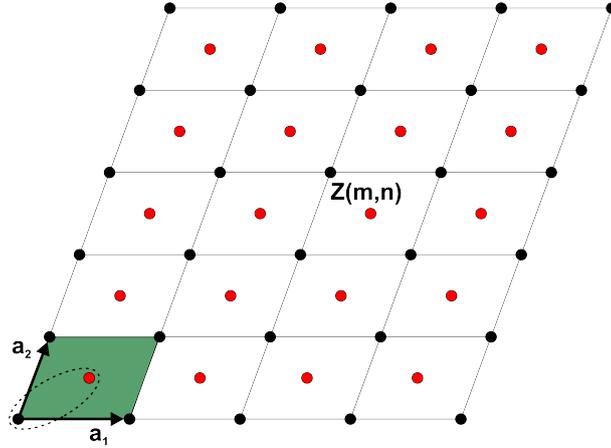


FIGURE 1.38 – Cristal 2D comportant un motif élémentaire à 2 atomes, la maille élémentaire est représentée en couleur verte et les vecteurs de base dans l'espace réel sont a_1 et a_2 .

géométriquement[55]. Dans la suite des calculs, il faut considérer une diffusion isotrope et élastique[55, 93], c'est à dire que l'intensité diffusée est la même quelque soit les directions de l'espace et sans perte d'énergie.

Soit $\Psi(\vec{r}, t)$, la fonction d'onde d'un rayonnement de longueur d'onde λ en tout point \vec{r} de l'espace et un instant t .

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r} + \phi_0)} \quad (1.39)$$

où ϕ_0 est la phase à l'origine que l'on prendra nulle par la suite, $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ le vecteur d'onde et $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ rad/s avec c la vitesse de propagation de l'onde.

Chaque atome j d'un cristal placé en \vec{r}_j diffuse l'électron incident. Ce dernier possède un vecteur d'onde \vec{k}' qui définit la direction de l'espace dans laquelle l'onde est diffusée.

Ainsi nous pouvons écrire la fonction d'onde de l'électron diffusé par le cristal $\Psi_j(\vec{r}, t)$:

$$\Psi_j(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\omega t - \phi_j(\vec{r}))} f_j \quad (1.40)$$

avec ϕ_j le déphasage de l'onde au point j et f_j le facteur de diffusion atomique qui dépend du numéro atomique des atomes du cristal. Nous pouvons réécrire le déphasage ϕ_j comme étant la somme de deux déphasages. Le premier est celui de l'onde incidente qui arrive au point \vec{r}_j , et le deuxième est dû à la diffraction de l'électron. Ainsi nous pouvons formuler :

$$\begin{aligned} \phi_j(\vec{r}_j) &= \phi_1(\vec{r}_j) + \phi_2(\vec{r} - \vec{r}_j) = -2\pi\vec{k}\vec{r}_j - 2\pi\vec{k}'(\vec{r} - \vec{r}_j) \\ &= 2\pi(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}_j - 2\pi\vec{k}'\vec{r} \end{aligned} \quad (1.41)$$

En définissant $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ comme étant le vecteur de diffraction au point r_j , nous pouvons écrire la condition de Laue qui énonce qu'il existe une diffraction si le vecteur de diffraction \vec{K} s'écrit comme combinaison linéaire des vecteurs de base du réseau réciproque. A un espace réel, défini par les vecteurs de base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) correspond un réseau réciproque ayant pour vecteurs de translation $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*)$ qui se caractérisent par :

$$\vec{a}_1 \vec{a}_1^* = \vec{a}_2 \vec{a}_2^* = 2\pi \quad (1.42)$$

Ainsi le vecteur de diffraction s'écrit $\vec{K} = i\vec{a}_1^* + j\vec{a}_2^*$ avec (i, j) deux entiers qui représentent les indices de Miller. Concernant les distances dans le réseau réel, elles deviennent inversement proportionnelles dans le réseau réciproque. C'est à dire que pour une distance entre 2 noeuds d'une maille de d . Elle sera de $\frac{2\pi}{d}$ dans le réseau réciproque.

De manière analogue à la loi de Bragg, nous pouvons définir la condition de Laue de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \vec{K} &= 2\pi i \\ \vec{a}_2 \vec{K} &= 2\pi j \end{aligned} \quad (1.43)$$

La figure de diffraction LEED est une représentation de l'espace réciproque. En d'autres termes la position des points de diffraction peut être repérée par les vecteurs de base du réseau réciproque.

1.5.2 Figure de diffraction LEED

La sphère d'Ewald[55, 57] permet de représenter les taches de diffractions et de repérer un vecteur d'onde incident \vec{k} avec son vecteur d'onde diffracté \vec{k}' (figure 1.39). Généralement le vecteur d'onde \vec{k} est normal à la surface de l'échantillon, l'angle de diffraction, et donc la position de la tâche, sera donnée par l'intersection entre la sphère et les tiges de diffraction repérées par la distance d'un vecteur du réseau réciproque de valeur $2\pi/d$ avec d la distance entre 2 noeuds. Le rayon du cercle est dicté par $|k| = |k'|$. Ainsi en changeant l'énergie des électrons incidents, le rayon de la sphère change également. Pour une énergie plus grande, le cercle s'agrandit et en conséquence, le nombre de tiges intersectées par le cercle augmente et l'angle entre chaque électron diffracté apparaît plus petit. A l'inverse pour une énergie plus faible, le cliché se retrouve dilaté sur la sphère. La figure 1.39 montre un exemple de la projection des électrons diffractés par un cristal de cuivre (111). La représentation est à une dimension sur la sphère. Alors que sur la figure 1.39, on retrouve respectivement, le réseau direct, la représentation 2D du cliché et le cliché de diffraction réel capturé pour une énergie de 64 eV.

Pour réaliser des figures de diffraction, il est nécessaire d'avoir des éléments tels qu'une source d'électrons, un analyseur et un détecteur placé dans une enceinte sous ultra-vide. La prochaine sous-section détaille la technique mise ainsi en oeuvre.

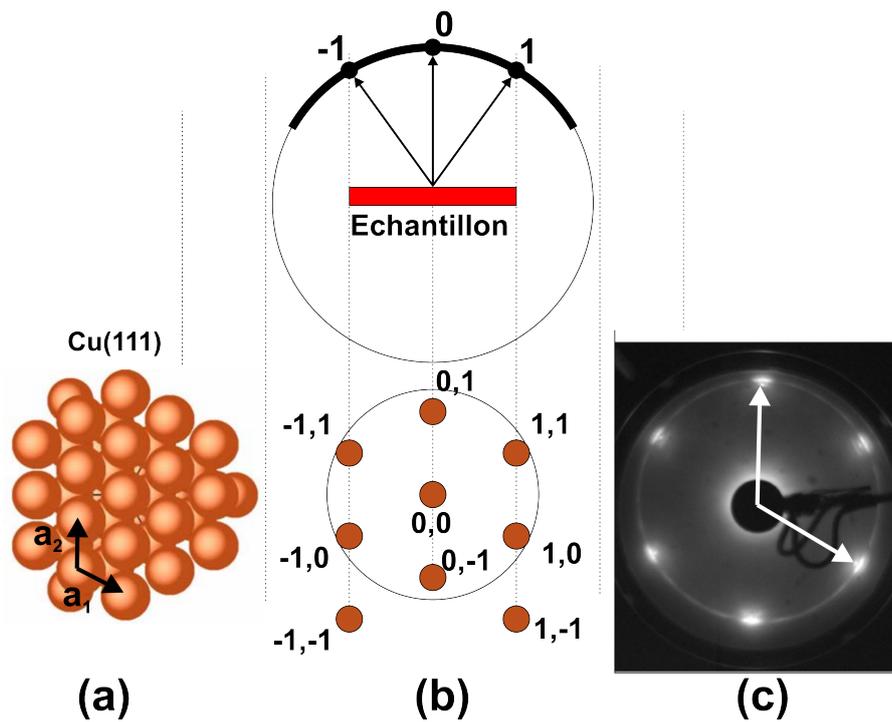


FIGURE 1.39 – Schéma d’une sphère d’Ewald et des tiges de diffraction servant à repérer les spots de diffraction. Les points sont repérés par leur distance dans le plan (x, y) par rapport au vecteur du réseau réciproque de référence $(0, 0)$. Exemple d’un cristal Cu(111) avec la représentation 1D des tâches sur l’hémisphère. (a) Représentation dans le réseau direct d’un cristal de Cu(111). (b) Prédiction du cliché de diffraction en 2D. (c) Cliché de diffraction réel pour une énergie des électrons incidents de 64 eV .

1.5.3 Outils pour la diffraction d'électrons lents

1.5.3.1 La source d'électrons lents

La source d'électrons est un filament dont le fonctionnement est basé sur le principe thermoïonique. Cette cathode est chauffée et une autre électrode permet d'envoyer les électrons vers une rangée de lentilles qui est intercalée pour guider le faisceau d'électrons vers la surface[93, 94].

Le filament est généralement en tungstène, mais d'autres filaments comme l'hexaborure de lantane (LaB_6) sont utilisés par exemple. Ce dernier est placé dans un cylindre "Wehnelt" qui laisse passer le faisceau et atteindre l'anode d'extraction. Ce cylindre est chargé au même potentiel que la cathode et l'extraction est réalisée grâce à la première anode qui fait face à trois autres éléments formant une lentille "Einzel" qui converge le faisceau. La distance focale de ce type de canon est de l'ordre de 10 – 30 *cm* avec des caractéristiques en courant de 1 μA et une taille de spot variant de $\frac{1}{4}$ – 1 *mm*. La divergence en angle d'environ 1° est considérée comme acceptable pour des expériences de diffraction. Il est bien entendu préférable d'obtenir un canon ayant un maximum d'intensité avec peu de divergence et un diamètre réduit[94].

Les électrons incidents arrivent sur l'échantillon à analyser et diffractent au niveau de la surface pour atteindre les détecteurs qui sont étudiés dans la prochaine section.

1.5.3.2 La détection des tâches de diffraction

La détection dans les mesures LEED revient à mesurer un courant avec une énergie fixe E_{mesure} suivant un angle de diffraction. Ainsi le détecteur a pour particularité d'être résolu en énergie, mais également en angle, en effet il a été vu dans la première sous-section que les électrons diffractés par un cristal n'ont pas tous la même direction. La figure 1.40 montre un cas typique de détecteur[95].

Deux types de détecteurs sont communément utilisés : une cage de Faraday mobile, qui récupère les électrons diffractés suivant un angle précis, ainsi qu'une hémisphère fluorescente fixe sur laquelle viennent s'adsorber les électrons. Le détecteur le plus utilisé est l'hémisphère avec plusieurs grilles sur lesquelles sont appliquées une différence de potentiel pour supprimer les électrons issus des interactions inélastiques. Ces trois grilles sont illustrées sur le schéma 1.40. Les deux grilles externes sont à la masse et celle du milieu à un potentiel négatif. En revanche, les électrons diffractés ne doivent pas être perturbés par le potentiel négatif de la grille interne. La figure 1.41 montre que passée une énergie eV_r du potentiel retardateur de 80% de l'énergie des électrons diffractés E_p , leur angle est fortement perturbé. Ainsi il est nécessaire d'utiliser une tension laissant passer des électrons inélastiques. Il résulte alors un bruit de fond qui correspond à ces électrons non supprimés[94, 96].

L'avantage principal de ce type de détecteur est la facilité avec laquelle il est possible de voir le résultat sur l'écran fluorescent. Cet écran a un potentiel positif de plusieurs kV qui accélère les électrons diffractés. Ces derniers ex-

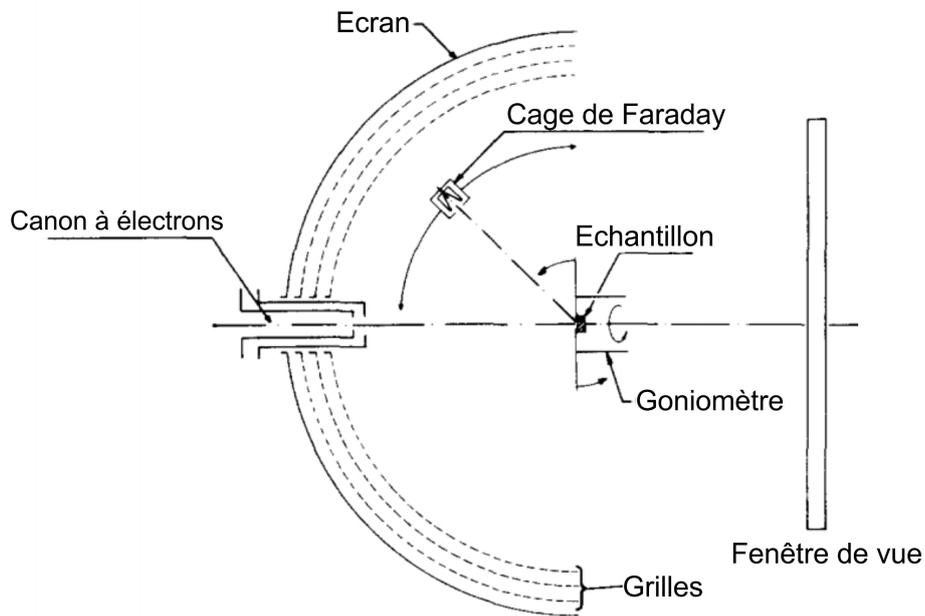


FIGURE 1.40 – Schéma d'un écran de LEED phosphorescent comprenant un canon d'électron. L'échantillon est placé au centre d'un goniomètre. Enfin une cage de Faraday récupère les électrons en un point précis.

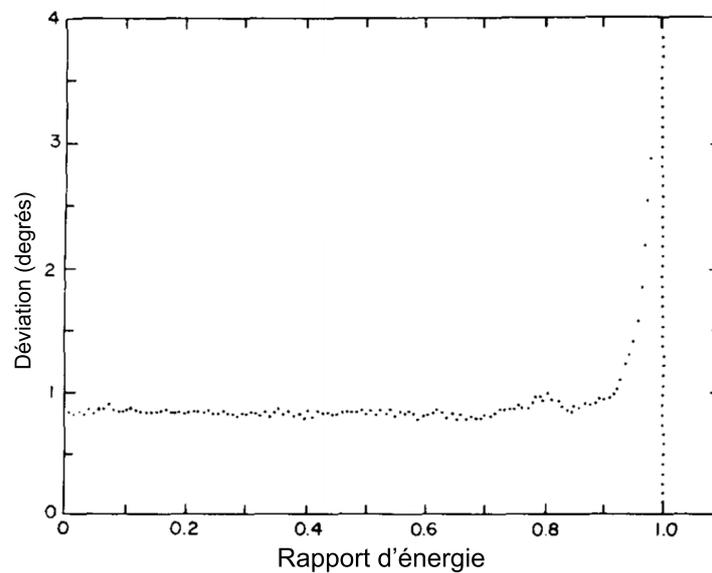


FIGURE 1.41 – Angle de déviation des électrons diffractés en fonction du potentiel retardateur appliqué à la grille interne du détecteur par rapport à l'énergie des électrons diffractés[94].

citent alors efficacement l'écran phosphorescent. En revanche l'impossibilité de traiter les données numérique est un désavantage. Il est possible néanmoins de reconvertir le signal optique en signal électrique (technique qui ne sera pas développée). L'efficacité de cette reconversion dépend de la taille et de la distribution des particules de Phosphore ainsi que de l'épaisseur du film de Phosphore sur l'écran.

Ces écrans au phosphore ne représentent pas un bon détecteur quantitatif pour l'intensité des impacts. C'est à dire que même si l'intensité est supposée linéaire avec l'augmentation du courant, les maximas d'intensité pour un courant saturent généralement le détecteur. En revanche les minimas se confondent avec le bruit lorsque le courant est diminué pour avoir un meilleur contraste des maximas.

Par contre, ce détecteur est excellent quand il s'agit de disposer des angles de diffraction. Ces derniers sont indépendants du courant incident et les particules sont si petites qu'elles agissent comme un détecteur continue, c'est à dire que la variation en angle entre deux particules est négligeable.

Au final, le cliché de diffraction est obtenu soit par photographie de l'écran fluorescent ou par caméra. Cette caméra est fixée derrière l'échantillon.

L'autre détecteur, qui est la cage de Faraday mesure individuellement chaque impact d'électrons diffractés. Il est déplacé de manière angulaire tout le long de l'écran comme le montre la figure 1.40. En utilisant une cage de dimension réduite, il est possible d'avoir une résolution fine au niveau de l'angle de diffraction. Gronwald et Henzler[97] reportent l'utilisation d'une cage avec détection du profil du faisceau. La plupart des cages de Faraday ne comporte pas de grilles, mais réunisse les conditions d'avoir tout de même une bonne résolution en énergie. Le diamètre de la cage est de l'ordre du diamètre de son ouverture et la profondeur, plusieurs fois celle de son diamètre. De manière générale, ces cages sont utilisées pour une mesure quantitative de l'intensité en association avec un écran pour une vision rapide du cliché de diffraction.

Durant la thèse, le détecteur utilisé est l'écran phosphorescent de par son résultat immédiat. Les résultats quant à eux nécessitent une analyse plus approfondie.

1.5.4 Présentation de l'ajout de la plate-forme LEED sur le Nano-probe

Les résultats du chapitre 4 ont été obtenus grâce au "Spectaleed" d'Omicron. Ce dispositif est une optique LEED avec vue inversée possédant un écran qui translate vers l'échantillon pour augmenter l'intensité des électrons diffractés. Il possède quatre grilles d'arrêt pour limiter le bruit.

Le canon à électrons est composé soit d'un filament de tungstène de 0.1 mm de diamètre ou d'un filament d'hexaborure de lanthane de 0.1 mm de diamètre. Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé une pointe de LaB_6 .

Ce module se place dans les bâtis Omicron et fonctionne à des pressions limites de 10^{-6} mbar. L'électronique fournit gère le courant de fonctionnement du canon à électrons, et l'énergie des électrons.

Conclusion

Ce premier chapitre récapitule toutes les principales techniques employées durant cette thèse. Il a été question dans un premier temps de la Microscopie à Effet Tunnel qui a été la technique la plus utilisée durant cette thèse : au chapitre 2 cette technique est utilisée pour étudier les parois de nano-fils à hétéro-structures de GaAs/GaAsSb/GaAs. Les chapitres 4 et 5 mettent en avant les résultats obtenus avec le Nanoprobe sur le transport dans des réseaux bidimensionnels. Le deuxième outil présenté est le Microscope Électronique à Balayage, c'est un outil capable d'imager à l'échelle du millimètre jusqu'à la dizaine de nano-mètre. Il a été surtout utilisé pour repérer les nano-structures à la surface des échantillons comme les nano-fils pour le chapitre 2, les nano-cristaux coeur/coquille du chapitre 3 ou encore les différentes structures 2D des deux derniers chapitres. Le Microscope Électronique à Transmission permet l'imagerie à haute résolution sur des échantillons minces. Il a permis d'imager la structure cristalline des nano-fils de GaAs/GaAsSb/GaAs du chapitre 2, ou encore d'apprécier l'uniformité des réseaux de nano-cristaux fusionnés du chapitre 5. La Spectroscopie de Photo-émission par rayon X a été exclusivement utilisé lors de l'étude sur l'évolution de phase des nano-cristaux coeur/coquille du chapitre 3. Enfin la Diffraction par Électrons Lents est une technique de caractérisation de surface rapide qui a été majoritairement utilisée lors de l'étude sur le Silicène du Chapitre 4.

Effets de surface sur les propriétés électroniques de nano-fils

Sommaire

2.1 Croissance de nano-fils par épitaxie	60
2.1.1 Rappels : Notion sur l'épitaxie	60
2.1.2 Techniques de croissance de nano-fils par épitaxie	60
2.2 Structure cristalline des nano-fils III-V	65
2.3 Croissance de nano-fils à hétéro-structures par MBE	67
2.4 Etude des effets de surface sur les propriétés électroniques de nano-fils à hétérostructures GaAs/GaAsSb/GaAs.	72

Introduction

Depuis quelques années, les nano-fils sont devenus l'un des domaines les plus prolifiques dans l'industrie du semi-conducteur en terme de nombre de publications[98]. D'un point de vue théorique, les nano-fils présentent un intérêt pour comprendre la dynamique de croissance de matériau semi-conducteur, ils possèdent également un intérêt applicatif, de part leur intégration aisée dans des dispositifs déjà existants en vue d'améliorer leurs performances optiques et électriques[99, 100, 101, 102].

Par définition un nano-fil à la forme d'un pylône d'environ 2 à 200 *nm* de diamètre et dont la longueur varie de quelques centaines de nanomètres jusqu'au millimètre. Certains possèdent la composition chimique III-V qui correspond à l'assemblage d'éléments atomiques de la colonne "III" et à la colonne "V" du tableau périodique de Mendeleïev. L'avantage de ces III-V est leur très forte mobilité électronique, leur bande interdite de type direct ainsi que l'ingénierie de bande interdite.

En revanche l'intégration de ces nano-fils III-V avec du silicium est indispensable mais est technologiquement difficile. Elle nécessite soit la manipulation des nano-fils, soit la croissance directe sur silicium malgré un fort désaccord de maille entre les deux systèmes. Ainsi le silicium (qui sert de substrat) peut provoquer des dislocations ou des déformations au niveau des nano-fils[103, 104]. L'important rapport d'aspect entre le volume et la surface d'un nano-fil rend influent la surface ainsi que les interfaces sur les propriétés électroniques de celui-ci[105, 106, 107]. Il est alors crucial de caractériser la structure de surface ainsi que les discontinuités de bandes

aux interfaces pour comprendre ces influences. C'est ce point précis qui sera développé dans ce chapitre sur des nano-fils à hétéro-structures de GaAs/GaAsSb/GaAs. Au préalable, il est intéressant de comprendre comment sont fabriqués ces nano-fils. Ce chapitre abordera tout d'abord la croissance des nano-fils par épitaxie en présentant les différentes techniques employées, pour ensuite parler de la croissance de nano-fils à hétéro-structures de GaAs/GaAsSb/GaAs à l'aide d'un catalyseur de gallium.

2.1 Croissance de nano-fils par épitaxie

2.1.1 Rappels : Notion sur l'épitaxie

L'un des points cruciaux dans la croissance des nano-fils est le contrôle de la cristallinité. L'épitaxie repose sur la croissance cristalline ordonnée de matériaux. C'est à dire que la structure et l'orientation de la pousse vont être influencées par celle du substrat ou de la structure précédente. Il existe le terme "homoépitaxie" lorsque le matériau pour la croissance du nano-objet est le même que celle du substrat, et "hétéroépitaxie" lorsque les matériaux diffèrent. La croissance repose sur des facteurs thermodynamiques et cinétiques. Nous pouvons distinguer plusieurs processus d'épitaxie qui présentent différentes cinétiques de croissance suivant les conditions dans lesquelles les nano-fils sont fabriqués.

L'épitaxie en phase liquide ("Liquid Phase Epitaxy" (LPE)) a été utilisée lors des premiers travaux sur la croissance de structures semi-conductrices. Cette technique utilise une solution saturée très pure à partir de laquelle le matériau semi-conducteur va précipiter. La croissance se passe très proche de l'équilibre thermodynamique. L'épitaxie en phase vapeur ("Vapor Phase Epitaxy" (VPE)) est similaire mais utilise un précurseur sous forme de gaz, qui à pression saturée, conduit à la croissance du matériau. Des travaux font état de la croissance de nano-fils de GaAs par "Metalorganic Vapor Phase Epitaxy" (MOVPE) qui utilise un précurseur métallorganique[108, 109, 110]. Mais le processus le plus utilisé est l'épitaxie par jets moléculaires ("Molecular Beam Epitaxy" (MBE)) qui consiste à envoyer sous forme de flux des matériaux de haute pureté sur une surface chauffée dans des conditions d'ultra-vide.

Dans ce chapitre, c'est la technique de MBE qui a été utilisé lors des croissances de nano-fils.

2.1.2 Techniques de croissance de nano-fils par épitaxie

Une croissance unidirectionnelle peut être obtenue grâce à différentes méthodes. En général il existe deux catégories. Soit par moule prédéfini, il confine le nano-fils et le fait pousser dans une direction spécifique en supprimant la croissance dans les deux autres directions de l'espace[111, 112]. Cette technique découle directement des procédés de lithographie optique et électronique pour créer ces moules.

L'autre technique permet la croissance de nano-fils, dits "Freestanding" qui

poussent librement. Cette technique consiste à utiliser une zone de nucléation pour favoriser la croissance rapide du fil dans une direction au détriment des deux autres. Cette technique inclut les nano-fils créés en solution[113], ou dans une chambre à l'aide d'un gaz[114] et offre un choix important dans les matériaux utilisés. En outre les fils peuvent être synthétisés sur de multiples substrats avant d'être transférés sur d'autres. En revanche l'intégration dans des composants peut s'avérer plus délicate.

La figure 2.1 montre des schémas des techniques de croissance de nano-fils.

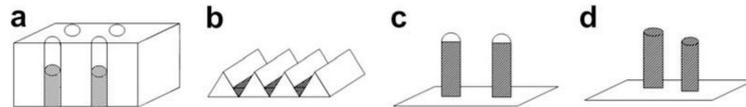


FIGURE 2.1 – (a) et (b) Croissance contrainte de nano-fils par moules. c) Croissance libre de nano-fils assistée par catalyseur, ou (d) sans catalyseur[115].

Parmi les méthodes basées sur l'utilisation d'un catalyseur, la plus ancienne est appelée Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Le précurseur est alors un gaz, par exemple le $SiCl_4$ qui est incorporé dans un alliage (catalyseur) $Au - Si$ pour former un solide uni-directionnel cristallin de silicium. C'est Wagner et Ellis[116] qui proposèrent cette technique en 1964. La technique VLS est actuellement la plus utilisée pour la croissance de nano-fils. La figure 2.2 reprend les étapes de croissance d'un nano-fils par la technique VLS.

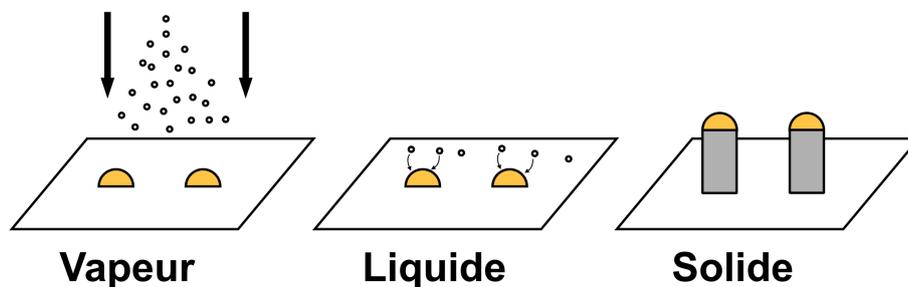


FIGURE 2.2 – Croissance libre assistée par catalyseur basée sur le concept VLS (Vapeur-Liquide-Solide).

2.1.2.1 L'épitaxie par jets moléculaires assistée par catalyseur

Typiquement en MBE, les nano-fils sont construits en trois étapes (fig 2.3). La première étape consiste à déposer une couche tampon pour lisser la rugosité de la surface et supprimer les inhomogénéités. Les nano-fils poussent dans une direction privilégiée qui est la plus favorable énergétiquement. Dans le cas de nano-fils de silicium, cette direction privilégiée est la direction [111][117, 118].

La seconde étape est le dépôt d'une couche mince pour la formation du catalyseur.

La dernière étape est le démouillage de la couche mince à haute température pour faire apparaître des gouttes. Dans le cas d'une couche mince d'or, le démouillage s'opère à partir de 600°C. Pour commencer la croissance, il faut ensuite envoyer des flux d'atomes vers la surface. Le catalyseur sert à activer la formation du cristal. Le nano-fils va alors croître en dessous de la goutte.

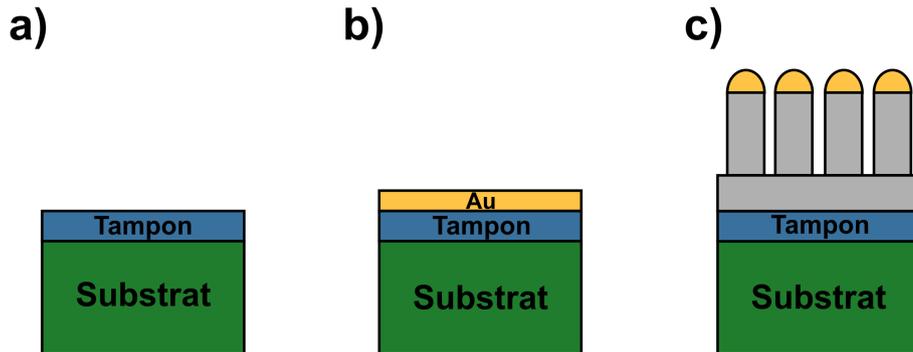


FIGURE 2.3 – Les différentes étapes de croissance d'un nano-fil par MBE avec (a) le dépôt de la couche tampon, (b) le dépôt d'une couche d'or. (c) Croissance des nano-fils suite au démouillage de la couche d'or.

L'explication du phénomène de croissance a été proposée pour la première fois par Wagner et Ellis[116]. Lors de la phase Vapeur et Liquide, le catalyseur ne mouille pas la surface, et forme un alliage homogène (et à l'équilibre). Cette concentration dépend de la température T de démouillage au début de la troisième étape. Si cette goutte est à l'équilibre, l'incorporation d'atomes va saturer le catalyseur. Cette pénétration peut se faire suivant trois chemins différents en fonction du site d'adsorption des adatoms.

- L'entrée directe dans le catalyseur depuis la forme gazeuse.
- La diffusion des adatoms depuis les parois du nano-fil.
- La diffusion des adatoms depuis le substrat, via les parois du nano-fils.

Passés de la forme Vapeur vers Liquide, les atomes condensent à l'interface Liquide/Solide. Ensuite intervient la croissance en état stationnaire. Cette croissance est le résultat d'une nucléation à deux dimensions dont le diamètre est celui du catalyseur. Elle se fait perpendiculairement à la surface. Deux facteurs permettent de déterminer que la croissance se fait plus rapidement sous la goutte. Le premier est la réaction chimique qui s'opère plus rapidement au sein de la goutte. Le deuxième facteur est la diffusion[116, 119, 120] ainsi que la collection des adatoms sur les parois du fil et au niveau de la surface qui se dirigent vers la goutte[109, 121, 122].

Pour qu'il y ait réaction chimique et début de croissance de nano-fils, il faut un déséquilibre. Ce déséquilibre est la saturation de la goutte par des atomes étrangers

et se traduit par une différence de potentiel chimique entre la goutte et le substrat. La force de croissance est donnée par la relation de Gibbs-Thomson[119, 123, 124, 125, 126, 127, 128] :

$$\Delta\mu = \Delta\mu_\infty - \frac{4\alpha\Omega}{d} \quad (2.1)$$

où $\Delta\mu$ qui est la différence de potentiel chimique entre l'élément (du GaAs par exemple) dans le gaz et dans le fil, μ_∞ la différence lorsque le diamètre d du fil tend vers l'infini, α l'énergie libre de la surface du nano-fil et Ω le volume atomique. Ainsi plus le diamètre du fil est important, plus la différence de potentiel est grande et le fil poussera plus rapidement[129]. A l'inverse, il existe un diamètre minimal où $\Delta\mu = 0$ et la croissance du fil s'arrête. Ce diamètre critique dépend directement du degré de saturation S de la goutte.

$$d_{min} = \frac{4\alpha\Omega}{kT\ln(S)} \quad (2.2)$$

L'équation (2.1) traduit la croissance du fil, mais ne décrit pas correctement la réaction. Le diamètre de la goutte peut être différent du diamètre du fil et l'alliage Métal/Semi-conducteur doit être pris en compte. En effet un catalyseur d'or ou de gallium ne donnera pas le même résultat pour les mêmes conditions de croissance[130].

A partir de l'équation (2.1), la taille du nano-fil par unité de temps peut être obtenue :

$$V = \frac{dL}{dt} = b\left(\frac{\Delta\mu_\infty}{kT} - \frac{4\Omega\sigma}{dkT}\right)^2 \quad (2.3)$$

où b est une constante d'ajustement, σ l'angle entre la courbure de la goutte et le substrat.

Nous pouvons remarquer que les conditions de croissance dépendent de la température, du diamètre de la goutte (contenu dans $\Delta\mu$), ainsi que de l'épaisseur h de la couche épitaxiée, mais également d'effets de structures, notamment au niveau de la goutte : la courbure, présent dans l'équation (2.3) au travers du terme σ qui influe sur le rayon du nano-fil créé.

La disposition et la densité des gouttes sur la surface sont contrôlées par l'épaisseur du métal déposée lors de l'étape 2 ainsi que les conditions de démouillage[119, 131]. Une épaisseur faible revient à diminuer le diamètre des gouttes et augmente la régularité de leur distribution sur la surface.

En vue de l'utilisation de ces nano-objets dans des dispositifs, il est important de minimiser la concentration d'impuretés. Ainsi l'utilisation d'un catalyseur d'or devient problématique ! En effet l'or diffuse très facilement dans le silicium, et crée de nombreux défauts avec des états électroniques qui peuvent être situés dans la bande interdite et agir en tant que pièges pour les porteurs de charge. Il existe également des croissances avec l'utilisation d'autres catalyseurs comme par exemple du gallium voire sans l'utilisation de catalyseur. C'est notamment le cas du "Selective-Area Epitaxy" (SAE). Cette technique nécessite la présence d'un oxyde au dessus

d'un substrat. Des pores sont gravés sur l'oxyde par lithographie. L'idée est de restreindre l'incorporation des adatoms sur l'oxyde en diminuant leur coefficient d'adsorption[132].

2.1.2.2 Le bâti d'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires est un processus qui utilise un bâti sous ultra-vide ("Ultra High Vacuum" (UHV)) et permet un dépôt plan atomique par plan atomique. C'est l'une des techniques de croissance les plus utilisées pour la fabrication de composants à base de semi-conducteur. Son principe réside dans l'envoi de jet d'atomes vers une surface. Cette section détaille un bâti typique d'un processus de croissance par MBE.

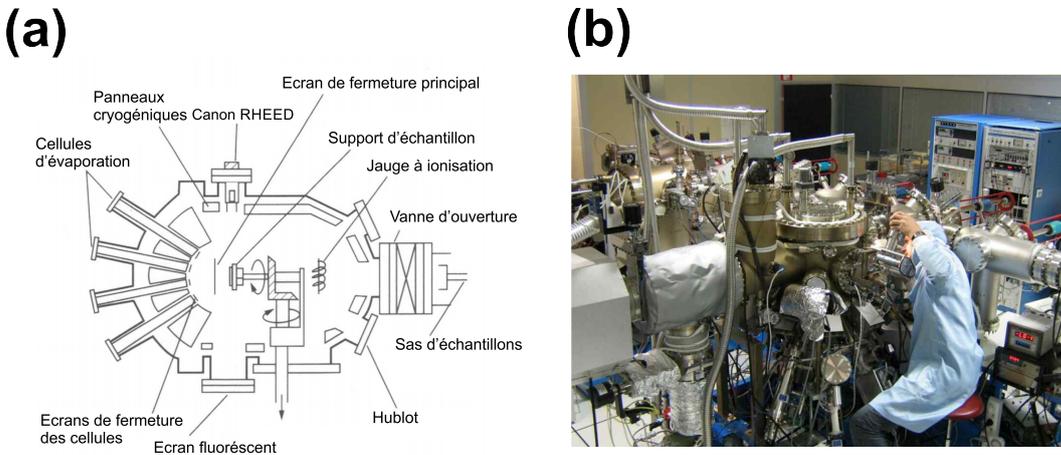


FIGURE 2.4 – (a) Schéma d'une chambre de MBE type. (b) Photographie d'une chambre MBE de l'IEMN.

La figure 2.4 représente une chambre de dépôt par MBE. Comme pour un STM, une chambre de dépôt se présente sous la forme d'un bâti en métal, permettant de supporter de très faibles pressions, typiquement 10^{-10} Torr. Ce sont des pompes turbo-moléculaires associés à des panneaux cryogéniques qui permettent de descendre à ces vides. La chambre contient des cellules d'effusion qui une fois chauffées à des températures élevées (jusqu'à 1400°C) vont laisser sortir un jet d'atomes orienté vers la surface. Lors de la croissance, la pression est d'environ 10^{-6} Torr.

Au niveau des cellules d'évaporation, la température doit être contrôlée et stable à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ pour 1000°C sur une journée de déposition[133]. De plus des études sur la géométrie des creusets ont démontré qu'un orifice large donnait un flux plus important pour une température plus faible, engendrant une plus faible consommation, une plus faible concentration d'impuretés et moins de dérive pour garder le flux uniforme vers la surface[134]. Composés de Nitrure de Bore, les creusets peuvent monter à 1300°C sans dégazer, Ils sont soit de forme conique ou cylindrique, et leur taille et forme dépendent du matériau à évaporer. Généralement un creuset contient

assez de matière pour plusieurs mois d'évaporation avant épuisement.

Le processus de montée et de descente en température étant très lent, il est possible de manipuler les écrans ("shutters") pour empêcher un surplus de croissance indésirable. Ces derniers sont des portes qui sont généralement manipulées par ordinateur pour bloquer la croissance de l'objet.

Le manipulateur est capable de tourner sur son axe pour améliorer l'uniformité des dépôts sur les substrats car certaines cellules de dépôt sont excentrées. Pour pouvoir démouiller et faire apparaître les gouttes métalliques qui servent de catalyseur, il est impératif de pouvoir chauffer l'échantillon. Ainsi derrière le manipulateur se trouve un système de chauffage.

Il est également possible de disposer de techniques d'analyse dans la chambre d'évaporation, comme la diffraction d'électrons lents ou la diffraction d'électrons de hautes énergies par réflexion (Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)) présenté sur la figure 2.4.

Les panneaux cryogéniques sont présents autour des points chauds de la chambre pour plusieurs raisons, tout d'abord éviter les échanges de chaleur, ce qui évite la ré-évaporation et apportent une isolation thermique, mais également permettent le pompage de certaines particules dans la chambre.

Le principe et les techniques de croissance des fils ayant été détaillés, il est intéressant à présent de s'attarder sur les différentes structures cristallines des nano-fils III-V.

2.2 Structure cristalline des nano-fils III-V

La plupart des semi-conducteurs III-V, dans leur forme "bulk", c'est à dire en volume, cristallisent de façon cubique avec la structure Sulfure de Zinc, plus communément traduite par "Zinc Blende" (ZB). Mais il existe également une structure hexagonale, dit "Wurtzite" (WZ). La structure WZ diffère de la structure ZB par la séquence d'empilement suivant les directions [0001] et [111] respectivement[135]. La figure 2.5 montre cette différence de périodicité dans l'empilement des plan atomiques.

Les semi-conducteurs III-V forment des liaisons tétraédriques covalentes. Ces liaisons ont un degré d'ionicté qui à une influence sur la structure cristallisée. Ainsi plus l'ionicté est importante, plus le semi-conducteur sera stable dans la configuration WZ et inversement pour la formation ZB[136, 137]. L'énergie de formation Ψ_{HEX} entre ces deux structures diffèrent de 16 *meV* à 24 *meV* par paire d'atomes à pression nulle pour le cas du GaAs[137].

Par ailleurs, beaucoup de nano-fils III-V (GaAs, InAs, GaP, InP...) cristallisent sous la forme hexagonale lorsque le diamètre est inférieur à 70 *nm*, quelque soit la technique de croissance, la nature chimique du catalyseur[138, 139, 140, 141, 142, 143] et du substrat[144, 145] . Par contre les piliers de diamètre plus important redeviennent cubiques.

En outre, il n'est pas rare que les nano-fils III-V possèdent des défauts. Il existe

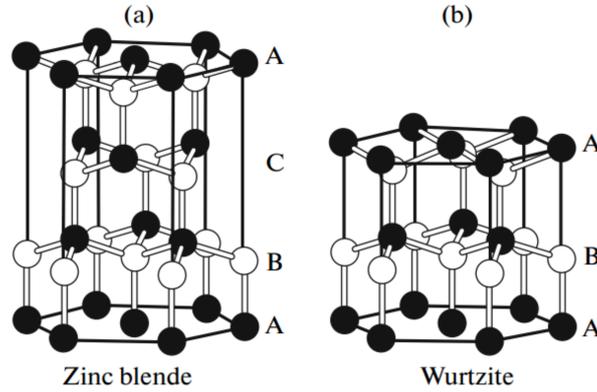


FIGURE 2.5 – (a) Structure Zinc-blende avec une maille cubique ABCABC..., (b) structure Wurtzite avec une maille hexagonale ABAB... composée d'éléments III-V[132].

des défauts par rotation, c'est à dire que l'empilement possède une règle de symétrie appelée macle ("twins")[146] Ainsi la séquence ABCABC... de l'arrangement ZB devient CBACBA... La figure 2.6 montre un schéma avec différentes orientations de la structure ZB.

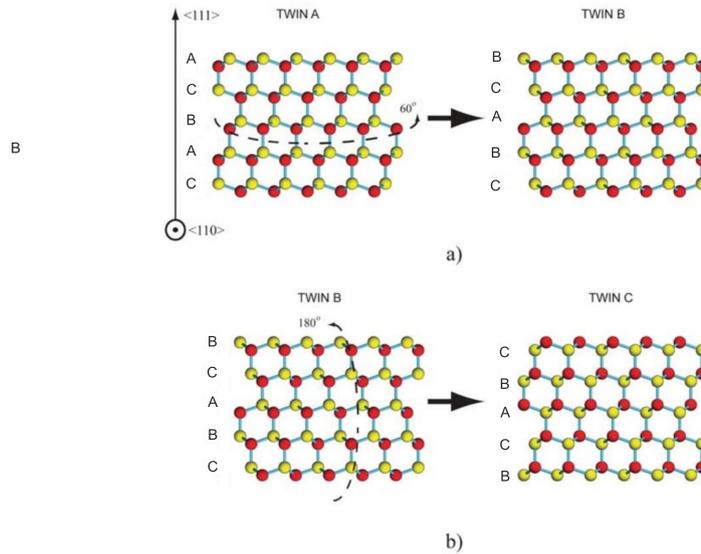


FIGURE 2.6 – (a) Rotation suivant un axe (111) d'un plan de la structure ZB de 60° ("twin" A vers "twin" B), puis (b) rotation perpendiculaire à l'axe (111) de 180° ("twin" B vers "twin" C).[147]

A l'intérieur d'un nano-fil, il peut se former un plan de liaison qui joint deux

macles comme le montre la figure 2.7. Ce plan est souvent caractérisé de "défaut d'empilement", ce qui est vrai pour un matériau parfait, par exemple pour une structure WZ : ABAB... Si un plan C se mêle pour former ABABC BABAB... C'est un défaut d'empilement extrinsèque (ajout d'un plan), au contraire la formation ABABA BABAB... est un défaut d'empilement intrinsèque (manque d'un plan). Mais lorsque ce plan de liaison devient plus régulier, nous parlons alors de structure poly-type. En utilisant les notations de Ramsdell[148] il est possible de définir les structure WZ et ZB comme des poly-types, respectivement 2H et 3C.

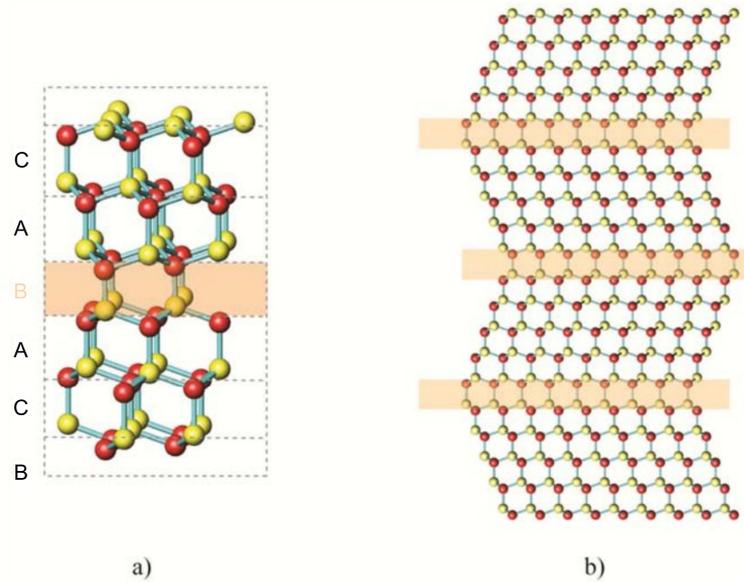


FIGURE 2.7 – (a) Deux macles intersectées par un plan de liaison. (b) Vue étendue avec une structure périodique présentant le plan de liaison surligné en orange.[147]

D'autres poly-types ont été aussi caractérisés : le 4H[143, 149] et le 6H[150] illustrés figure 2.8.

Contrairement aux cristaux macroscopiques où les poly-types n'existe pas, disposer de structures ayant des inclusions ZB et WZ est important pour étudier la phase WZ et les propriétés physiques de super-réseaux polycristallins.

2.3 Croissance de nano-fils à hétéro-structures par MBE

Cette section fait état de la croissance de nano-fils à hétéro-structures de GaAs/GaAsSb par épitaxie par jets moléculaires sur une surface de silicium et sans utilisation d'un catalyseur d'or. Le catalyseur utilisé pour cette croissance est le gallium[118, 151, 152].

La croissance sur des substrats de silicium apporte l'avantage d'une intégration plus facile dans les systèmes déjà existants mais comporte de nombreux inconvé-

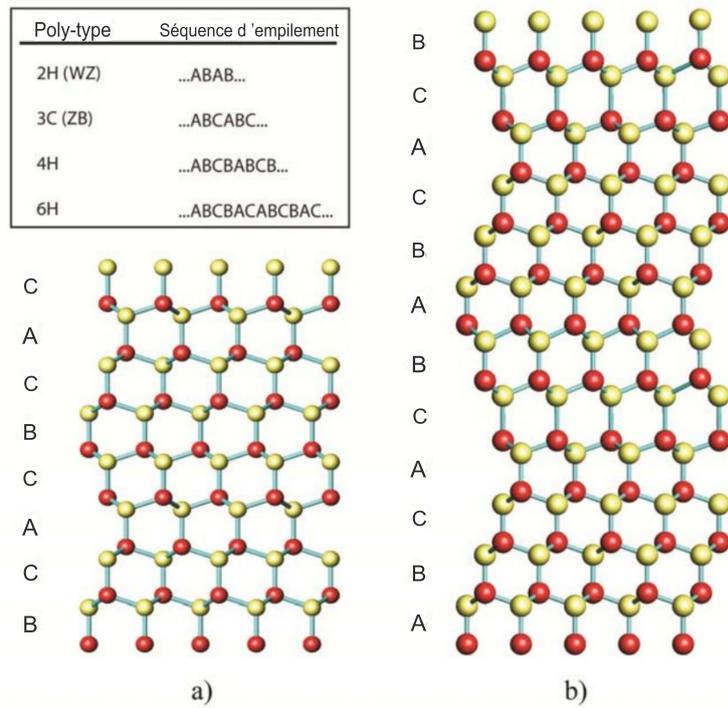


FIGURE 2.8 – (a) et (b) Schémas des modèles atomiques des structures cristallines pour les poly-types 4H et 6H respectivement. L'encart représente la séquence d'empilement pour les différents poly-types des nano-fils III-V[147].

nients comme les désaccords de maille ou des différences dans les coefficients de dilatation thermique entraînant des dislocations.

Les nano-fils sont de bons candidats pour des croissances sur silicium car ils ont une bonne relaxation de contraintes pour des faibles diamètres[153]. En effet des études montrent une absence de malformation pour des nano-fils de GaAs sur Si(111) pour des diamètres d'environ 20 nm[154].

L'addition d'un segment de GaAsSb dans des fils de GaAs apporte en outre un grand intérêt pour des applications dans les télécommunications térahertz car la longueur d'onde des photons émis par ce matériau peut être accordée (0.9 μm à 1.8 μm). Cette gamme de longueur d'onde est également intéressante pour le photovoltaïque[149].

La croissance de nano-fils à hétérostructures GaAs/GaAsSb a été accomplie sur des substrats de Si(111) faiblement dopés n à une température de croissance d'environ 640°C. Ces substrats ont été introduits dans la chambre de croissance sans aucun traitement particulier. Ils possèdent une couche d'oxyde natif d'environ 1 nm à la surface du Si(111). L'arsénique est obtenu par le craquage d'un gaz AsH_3 (pression 5×10^{-6} Torr), le gallium et l'antimoine grâce à une cellule d'évaporation. Le ratio utilisé entre l'arsénique et le gallium est de 1.5, pour une équivalence de déposition d'une mono-couche de GaAs.

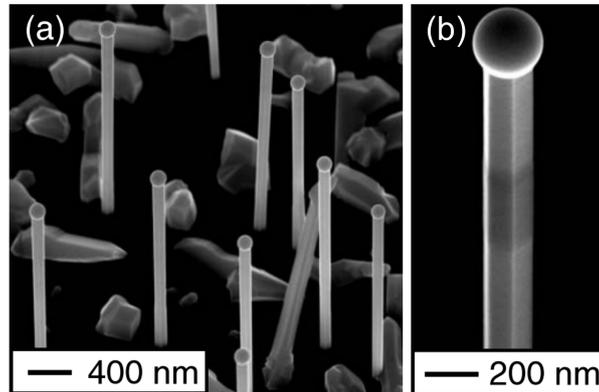


FIGURE 2.9 – (a) Image MEB de nano-fils de GaAs sur un substrat de silicium à partir d'un catalyseur de Ga. (b) Zoom sur l'un des nano-fils, il est possible de voir par contraste le GaAsSb qui apparaît plus sombre. Moins d'électron rétro-diffusés sont émis du matériau car le Sb est un élément plus lourd que l'As.[118]

La première étape dans la formation des fils consiste en un dépôt de Ga, pour créer des nano-gouttelettes. Un flux de gallium préliminaire est envoyé sur le substrat pendant quelques secondes en gardant l'écran d'arsénique fermé. Après l' AsH_3 est introduit dans la chambre jusqu'à atteindre une pression de 5×10^{-6} Torr. La croissance des nano-fils de GaAs peut alors commencer.

La figure 2.9(a) présente une image MEB obtenue après formation des nano-fils de GaAs. Ces nano-fils vont servir de base à la croissance d'hétéro-structures. Il

est possible d'observer une goutte de gallium en haut des nano-fils qui possède un diamètre plus large que ces derniers. Les nano-fils ont un diamètre typique de 60 à 100 nm. Leur longueur est de 1 μm pour une durée de croissance de cinq minutes.

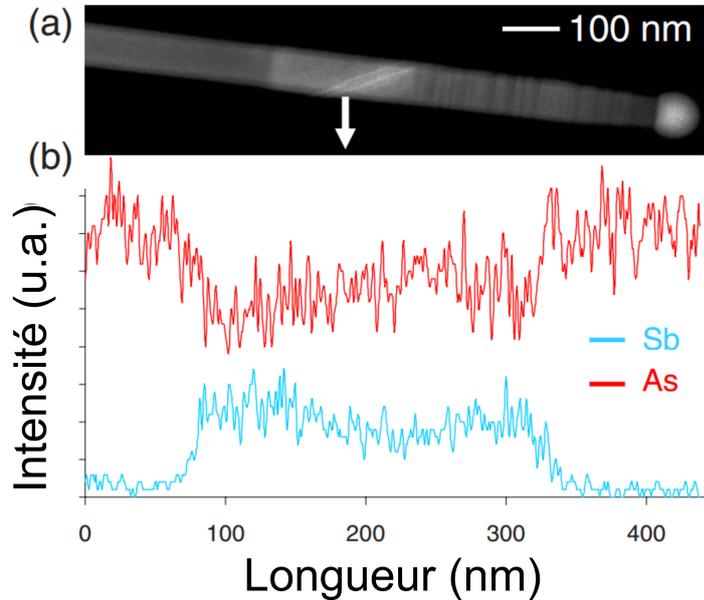


FIGURE 2.10 – (a) Image TEM d'un nano-fil de GaAs/GaAsSb/GaAs. (b) Concentration relative entre l'arsénique et l'antimoine mesurée par spectroscopie dispersive en énergie[118].

Le segment de GaAsSb est créé en imposant un flux d'antimoine important (équivalent à 3.5 mono-couches par seconde) en parallèle du flux d'atomes de Ga et As. La figure 2.9(b) montre une image MEB d'un nano-fils à hétéro-structures de GaAs/GaAsSb/GaAs dont le segment avec l'antimoine apparaît plus sombre. En effet l'antimoine étant un élément plus lourd que le gallium et l'arsénique, la diffusion élastique est plus importante sur le segment de GaAsSb, ainsi moins d'électrons rétro-diffusés atteignent le détecteur du MEB. A l'inverse et pour la même raison, sur la figure HAADF-TEM 2.10(a) plus d'électrons diffusés sont collectés venant du segment de GaAsSb. Ce dernier apparaît alors plus clair.

En faisant varier la température, il est possible de jouer sur le ratio entre As et Sb. Ainsi sur les mesures de spectroscopie dispersive en énergie (Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)) de la figure 2.10, l'incorporation du Sb est de 15% pour une température de 630°C mais tombe à 12% pour une température plus haute de 650°C. En effet l'antimoine est sensible à la température et se ré-évapore plus vite à haute température.

Concernant les structures cristallines, l'image 2.11 montre une image haute résolution obtenue par TEM où deux segments de GaAsSb sont visibles. Ils entourent une partie de GaAs qui possède des défauts lors du changement des éléments pour

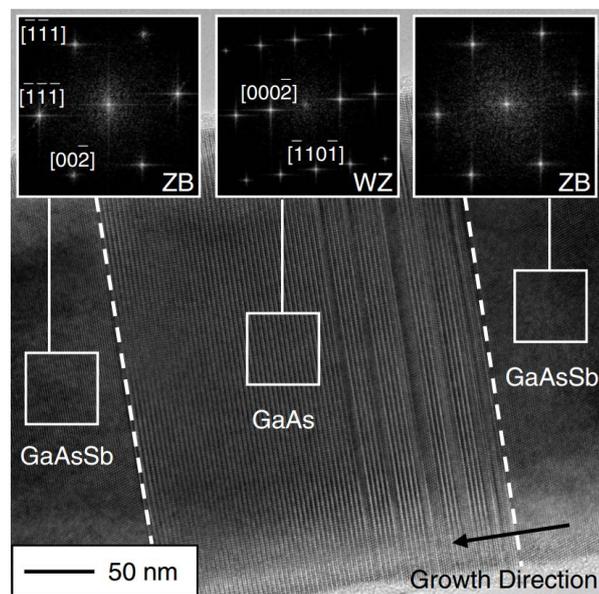


FIGURE 2.11 – Image TEM haute résolution d'un nano-fil de GaAsSb/GaAs/GaAsSb qui montre les différentes parties du nano-fil avec ses défauts de croissance visibles sur la droite. Les encarts présentent les transformations de Fourier des structures du nano-fil indiquant une structure cubique zinc-blende et hexagonale wurtzite[118].

la croissance (interface de droite). Le segment de GaAs arbore une structure de type WZ et le GaAsSb, la structure ZB sans aucun défaut[155, 156, 157, 158, 159].

Les défauts surviennent lors de la transition entre le GaAsSb et le GaAs. Il existerait encore des traces de Sb dans le catalyseur après l'arrêt du flux d'antimoine, ce qui expliquerait la présence de ces défauts en début de croissance alors que la transition est abrupte pour le segment de GaAsSb suivant.

2.4 Etude des effets de surface sur les propriétés électroniques de nano-fils à hétérostructures GaAs/GaAsSb/GaAs.

Dans les matériaux semi-conducteurs, le piégeage du niveau de Fermi à la surface ainsi que les conditions d'électro-neutralité peuvent être utilisés pour modifier et induire une zone de charge d'espace à la surface. Par exemple en introduisant des états de surface extrinsèques, la position du niveau de Fermi à la surface peut être décalée avec des effets importants sur les propriétés physiques et chimiques. Même si ces décalages sont petits, ils induisent de forts changements dans l'incorporation de dopants ou de défauts[106, 107] ainsi que dans le processus de diffusion à la surface ou aux interfaces[160, 161, 162, 163].

A l'échelle nanométrique, ces décalages provoquent des modifications d'autant plus importantes. C'est le cas de la position des niveaux accepteurs et donneurs dans des nano-fils d'InP. Le spectre d'émission de ces fils s'en retrouve alors décaler vers le rouge dû à un changement de courbure de bandes au niveau de la surface[164]. De manière similaire, les nano-fils de Germanium dopés n et p montrent une réactivité chimique différente à leur surface[165], et un changement significatif de leur conductivité par rapport aux nano-fils non-dopés[166].

Les récentes avancées dans la croissance des nano-fils permettent la fabrication de structures plus complexes qui sont normalement instables ou qui ne peuvent pas être créées de manière plus massive[167, 168, 169, 170]. Dans ces semi-conducteurs poly-types, il est fondamental de connaître la position du niveau de Fermi et des états de surface puisque ces paramètres gouvernent le transport et les propriétés optiques[171, 172, 173]. Les nano-fils de GaAs sont de bons candidats pour mener cette étude car ils présentent des poly-types de structure ZB et WZ durant leur croissance. Les discontinuités de bandes à de telles interfaces sont en outre encore à analyser[174, 175, 176, 177]. Nous avons par conséquent étudié la structure de bandes de la surface ainsi que le piégeage du niveau de Fermi sur des nano-fils de GaAs composés des deux structures ZB et WZ.

Dans cette section, les nano-fils étudiés de GaAs/GaAsSb/GaAs sont fabriqués de la manière décrite précédemment, avec la proportion d'éléments suivant : GaAs_{0,81}Sb_{0,19}. Ils sont ensuite recouverts d'arsénique. La couche d'arsénique est

déposée à température ambiante pendant 50 minutes sous un flux d'As₄. Elle sert de protection pour les nano-fils contre l'oxydation à l'air ambiant lors de leur transfert du bâti d'épitaxie à un bâti de mesure comme le STM. Dans notre cas, les mesures de topographie et de spectroscopie ont été réalisées dans le bâti du LTSTM. Une fois les échantillons de nano-fils transférés dans le bâti il faut décaper cette couche de protection qui ne nous permet pas d'accéder directement à l'hétérostructure. Les échantillons sont donc chauffés à 350°C pendant plusieurs minutes. A l'aide d'un pyromètre, et d'un spectromètre de masse, il est possible de contrôler la température de l'échantillon et d'analyser les éléments qui désorbent. Ainsi lorsque la température atteint le seuil critique de 350°C, le spectromètre détecte l'arsénique par la présence d'un pic pour la masse de 75. Ce pic diminue jusqu'à atteindre une intensité nulle au bout de quatre heures prouvant que la couche de protection a été enlevée[178].

Les nano-fils poussent perpendiculairement à la surface, il n'est donc pas possible de les imager correctement alors qu'ils sont en forêt dense sur leur substrat d'origine. Il faut alors les coucher à plat sur une surface. Nous avons utilisé une surface de Si(100) reconstruite qui est disposée parallèlement en face de la forêt de nano-fils. Les deux substrats sont ensuite mis en contact et frottés doucement pour casser les nano-fils à leur base. Ces derniers se retrouvent en position horizontale sur la surface de silicium. L'échantillon de nano-fils est monté sur un porte-échantillon spécial comprenant un ressort pour éviter les fortes contraintes mécaniques lors du frottement. La figure 2.12 schématise le transfert des nano-fils de leur substrat de croissance vers un substrat silicium.

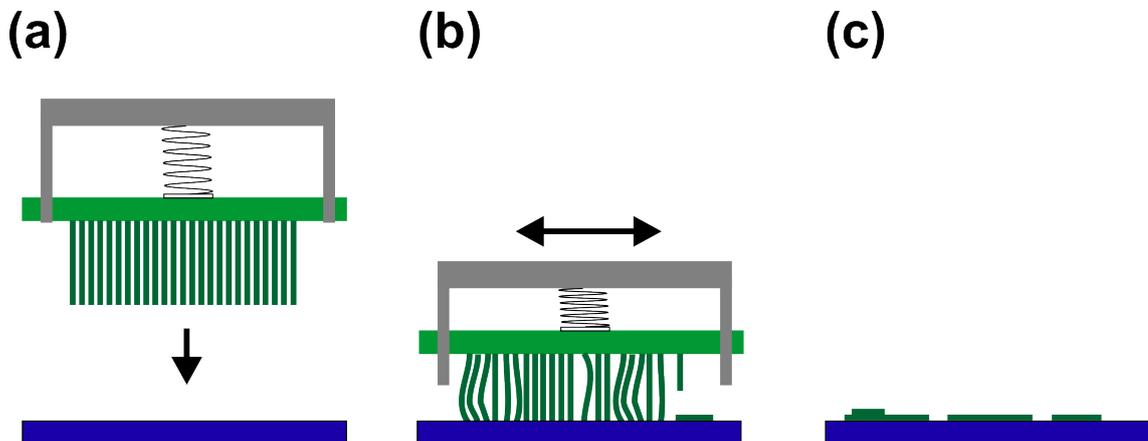


FIGURE 2.12 – Schéma du transfert des nano-fils de GaAs/GaAsSb/GaAs de leur substrat de croissance vers un substrat Si(100) où les mesures STM vont être réalisées.

Nous avons ensuite effectué deux types de caractérisation, une avec le TEM, qui apporte des informations structurales et montre également des contrastes chimiques et une autre par STM. L'image 2.13(a) présente une image HAADF-STEM avec

trois nano-fils posés sur une grille TEM. Il est facile de distinguer les trois zones du nano-fils : les deux segments de GaAs entourant la zone de GaAsSb qui est plus claire. Le premier segment de GaAs se trouvant à l'origine en contact avec le substrat est celui à gauche. La cassure au niveau de la base du nano-fils est nette et est caractéristique de la technique de dépôt. Le second segment de GaAs a un bout arrondi à cause de la présence de la goutte de gallium utilisée comme catalyseur, ce qui permet de bien différencier les deux côtés du fil. La longueur du premier segment de GaAs est plus longue (environ 750 nm) que le deuxième segment (environ 500 nm), en bon accord avec les durées et flux de croissance utilisés.

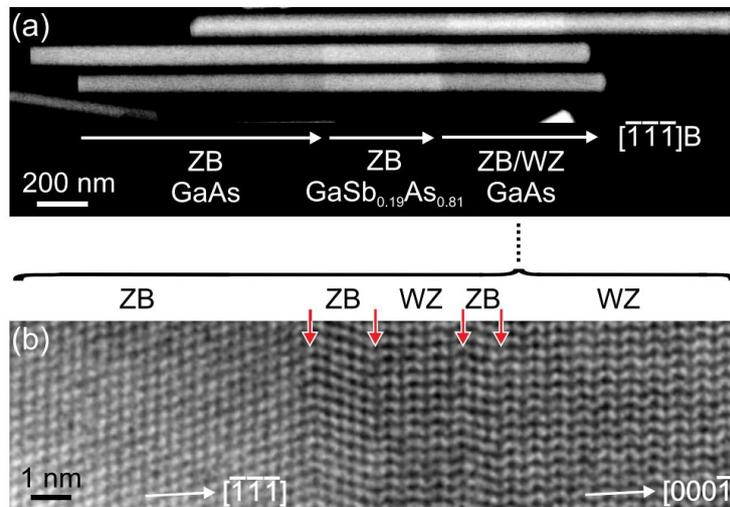


FIGURE 2.13 – (a) Image TEM de nano-fils de GaAs/GaAs_{0.81}Sb_{0.19}/GaAs, les flèches blanches indiquent le sens de croissance des nano-fils. (b) Image TEM haute-résolution du segment supérieur de GaAs d'un nano-fil laissant apparaître la transition entre la structure ZB et la structure WZ. Les flèches rouges marquent la position des défauts d'empilement et des macles.

Parallèlement, une caractérisation par STM a été réalisée où il est possible de voir également ce changement de contraste. L'image 2.14(a) montre une image STM large échelle d'un nano-fils de GaAs/GaAsSb/GaAs déposé sur un substrat de Si(100). Tout comme sur l'image TEM précédente, le zone de GaAsSb apparaît avec un contraste différent au milieu du nano-fils. Cette dernière est donc entourée des deux segments de GaAs. Le segment en bas à gauche est plus long, indiquant la base du nano-fil.

Le segment de GaAsSb n'est pas bien visible sur l'image large échelle, cependant il est possible de voir un défaut sur l'image de la zone entourée en pointillés bleus (figure 2.14(b)) qui se trouve au milieu du segment de GaAsSb. Il apparaît sur cette image que le segment de GaAsSb est plus large que les deux autres segments. Trois profils tracés en bleu sur l'image 2.14(b) permettent d'apprécier le diamètre

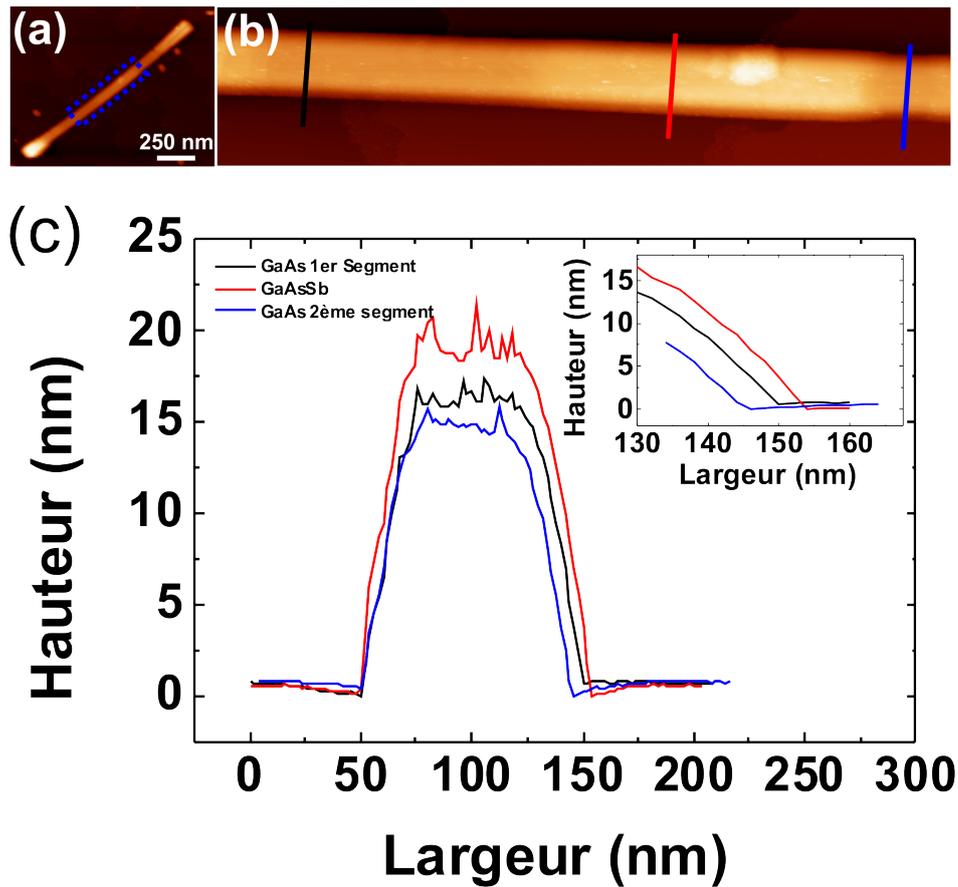


FIGURE 2.14 – (a) Image STM large échelle d'un nano-fil de GaAs/GaAsSb/GaAs. (b) Image de la zone en pointillés bleus de l'image (a). (c) Profils de la figure (b) pris le long d'un nano-fil. L'encart est un grossissement des profils autour de 150 nm pour mieux apprécier les différents diamètres.

du nano-fil. Ces profils sont visibles sur la figure 2.14(c) et son encart. Le profil correspondant à la zone de GaAsSb est le profil tracé en rouge et ce dernier apparaît plus haut d'environ 5 nm par rapport aux deux autres et plus large de 5 et 10 nm par rapport aux profils du premier et du deuxième segment respectivement. Ici, trois hypothèses sont possibles, soit le nano-fil a subi une relaxation de contrainte avec l'ajout de l'antimoine durant la croissance, soit la croissance latérale a été plus importante, ou bien la structure électronique du segment de GaAsSb impose à la pointe de se rétracter de la surface pour maintenir le courant tunnel constant, gonflant artificiellement le diamètre du nano-fil.

Nous avons remarqué que les deux premiers segments du nano-fil ont une structure ZB parfaite sans aucun défaut d'empilement, ni de rotation. En revanche le dernier segment de GaAs possède deux structures cristallines, ZB ou WZ. L'image 2.13(b) montre une image TEM haute résolution sur la dernière partie du segment de GaAs. Il se produit des changements de cristallinité entre la structure ZB et la structure WZ. Ce changement arrive lorsque la goutte de gallium n'offre pas un angle de contact suffisant avec le reste du nano-fil et altère ainsi la structure lors de la croissance[179].

Pour se rendre compte de ce changement de cristallinité, nous avons ensuite imagé à haute résolution le dernier segment de GaAs par STM. La figure 2.15 présente une image STM large échelle du dernier segment de GaAs. Le nano-fil est hexagonal, l'une de ses facettes est en contact avec le substrat. La pointe STM vient balayer la face parallèle au substrat qui est délimitée par des pointillés horizontaux. D'autres facettes sont imagées, notamment celle du bas qui apparaît plus claire que celle du haut très probablement à cause de l'aspect asymétrique de la pointe. Il est possible de distinguer deux parties sur le nano-fil. Une à gauche qui présente des terrasses dans deux directions préférentielles $[0\bar{1}\bar{1}]$ et $[00\bar{1}]$. Ces directions sont cohérentes avec les plans de la structure ZB du GaAs(110)[180]. Cette cristallographie est confirmée par l'image 2.15(b) haute résolution qui montre le sous-réseau composé des atomes d'arsénique. Ce sous-réseau forme des rangées d'atomes parallèles entre elles, faisant un angle de 35.3° avec la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ de croissance. A l'inverse à droite, les bords longs des terrasses sont parallèles à la direction de croissance. Ceci est typique des facettes observées sur un cristal clivé de structure WZ ou sur des nano-fils dont la structure des parois sont de type WZ[181, 182]. A l'échelle atomique (figure 2.15(c)), la structure présente les atomes de Ga dans une formation en zig-zag, signature de la structure WZ du GaAs(11 $\bar{2}$ 0). Cette formation est complémentaire aux facettes de la structure ZB (110) pour des nano-fils de directions de croissance $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})/(000\bar{1})$

Il est intéressant de savoir si les propriétés électroniques sont modifiées par le changement de structure de ZB vers WZ. Des mesures de spectroscopie tunnel ont été réalisées sur les parties gauche et droite du segment de GaAs, très loin de l'interface. Il est à noter que la distance de séparation entre la pointe et l'échantillon est à prendre en compte lors de ces mesures. En effet lorsque la pointe est loin de la surface, le coefficient de transmission est d'autant plus faible et augmente artificiellement la bande interdite du matériau analysé par manque de sensibilité. Pour éviter cet effet

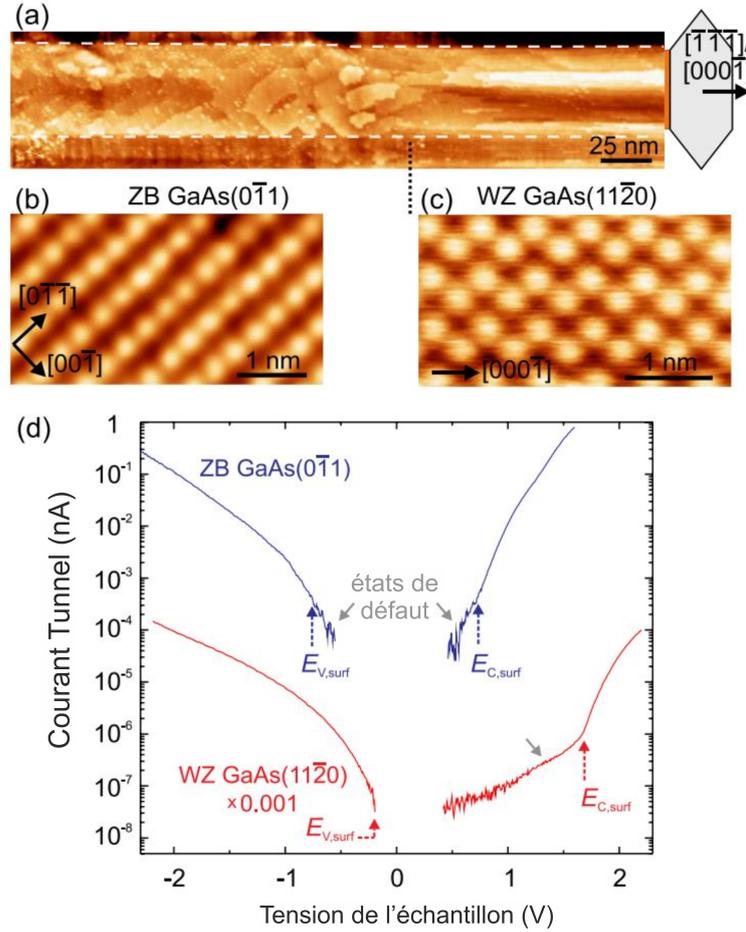


FIGURE 2.15 – (a) Image STM large échelle obtenue sur la paroi d'un nano-fil à hétéro-structure sur le segment supérieur de GaAs, enregistrée à basse température (77 K), avec une tension de $+2.8\text{ V}$ et une courant tunnel de 10 pA . Les lignes pointillées délimitent les bords de la paroi du nano-fil. L'hexagone incliné sur la droite de l'image est la vue de profil du nano-fil. En bas de l'image, les pointillés noirs représentent la délimitation entre la structure ZB à gauche et la structure WZ à droite. (b) et (c) Images STM haute-résolutions des deux structures ZB et WZ du nano-fil observé sur la paroi avec des tensions de -3.5 V et $+2.0\text{ V}$ et des courants tunnels de 20 pA et 100 pA respectivement. (d) Spectre tunnel acquis sur les deux structures à basse température (77 K). Le spectre rouge, correspondant au WZ a été décalé vers le bas d'un facteur 1000 pour plus de clarté. Les flèches pointillées marquent la position de la bande de valence de la surface ($E_{v,surf}$) et de la bande de conduction de la surface ($E_{c,surf}$). L'énergie de Fermi de la surface est à 0 V .

nous choisissons un courant de contre-réaction suffisamment grand sans toutefois entrer en contact avec la surface. La figure 2.15(d) présente deux spectres tunnel. Sur le spectre de la partie ZB du segment, nous retrouvons un spectre typique de GaAs(110) avec la bande de valence à tension négative et la bande de conduction à tension positive[183]. La bande interdite est centrée en zéro et est d'environ 1.5 eV , ce qui est en accord avec la valeur attendue pour du GaAs ZB en volume pour une température de 77 K [184].

En revanche pour la partie WZ, le niveau de Fermi à 0 V est plus proche de la bande de valence et la bande interdite semble plus large (1.9 eV). Pour comprendre cette différence et déterminer la position du niveau de Fermi par rapport au haut de la bande de valence des états du volume, des calculs théoriques de la structure électronique des plans ZB(110) et WZ(11 $\bar{2}$ 0) de la surface de GaAs ont été réalisés. La Théorie Fonctionnelle de la Densité (Density Functionnal Theory (DFT)) se base sur l'approche des ondes par projecteurs augmentés utilisée dans le programme VASP[185], en utilisant un paramètre standard de 0.25 dans l'approche hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)[186]. Les paramètres de maille sont respectivement $a = 5.65\text{ \AA}$ et $a = 4.02\text{ \AA}$ pour le ZB et WZ.

Les surfaces quant à elles, ont été modélisées pour le plan ZB(110) avec une épaisseur de 8 mono-couches et le WZ(11 $\bar{2}$ 0) avec 6 mono-couches. Les atomes de Ga et de As de la partie inférieure des tranches ont été passivés avec des pseudo-atomes d'hydrogène à 1.25 et 0.75 de charge partielle respectivement. Les quatre couches les plus hautes sont totalement relaxées. La structure de bande de la surface est visible sur la figure 2.16. Nous obtenons une bande interdite du bulk pour la structure ZB du GaAs plus faible que la valeur théorique en accord avec des calculs de DFT (1.33 eV contre 1.42 eV à température ambiante et 1.51 eV à 77 K)[187]. Il est intéressant de noter que la bande interdite en volume de la structure WZ (1.30 eV) est légèrement inférieure à la bande interdite de la structure ZB (1.33 eV).

Les atomes de surface possèdent une liaison pendante de part l'absence d'un atome. L'atome de gallium cède son électron à l'atome d'arsénique car il est plus électro-négatif que ce dernier. Ainsi l'orbitale de l'atome de gallium est vide, et les états d'énergie ainsi définis par cette orbitale se place dans la bande de conduction du bulk. De même avec l'atome d'arsénique, son orbitale est remplie et les états se placent dans la bande de valence du bulk. La bande interdite de surface apparaît alors plus large que celle du bulk, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature[188]. Les états d'énergie sont en dehors de la bande interdite du bulk et n'induisent pas de piégeage du niveau de Fermi (présence de porteurs de charges autour du niveau de Fermi). Après calcul, nous avons 1.88 eV pour la structure Wurzite, et 1.5 eV pour la structure Zinc-blende. Il est à noter que le haut de la bande de valence de la surface est en résonance avec les états de volume pour la structure ZB, alors qu'il y a un décalage pour la structure WZ. Ces deux bandes interdites sont indirectes.

Les deux segments étant non-dopés, se pose alors la question de savoir quel est le degré de courbure de bande induite par la pointe. Pour du GaAs non-dopé sans état de surface dans la bande interdite, il n'y a pas de piégeage du niveau de

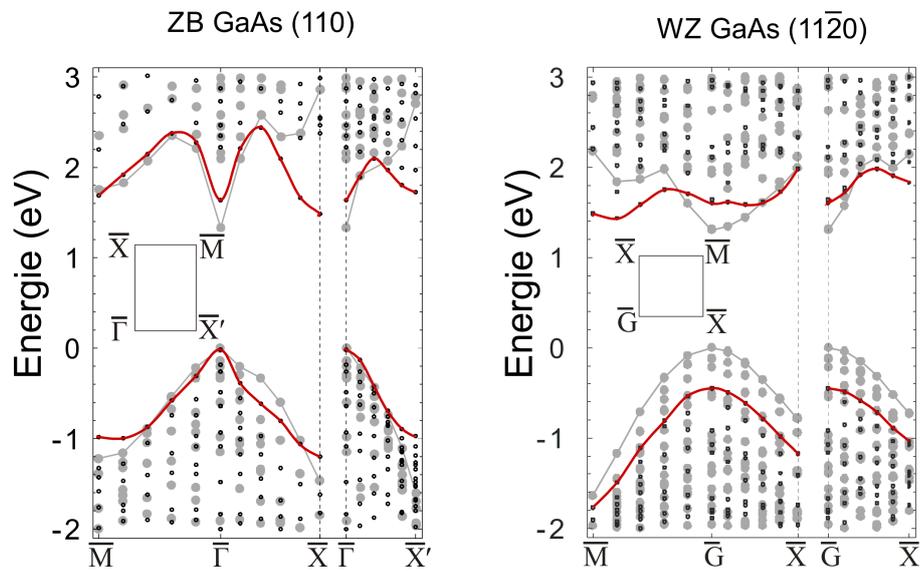


FIGURE 2.16 – Calcul des structures de bandes (cercles noirs) et des structures de bandes projetées en volume des plans (a) ZB GaAs(110) et (b) WZ GaAs (110) délimité par la ligne rouge. Les lignes grises indiquent le haut de la bande de valence et la bande de la bande de conduction de la structure projetée en volume. L'échelle en énergie est calibré sur le haut de la bande de valence. Les encarts sont la représentation schématique en 2D des zones de Brillouin.

Fermi en surface. Les spectres tunnels d'un tel cristal montrent une bande interdite bien plus large que celle du bulk à cause de la courbure de bande induite par le champ électrique de la pointe qui n'est pas écrantée par les porteurs de charges. Il est possible de sonder les bandes de conduction et de valence seulement pour des valeurs très hautes de tension[189]. Cet effet n'est pas visible dans notre cas car il est possible de constater que la bande de valence est sondé pour de faibles valeurs de tension dans les deux cas. Ainsi le piégeage du niveau de Fermi est bien réel dans le segment ZB et WZ (figure 2.17). Comme les états de surface s'étendent bien plus loin dans le vide, leur contribution est dominante dans les mesures par rapport aux états de volume[190]. Ceci explique pourquoi la surface WZ présente une bande interdite bien plus grande définie par $E_{c,surf}-E_{v,surf}$ en surface.

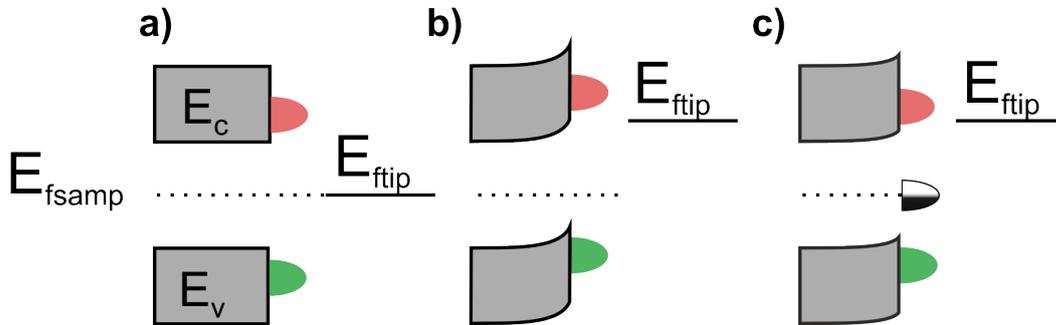


FIGURE 2.17 – (a) Equilibre thermo-dynamique, les deux niveaux de Fermi, de la pointe (E_{ftip}) et de l'échantillon (E_{fsamp}) sont alignés. Dans le spectre tunnel, cela correspond au 0 V de tension. (b) Le niveau de Fermi de la pointe est augmenté mais la courbure de bande dû au champ électrique de la pointe est trop important pour que le niveau de Fermi de la pointe rattrape la bande de conduction. La bande interdite apparaît alors plus grande que la valeur réelle. (c) Le piégeage autour du niveau de Fermi de l'échantillon écrante le champ électrique de la pointe, ainsi la courbure de bande est plus faible et il est possible de mesurer la bande interdite de la surface.

Comme les mesures permettent de remonter grâce aux calculs théoriques à la position du haut de la bande de valence dans les deux structures, il est clair que le niveau de Fermi n'est pas piégé de manière identique. Puisque les états de surface intrinsèques aux structures ZB et WZ sont hors de la bande interdite, nous attribuons ces états de surface à des facteurs extrinsèques comme des défauts sur la surface.

En effet des terrasses et des marches sont visibles sur l'image STM de la figure 2.15. Ces marches induisent des défauts dans la bande interdite. Lorsqu'ils sont en nombre suffisants, il peut en résulter un piégeage du niveau de Fermi[183, 191]. Sur le segment de gauche (ZB) la concentration de marches est de 10^5 cm^{-1} , ce qui correspond à une densité d'état de défauts de $4.10^{13} \text{ cm}^{-2}$ en considérant un état de défaut à chaque maille constituant les marches. Ainsi cette concentration

est suffisante pour induire un piégeage du niveau de Fermi. La concentration de marches sur la structure WZ est du même ordre de grandeur et est aussi à l'origine du piégeage du niveau de Fermi à la surface du segment WZ.

En corrélant les calculs théoriques et les mesures de spectres tunnel, il est possible de remonter au niveau de Fermi pour les structures ZB et WZ qui sont de $E_V + 0.7 \pm 0.1 \text{ eV}$ et $E_V \pm 0.2 \text{ eV}$ respectivement. Le piégeage qui s'opère à deux niveaux d'énergie différente apporte un offset de bande, créant ainsi une jonction $p - i$ en surface. L'offset est ici évalué à environ 0.7 eV au niveau de l'interface ZB-WZ. Ce décalage est beaucoup plus élevé que l'offset de bandes intrinsèque au structure ZB et WZ dans le cas du GaAs bulk[175, 176, 177].

Conclusion

L'épitaxie par jets moléculaires permet de créer des nano-fils de manière contrôlée et reproductible. L'utilisation d'un catalyseur fait croître le nano-fil plus rapidement dans une direction donnée au détriment des deux autres. La croissance d'un nano-fil à hétéro-structure de GaAs/GaAsSb/GaAs a été effectuée grâce à un catalyseur de gallium. Deux études ont été menées sur ces nano-fils, la première a consisté à analyser la topographie de surface grâce à un STM et un TEM. Il a été remarqué la présence de deux structures cristallographiques Wurzite et Zinc-Blende sur le segment supérieur de GaAs. Des mesures spectroscopiques ont été réalisées sur ces deux structures où la quantité de défauts présents en surface induit un piégeage du niveau de Fermi à différentes positions dans la bande interdite. En considérant le rapport d'aspect qui est important dans un nano-fil, cette variation du niveau de Fermi en surface est ressentie par les électrons sous la surface, alors même que la discontinuité de bande du volume est très faible. Cet effet ne peut que dégrader la mobilité des électrons et est à considérer dès lors que des nano-fils semi-conducteurs sont constitués d'inclusions poly-types.

Transformation de phase de nano-cristaux PbSe/CdSe coeur-coquille

Sommaire

3.1	Détails expérimentaux	84
3.2	Résultats	86
3.2.1	Mesures du maximum de la bande de valence	86
3.2.2	Mesures des niveaux de coeur	87
3.2.3	Mesures des niveaux de coeur après irradiation UV	92
3.3	Interprétation : Mise en évidence d'un transformation de phase	96

Introduction

L'irradiation des nano-matériaux avec des particules de hautes énergies (MEB, XPS...) peut induire des défauts[192, 193, 194], mais également conduit à partir d'une certaine énergie, à déplacer des atomes. Ceci provoque d'importants changements structuraux et chimiques[195, 196, 197]. Par exemple, l'irradiation d'électron modifie la plasticité des matériaux en produisant des changements mécaniques[198, 199]. En augmentant l'énergie des électrons incidents sur un réseau atomique, des changements structuraux encore plus fascinants peuvent être obtenus. Ainsi des nano-platelets, dont les extrémités sont recouvertes de métal, ont été modifiés en structure de type coeur-coquille[200, 201]. Les nanomatériaux irradiés offre un champ d'étude nouveau et original pour comprendre la formation de défauts, de transformation chimique, de ségrégation de phase ou de décomposition spinodal en vu de la fabrication de nano-structures de plus en plus complexes. Des effets similaires existent avec des flux intenses de photons. Mais ils se limitent généralement à la surface des nano-matériaux[202, 203, 204]. Les techniques de spectroscopie permettent de suivre l'évolution chimique qui s'opère sur les nanoparticules lors d'une réaction[205]. Ces techniques donnent des détails importants sur la cinétique lorsque les nanomatériaux subissent des effets de radiation et sont analysés en temps réel.

Jusqu'à présent, l'excitation de nano-cristaux (NCs) coeur/coquille n'a pas révélé de changements de structures induits par un faisceau de photons[206, 207, 208].

Dans chaque cas, la coquille a été synthétisée de telle manière à ce qu'elle cristallise dans une structure identique à celle du coeur. Des questions se posent lorsque la structure cristalline n'est pas identique entre le coeur et la coquille bien que les constantes de maille soient identiques. Un tel système peut être par exemple l'hétérostructure de PbTe/CdTe où un chauffage léger d'un puit quantique de PbTe dans une matrice de CdTe donne naissance à des boîtes quantiques de PbTe[209]. Les nano-cristaux de PbSe/CdSe ont des propriétés cristallographiques identiques et des études récentes ont montré les avantages des NCs de PbSe/CdSe pour améliorer les propriétés optiques des nano-cristaux de coeur PbSe[210, 211]. Nous avons étudié des nano-cristaux simples de PbSe et des nano-cristaux coeur/coquille PbSe/CdSe, que nous avons comparés à leur analogue en volume (bulk). Tous ces échantillons ont été soumis à des mesures XPS sous synchrotron, pour sonder les niveaux de coeurs et connaître les liaisons chimiques des atomes présents à la surface. Des mesures UPS (Ultra-violet Photoemission Spectroscopy) par rayonnement synchrotron ont également été réalisés pour détecter les états de bande de valence et ainsi tenter de remonter à la discontinuité de bande dans ces hétérostructures. Pour ce travail, seules la décomposition spectrale et l'analyse ont été effectuées, toutes les mesures ont été réalisées par Justin Habinshuti durant ses travaux de thèse[212].

3.1 Détails expérimentaux

Des nano-cristaux de PbSe ont été formés par synthèse chimique, à partir des recettes couramment utilisées dans la littérature.[212, 213]. Ensuite, la formation de la coquille de CdSe s'est faite par échange cationique entre le plomb et le cadmium où des précurseurs chimiques à base d'oléate de Cadmium ont été ajoutés dans du toluène chauffé à 100°C[214]. Dans cette réaction, les atomes de Cd remplacent les atomes de Pb sur la partie externe. Ainsi le coeur du nano-cristal diminue pour laisser place à une coquille de CdSe. La taille des nano-cristaux a été étudiée par Microscope Electronique à Transmission. Nous avons au total 6 types de NCs, avec une taille du coeur variant de 2.7 nm à 6.3 nm et une taille de la coquille de 0.6 nm à 2.0 nm.

Pour effectuer des mesures en UPS avec suffisamment de sensibilité, les nano-cristaux sont déposés en mono-couche par la technique de Langmuir-Blodgett sur des substrats de silicium (111) dont la surface est recouverte d'or. Le substrat est trempé deux à trois fois dans le film Langmuir créé à la surface de la solution de CHCl_3 [215]. Nous obtenons alors des couches compactes de nano-cristaux superposés sur deux à trois mono-couches qui s'étendent sur plusieurs millimètres carrés. Ainsi une telle épaisseur est suffisante pour recouvrir de manière compacte toute la surface et ainsi annuler ou diminuer au maximum la contribution de la surface d'or dans les spectres UPS.

La figure 3.1 présente une image MEB large échelle des hétéro-nano-cristaux (HNCs) sur une surface de silicium(111) recouverte d'or. L'encart quant à lui est une image STM de ces mêmes nano-cristaux. L'oxydation modifie le comporte-

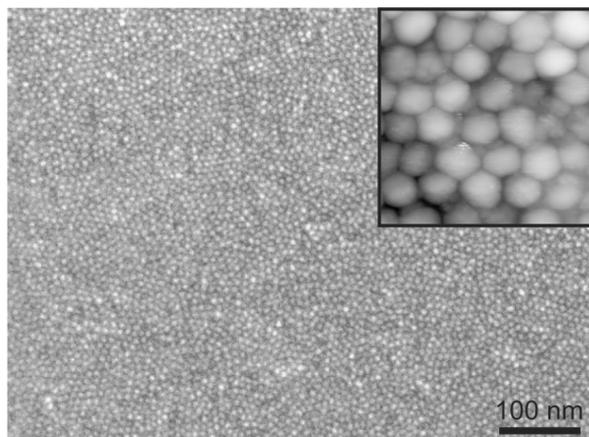


FIGURE 3.1 – Image MEB grande échelle présentant les nano-cristaux de PbSe/CdSe transférés par la technique Langmuir-Blodgett sur une surface de Si(111) terminée par de l'or. L'encart montre une image STM haute résolution d'une mono-couche de NC. L'image a été acquise à une tension de $+2.0 V$ et un courant de $10 pA$.

ment électronique des nano-cristaux, et détériore leur rendement quantique[216]. C'est notamment le cas pour les nano-cristaux de PbSe qui sont très sensibles à l'oxydation. Ainsi les échantillons sont gardés le plus longtemps possible dans des containers sous vide entre deux expériences.

Les mesures XPS et UPS ont été réalisées sur deux lignes de rayonnement synchrotrons différentes : la ligne Antares de Soleil sur le plateau de Saclay à Cergy-Pontoise et la ligne APE à Elettra en Italie. L'énergie de la radiation synchrotron utilisée est comprise entre $30 eV$ et $600 eV$. Les analyseurs sont un R4000 de chez Scienta et un SES2002 sur une plage de température d'échantillon comprise entre $75 K$ et $110 K$. Pour observer la bande de valence et les niveaux de coeur, nous avons utilisé une énergie de passage de $5 eV$ avec un ou plusieurs balayage pour observer le changement sous irradiation. Pour calibrer l'analyseur pour les mesures de Spectroscopie de Photoémission, il faut déterminer une énergie de référence. Cette énergie de référence a été choisie par rapport à la surface d'or. L'or est un métal dont on connaît précisément la position du niveau de Fermi.

Les mesures XPS renvoient le spectre des niveaux de coeurs et renseignent sur les liaisons chimiques entre atomes. Ces mesures se présentent sous la forme d'une courbe qui peut être décomposée en fonctions qui correspondent à la convolution de Lorentziennes et de Gaussiennes après avoir soustrait le bruit de fond des mesures. Pour être le plus rigoureux possible, le nombre de fonctions est minimal lors des analyses et nous avons pris des fonctions de référence à partir des mesures réalisées avec des matériaux CdSe et PbSe bulk. Ces fonctions références ont été gardées constantes lors des analyses. Ces matériaux bulk ont été déposés par épitaxie par

voie chimique sur un substrat de GaAs pour le PbSe[217] et par MBE sur des surtrats de ZnTe et InAs pour le CdSe[218].

Le maximum de sensibilité en surface pour les mesures UPS est obtenue lorsque les photons ont une énergie de l'ordre de 90-95eV. Leur libre parcours moyen est le plus court à cette énergie, environ 1 nm. De plus, cette énergie correspond à l'énergie de liaison des niveaux de coeur des trois éléments de l'étude, à savoir Pb 5*d*, Se 3*d* et Cd 4*d*.

Pour se rendre compte de la transformation structurale, nous avons également étudié des échantillons par Microscopie Electronique à Transmission dans un FEI TECH-NAI G2 20 fonctionnant à 200 kV et équipé d'un support chauffant. Les HNCs ont été déposés sur une grille TEM de SiN par drop casting formant une à deux mono-couches. Comme les HNCs sont sensibles à ces énergies, les images TEM ont dû être acquises très rapidement. L'observation des HNCs ne s'est faite cependant qu'après stabilisation de la température dans la chambre d'observation.

3.2 Résultats

3.2.1 Mesures du maximum de la bande de valence

La bande de valence présente des énergies de liaison très faibles, le processus de photoémission est alors très efficace. Les mesures UPS pour déterminer le maximum de la bande de valence (VBM) sont montrées sur la figure 3.2. Le haut de la bande de valence est déterminé par une extrapolation linéaire entre la pente formée par la courbe de mesure et le bas du spectre d'intensité nulle.

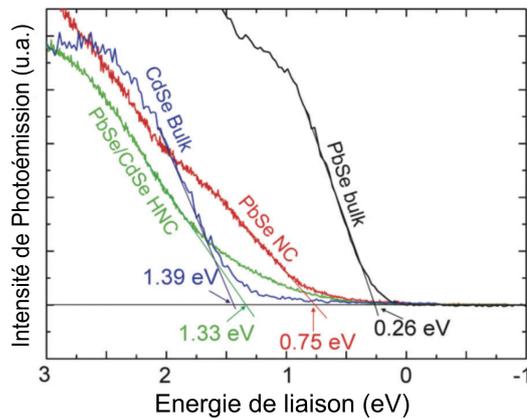


FIGURE 3.2 – Mesures UPS du haut de la bande de valence pour les matériaux PbSe et CdSe bulk, des NCs de PbSe simples (diamètre 9.3 nm) et des HNCs de PbSe/CdSe (Taille du coeur 5.3 nm et épaisseur de la coquille 2.0 nm).

Pour le matériau massif, nous avons un VBM de 0.26 eV pour PbSe et 1.39 eV pour CdSe en dessous du niveau de Fermi E_F (Energie de liaison nulle). Ces

énergies sont bien inférieurs aux valeurs de bande interdite attendue à température ambiante (0.28 eV pour le PbSe [219] et 1.73 eV pour le CdSe[220]). Ils sont en accord avec des mesures de photoémission présentes dans la littérature[221, 222]. Les deux matériaux sont de type *n* puisque le niveau de Fermi est plus proche de la bande de conduction. Les mesures indiquent une large discontinuité de bande puisque la différence de VBM est de 1.13 eV qui est une valeur plus élevée que celle trouvée dans la littérature[223]. Ce résultat est en adéquation avec l'alignement des bandes de types II dans les nano-cristaux de PbSe/CdSe[224]. En ce qui concerne les NCs (ici à 9.3 nm de diamètre), le haut de la bande de valence se décale par rapport aux mesures bulk et se trouve à 0.75 eV sous E_F à température ambiante, tandis qu'à une température de 75 K, il remonte à 0.52 eV. Cette variation de VBM par rapport à la position du niveau de Fermi est en accord avec la diminution de la bande interdite lors d'une descente en température[225]. En comparant cette dernière valeur à la bande interdite théorique de 0.47 eV pour une température de 0 K, le décalage observé de VBM pour les nano-cristaux de PbSe est attribué au confinement quantique[226].

Pour les HNCs, la coquille de CdSe remplace une partie du coeur de PbSe. Ainsi la coeur ne mesure plus 9.3 nm, mais 5.3 nm avec une coquille d'épaisseur 2 nm. Lorsque nous prenons la courbe correspondant au nano-cristaux coeur/coquille, nous nous apercevons que le VBM est à 1.33 eV, décalage qui pourrait provenir d'un plus fort confinement quantique. Cependant cette explication est remise en cause par l'épaisseur de la coquille qui est environ de 2 nm et qui est plus épaisse que le libre parcours moyen des photons. Elle devrait donc écranter le signal venant du coeur. De plus à 0 K, la bande interdite d'un NC de PbSe de 5.3 nm de diamètre est de 0.75 eV, ce qui est bien en de ça de la valeur mesurée à température ambiante (1.33 eV). En conclusion ce décalage s'accorde bien avec l'existence d'un matériau à plus grand gap que le PbSe et confirme la présence de la coquille de CdSe (ou de $Pb_{1-x}Cd_xSe$) et ne permet pas de remonter à la discontinuité de bande de valence.

3.2.2 Mesures des niveaux de coeur

L'un des avantages de la spectroscopie XPS réside dans la détermination des liaisons chimiques entre atomes en analysant les spectres provenant des niveaux de coeur des éléments. Pour connaître la composition chimique de la coquille, nous analysons les niveaux de coeur des quatre types de matériaux en commençant par les mesures des niveaux de coeur des matériaux massifs PbSe et CdSe qui serviront de référence.

Sur les figures 3.3, 3.4 et 3.5, nous pouvons décomposer les spectres de niveaux de coeurs associés aux éléments Pb, Se et Cd sous la forme d'un doublet qui rend compte du couplage spin-orbite des éléments. Ce double pic peut être décrit par une Gaussienne et une Lorentzienne, dont les positions et les largeurs sont reportées dans la table 3.1. Les valeurs de décomposition sont en accord avec les études menées sur des matériaux de chalcogénure de plomb [227, 228]. De plus nous n'arrivons pas à distinguer pour le plomb de différences entre la surface et le bulk. De même pour

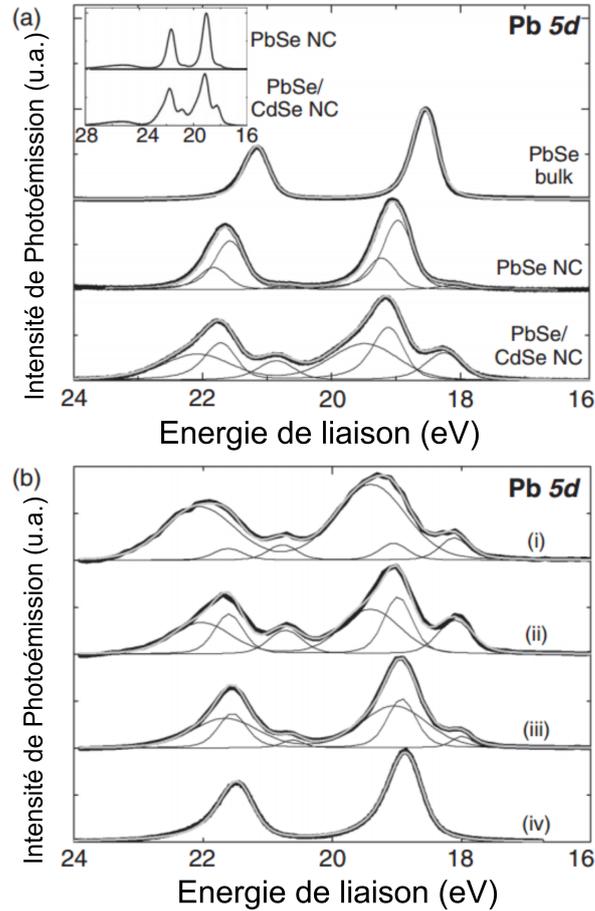


FIGURE 3.3 – (a) Mesure XPS haute résolution des niveaux de coeur Pb 5d du PbSe bulk, des NCs de PbSe (diamètre 9.3 nm) et des NCs de PbSe/CdSe (coeur 5.3 nm et coquille 2.0 nm). Les traits plus fins correspondent à la décomposition spectrale du signal dont les paramètres sont reportés dans la table 3.1. L'énergie des photons est fixée à 95 eV. L'encart correspond aux mêmes niveaux de coeur du Pb 5d des NCs de PbSe et des NCs de PbSe/CdSe, sur une échelle plus large pour se rendre compte de la présence du pic lié au niveau O 2s à 25 eV. (b) Évolution du spectre du Pb 5d durant la préparation de la surface du matériau PbSe bulk. Le spectre (i) correspond à la surface après un bombardement léger de la surface à l'Argon. Les spectres (ii) et (iii) montre l'évolution du spectre en fonction du nombre de cycle de préparation et le spectre (iv) a été mesuré après trois cycles de bombardement et chauffage. Tous les spectres ont été mesurés à température ambiante.

Matériaux	Pic	Énergie de liaison (eV)	Séparation spin-orbit (eV)	Largeur à mi-hauteur Gaussienne (eV)	Largeur à mi-hauteur Lorentzienne (eV)
PbSe bulk	Pb_1	18.55	2.61	0.31	0.20
	Se_1	53.04	0.84	0.45	0.20
NC de PbSe	Pb_1	18.96	2.60	0.40	0.20
	Pb_2	18.14	2.60	0.47	0.20
	Pb_3	19.21	2.60	0.36	0.20
	Se_1	53.61	0.84	0.52	0.20
PbSe/CdSe Coeur/coquille	Cd_1	11.29	0.68	0.54	0.30
	Cd_2	10.74	0.68	0.46	0.30
	Cd_3	11.74	0.68	0.47	0.30
	Pb_1	19.05	2.60	0.40	0.20
	Pb_2	18.20	2.60	0.50	0.20
	Pb_3	19.41	2.60	1.08	0.20
	Se_1	53.67	0.86	0.45	0.20
	Se_2	54.30	0.86	0.60	0.54
CdSe bulk	Pb_1	11.07	0.66	0.55	0.39
	Pb_2	54.06	0.85	0.64	0.55

TABLE 3.1 – Paramètres utilisés pour la décompositions spectres des mesures présentées sur les figures 3.3(a), 3.4 et 3.5

le Se, les largeurs, le couplage spin-orbite et le ratio d'intensité entre le double pic restent similaires aux valeurs dans la littérature et montre l'inexistence d'une composante de surface[229, 230, 231, 232].

Pour l'analyse du CdSe bulk, les spectres du Cd se décomposent avec un seul doublet, dont les paramètres sont similaires à la bibliographie. La Lorentzienne apparaît plus large (0.39 contre 0.30)[233, 234, 235]. Nous pouvons noter un décalage de 1.02 eV pour l'énergie de liaison pour la composante Se entre PbSe et CdSe ainsi qu'un élargissement plus marqué des pics.

La préparation d'un échantillon propre de PbSe bulk montre une évolution des pics. Celle-ci peut servir à mieux comprendre les liaisons chimiques dans les nanocristaux coeur/coquille. La figure 3.3(b) montre le passage d'un état oxydé (i) à un échantillon propre (iv). La préparation s'est faite par bombardements successifs et recuits. Le premier spectre est composé d'un doublet important accompagné de deux épaulements à plus basse énergie. Au fur et à mesure des bombardements et du chauffage de l'échantillon, ces deux épaulements deviennent plus importants avant de disparaître et de laisser place au doublet principal.

Le pic principal très élargi (i) du cristal de PbSe non préparé est celui du Pb oxydé [236, 237]. Après un bombardement et un recuit, ce pic devient beaucoup plus fin révélant le couplage $5d_{5/2}$ et $5d_{3/2}$ du bulk. Les deux autres pics à plus basse

énergie et d'intensité plus faible sont attribués aux adatoms de Pb provenant de la pulvérisation des ions de Sélénium[238]. Un chauffage permet à ces atomes en surface de réintégrer la maille principale et fait disparaître les deux épaulements quand la surface est propre, comme cela est visible sur le spectre (iv).

A partir de la décomposition spectrale réalisée pour les matériaux bulk, il est intéressant d'analyser les niveaux de coeur des nano-cristaux de PbSe de diamètre 9.3nm . La figure 3.3a) et la figure 3.4 montrent la décomposition du Pb 5*d* et Se 3*d*. Le premier constat vient de la position du pic principal par rapport au spectre obtenu pour le bulk : le pic est décalé. Ce décalage vers les plus hautes énergies pour les deux éléments peut avoir pour origine un changement d'affinité électronique du semi-conducteur. En outre là où il faut un seul doublet pour décomposer le spectre du Se, le Pb ne peut être décomposé qu'avec trois doublets. Cette décomposition rend compte de la chimie de surface des NCs de PbSe qui est terminée par l'oléate[239, 240, 241]. En effet, nous savons que les NCs sont des entités non-stoechiométriques dont la surface est composée principalement de plomb. Nous attribuons le pic principal comme étant une contribution du volume alors que les épaulements proviennent des atomes en surface. De même pour Se, la présence d'un simple doublet suggère qu'un seul type d'atomes contribue au signal. Cela implique qu'il n'existe pas d'éléments Se surfaciques possédant un environnement chimique différent de ceux en volume.

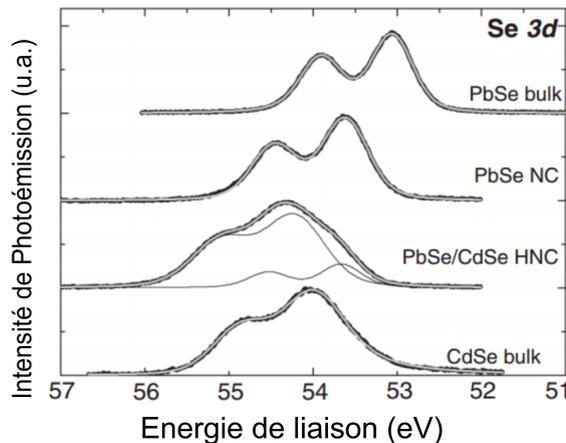


FIGURE 3.4 – Mesure XPS haute résolution des niveaux de coeur Se 3*d* pour les matériaux PbSe et CdSe bulk, ainsi que pour des NCs de PbSe (diamètre 9.3 nm) et des NCs (coeur 5.3 nm et coquille 2.0 nm). Les paramètres de la décomposition spectrale sont reportés dans la table 3.1. L'énergie des photons est fixé à 95 eV , seule la mesure du CdSe bulk a été effectuée à une énergie de 90 eV . Tous les spectres ont été mesurés à température ambiante.

Durant la synthèse, les ligands d'oléate se lient à la surface riche en plomb grâce

aux atomes d'oxygène. De plus les NCs, une fois synthétisés sont généralement exposés à l'air pendant un temps court. L'utilisation de la technique Langmuir-Blodgett conduit aussi à l'oxydation du plomb en surface. Le pic principal de la décomposition du Pb correspond ainsi à l'élément Pb lié à l'Oxygène. Il est décalé vers les plus hautes énergies de liaison en accord avec le pic trouvé avant la préparation du PbSe massif. Ce surplus de ligand à la surface des NCs se désorbent facilement en chauffant l'échantillon entre 100°C et 200°C[242]. Comme nous ne pouvons pas négliger la désorption des ligands en ultra-vide, qui pourrait être renforcée par le chauffage dû au rayonnement synchrotron, un excès d'atomes de Pb doit être présent à la surface des NCs. C'est cet excès, avec un caractère plus métallique qui est présent en troisième composante à basse énergie et que nous retrouvons également en surface après la préparation du PbSe massif.

Dans l'encart de la figure 3.3, un pic à 25 eV est visible et représente la signature des niveaux de coeur O 2s ce qui confirme la présence des atomes d'Oxygène des ligands mais également de l'oxydation des atomes de Pb à la surface.

Nous allons maintenant nous attarder sur l'analyse des NCs coeur/coquille. Malgré la présence d'une coquille plus épaisse (2 nm) que le libre parcourt moyen des photons à 95 eV (1 nm), le niveau de coeur Pb 5d ressort toujours sur les spectres de photoémission et nous voyons également des changements notables de la forme du spectre des trois éléments par rapport aux mesures des NCs de PbSe. Cette information est surprenante puisque la coquille devrait écranter le signal venant du coeur. L'échange cationique ne se fait probablement pas de manière homogène sur la surface. Il est possible que le coeur puisse être excentré ou que la coquille ne soit seulement que partielle[214, 243, 244].

Pour le Pb, même si trois composantes décrivent relativement correctement les mesures, nous pouvons constater que la composante de surface ou proche de celle-ci est largement plus importante que le signal provenant du matériau massif pour lequel les électrons photo-excités sont atténués.

L'existence de facettes de PbSe à la surface démontre que la décomposition du Se est plus complexe que dans le cas du PbSe ou CdSe bulk. Nous n'avons pas été capable de décomposer le spectre du Se 3d avec une seule composante basée sur les paramètres utilisés pour le CdSe massif. Une autre composante à plus basse énergie existe que nous pouvons assigner aux atomes de Se provenant du coeur de PbSe des NCs. De plus le décalage en énergie entre ces deux doublets est similaire à la différence d'énergie entre les spectres obtenus pour PbSe et CdSe massif. Ainsi ce nouveau doublet pour l'analyse du Se 3d montre bien que la coquille peut être partielle laissant les photo-électrons atteindre le coeur de PbSe.

En ce qui concerne l'élément Cd 4d, nous avons pris les paramètres de l'analyse du CdSe bulk pour le doublet principal auquel nous avons ajouté deux épaulements. Nous retirons des hypothèses l'oxydation du Cd, puisque dans le NC de CdSe, le Se s'oxyde en premier et nous n'avons pas détecté de pic supplémentaire lors de l'analyse du Se[245, 246]. En revanche, l'existence des ligands organiques qui s'attache à la surface des NCs au travers d'un atome d'oxygène peut expliquer la présence d'un doublet de plus haute énergie[246, 247]. Les liaisons de Cd peuvent aussi être non-

saturées, laissant place à un Cadmium plus métallique qui met en avant le troisième doublet, à l'instar de l'excès de Pb que nous avons décrit précédemment.

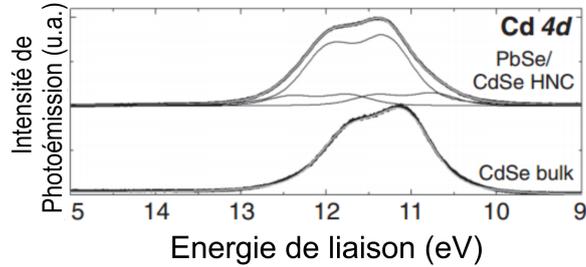


FIGURE 3.5 – Mesure XPS haute résolution des niveaux de coeur du Cd 4d du CdSe bulk, ainsi que des HNCs (coeur 5.3 nm et coquille 2.0 nm). Les paramètres utilisés pour la décomposition spectrale sont reportés dans la 3.1. L'énergie des photons est fixé à 90 eV. Tous les spectres ont été mesurés à température ambiante.

Même si il est possible que les pics supplémentaires puissent provenir d'un alliage entre le Pb et le Cd, cette hypothèse n'est pas valable[241]. En effet, le désaccord de maille entre les semi-conducteurs de type NaCl (rocksalt) IV-VI et zinc-blende II-VI rendent l'alliage impossible[248]. De plus les mesures sur les matériaux bulk $Pb_{1-x}Cd_xTe$ par XPS ne présentent pas cet épaulement à faible énergie[249, 250]. Ajoutant à cela, l'échange cationique s'effectue couche par couche, limitant le mélange des éléments Cd et Pb[251, 252].

Le doublet de basse énergie pour le Pb 5d est dû à l'excès de Pb à la surface, laissant penser qu'il existe un excès sur les facettes de PbSe, mais également sur la surface de la coquille. Cette hypothèse est confirmée par les mesures des niveaux de coeur du Pb 5d sur des NCs avec coquille complète et présentant ce doublet[241].

Pour confirmer ces observations et ces hypothèses, nous avons mesuré d'autres échantillons de NCs coeur/coquille possédant des tailles différentes. Nous avons également analysé les trois composantes Pb 5d, Se 3d, et Cd 4d. La figure 3.6 présentent les mesures du Pb 5d obtenues pour quatre NCs différents. Les paramètres sont reportés dans la table 3.2. Dans chaque spectre, le spectre à basse énergie est toujours présent, mais son intensité par rapport aux autres doublets ne semble pas affecté par l'épaisseur de la coquille, ni par le diamètre du coeur.

3.2.3 Mesures des niveaux de coeur après irradiation UV

La figure 3.7 montre des mesures sur une gamme d'énergies étendues avec un échantillon non-chauffé et non-irradié (i). Les HNCs de la courbe (ii) ont été chauffés à 130°C pendant 30 minutes, et l'échantillon de la courbe (iii) a été fortement irradié au rayonnement synchrotron pendant 2h. Les nano-cristaux ont une coquille d'épaisseur 1.1 nm et un coeur de diamètre 4.3 nm. La forme des spectres des niveaux de coeur change de manière remarquable suivant le temps d'exposition des

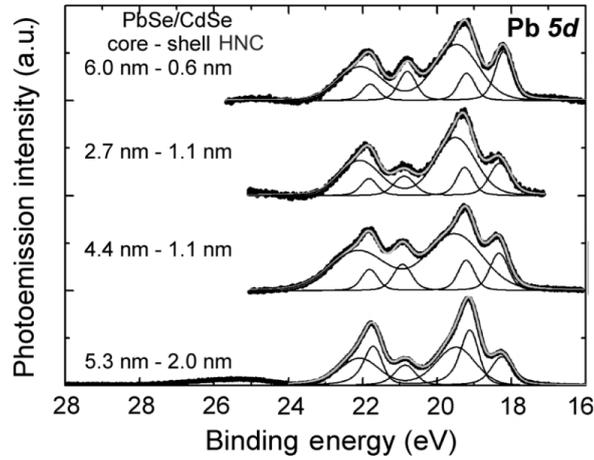


FIGURE 3.6 – Spectres haute résolution des niveaux de coeur du $Pb\ 5d$ de quatre HNCs de taille de coeur et d'épaisseur de coquille différentes. Les traits fins correspondent à la décomposition spectrale dont les paramètres sont reportés dans la table 3.2. Les spectres sont mesurés à 110 K.

Diamètre coeur/coquille	Pic	Energie de liaison (eV)	Séparation spin-orbite (eV)	Largeur à mi-hauteur Gaussienne (eV)	Largeur à mi-hauteur Lorentzienne (eV)
6.0/0.6	Pb_1	19.19	2.59	0.40	0.20
	Pb_2	18.20	2.59	0.43	0.20
	Pb_3	19.46	2.59	1.28	0.20
2.7/1.1	Pb_1	19.25	2.57	0.40	0.20
	Pb_2	18.31	2.57	0.54	0.20
	Pb_3	19.51	2.57	1.16	0.20
4.4/1.1	Pb_1	19.21	2.60	0.40	0.20
	Pb_2	18.32	2.60	0.43	0.20
	Pb_3	19.53	2.60	1.60	0.20
5.3/2.0	Pb_1	19.05	2.60	0.40	0.20
	Pb_2	18.20	2.60	0.50	0.20
	Pb_3	19.41	2.60	1.08	0.20

TABLE 3.2 – Paramètres des décompositions spectrales des analyses des niveaux de coeurs de l'éléments $Pb\ 5d$ des nano-cristaux coeur/coquille représentées sur la figure 3.8

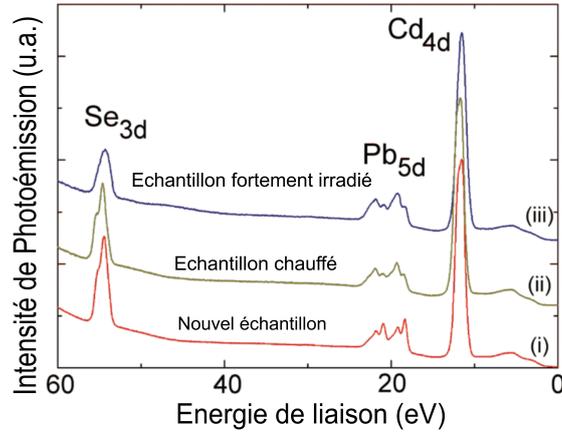


FIGURE 3.7 – Spectres large échelle des HNCs de PbSe/CdSe (coeur 4.4 nm et coquille 1.1 nm) obtenus avec une énergie de photon de 95 eV. Le spectre (i) correspond à un échantillon non traité, le spectre (ii) à un échantillon chauffé à 130°C pendant 30 minutes et le spectre (iii) à un échantillon irradié pendant 2h. Les spectres ont été acquis à 110 K.

échantillons au rayonnement synchrotron.

Pour le Pb, nous pouvons voir clairement l'inversion dans l'intensité des doublets. Le Se s'élargit après irradiation et nous constatons un décalage d'énergie de liaison pour le Cd.

Pour mieux comprendre les transformations qu'apportent l'irradiation, le processus de mesure a été conçu ainsi : les spectres à haute résolution sont rapidement acquis pour les trois composantes, ensuite plusieurs passages plus long d'environ dix minutes sont effectués pour analyser l'élément Pb 5d. Puis nous mesurons finalement les deux autres composantes Se 3d et Cd 4d.

La figure 3.8 montre les résultats obtenus. Au départ l'intensité du doublet de basse énergie pour le Pb est plus importante que le reste. Le Se montre deux doublets, dont le poids de la liaison du Se avec le Cd est majoritaire en raison du caractère superficiel de la coquille. Finalement, le Cd 4d est décrit avec trois composantes comme précédemment.

Sous irradiation, l'intensité du doublet Pb 5d de basse énergie diminue et une inversion du rapport d'intensité est clairement visible avec le doublet de haute énergie. Au terme de cette mesure la forme du Se 3d est moins dessinée et s'élargit, l'épaule est moins visible. De plus la contribution de basse énergie liée au PbSe est un peu plus importante. En ce qui concerne le Cd, le spectre peut être décrit par un seul doublet basé sur les paramètres utilisés pour le CdSe bulk.

Même si la contribution des niveaux de coeur du Pb 5d change de manière significative, il est intéressant de remarquer que la contribution de l'Oxygène, O 2s, ne change pas. La figure 3.9 montre la comparaison entre les mesures faites

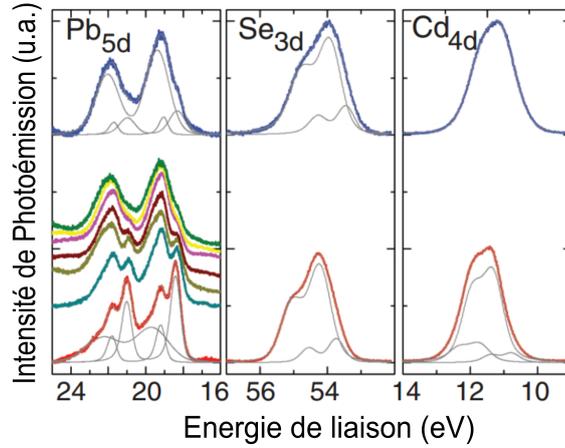


FIGURE 3.8 – Evolution des spectres des niveaux de coeur des trois éléments principaux des HNCs de PbSe/CdSe sous rayonnement d'énergie 95 eV. Les HNCs ont pour taille de coeur de 4.4 nm et de coquille 1.1 nm. Les spectres ont été décalés en intensité pour plus de clareté. Les spectres supérieurs correspondent à un niveau d'irradiation des NCs de plus en plus important. Les paramètres utilisés pour effectuer la décomposition spectrale sont reportés dans la table 3.2.3. Tous les spectres ont été acquis à 110 K.

Temps (min)	Pic	Energie de liaison (eV)	Séparation spin-orbite (eV)	Largeur à mi-hauteur Gaussienne (eV)	Largeur à mi-hauteur Lorentzienne (eV)
0	Cd_1	11.35	0.63	0.54	0.30
	Cd_2	10.77	0.63	0.39	0.30
	Cd_3	11.73	0.63	0.55	0.30
	Pb_1	19.14	2.60	0.42	0.20
	Pb_2	18.35	2.60	0.47	0.20
	Pb_3	19.58	2.60	1.94	0.20
	Se_1	53.73	0.82	0.45	0.20
	Se_2	54.23	0.82	0.64	0.22
120	Cd_1	11.04	0.65	0.76	0.38
	Pb_1	18.98	2.66	0.40	0.20
	Pb_2	18.24	2.66	0.86	0.20
	Pb_3	19.29	2.66	1.33	0.20
	Se_1	53.40	0.85	0.45	0.20
	Se_2	53.88	0.85	0.64	0.22

TABLE 3.3 – Paramètres des décompositions spectrales des analyses des niveaux de coeurs des éléments Cd , Pb et Se des nano-cristaux avant et après irradiation représentées sur la figure 3.8

sur les nano-cristaux de PbSe et les nano-cristaux coeur/coquille non-irradiés (i) et irradiés (ii). Il est facile de voir que l'épaule disparaît, mais le pic caractéristique de l'Oxygène reste présent. Ceci signifie qu'il existe une modification des liaisons chimiques mais que les ligands sont toujours présents.

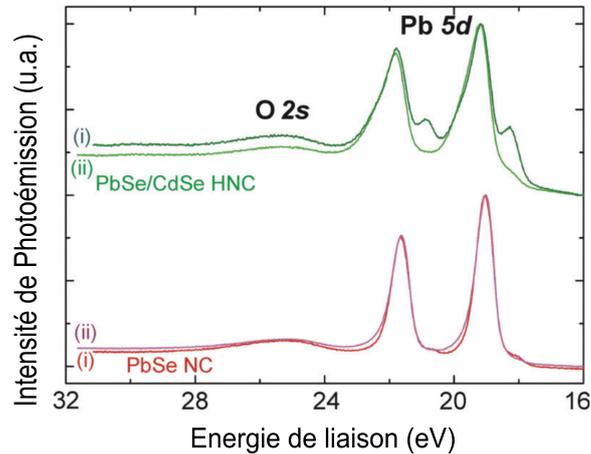


FIGURE 3.9 – Evolution des spectres des niveaux de coeur du Pb 5d et O 2s des HNCs (coeur 5.3 nm et coquille 2.0 nm) et des NCs de PbSe (diamètre 9.3 nm). Les photons ont une énergie de 95 eV. Le spectre (i) et (ii) correspondent respectivement à une irradiation de courte durée et de longue durée.

Après irradiation, nous avons mesuré à nouveau la position de la bande de valence. Nous constatons un léger décalage vers les basses énergies du haut de la bande de valence en fonction de l'irradiation visible dans l'encart présent sur la figure 3.10 où l'épaule du Pb 5d s'affaiblit. Ce décalage peut venir de deux facteurs : (1) la disparition du CdO et de l'excès de Cd et Pb en surface des nano-cristaux et (2) l'apparition de facettes de PbSe à la surface.

3.3 Interprétation : Mise en évidence d'un transformation de phase

La morphologie des films minces de nano-cristaux utilisés pour les expériences synchrotron a été imagée après irradiation par la microscopie électronique à balayage. La figure 3.11 ne montre pas de changement immédiat sur l'image. Chaque NC est résolu individuellement. L'arrangement est toujours de type compact et les nano-cristaux ne sont pas fusionnés[253]. Comme nous avons remarqué que les évolutions au niveau de la mesure XPS des niveaux de coeur sont les mêmes si nous chauffons ou si nous exposons les échantillons au rayonnement synchrotron, nous pensons que les changements spectraux sont liés à une modification interne à chaque NC.

3.3. Interprétation : Mise en évidence d'une transformation de phase 97

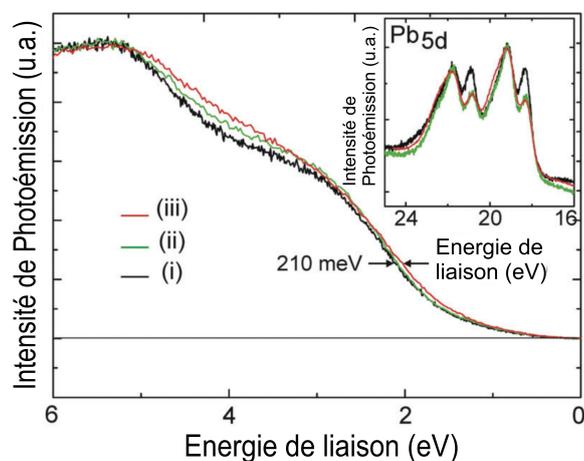


FIGURE 3.10 – Spectre de Photo-émission UV faisant apparaître la bande de valence des HNCs (coeur 4.4 nm et coquille 1.1 nm) sous une illumination d'énergie 95 eV. Les spectres ont été obtenus (i) sur les HNCs non-irradiés, (ii) après un bref chauffage et une irradiation de courte durée, et (iii) après une irradiation de quelques minutes. L'encart montre l'évolution du spectre des niveaux de coeur Pb 5d. Tous les spectres ont été acquis à 110 K.

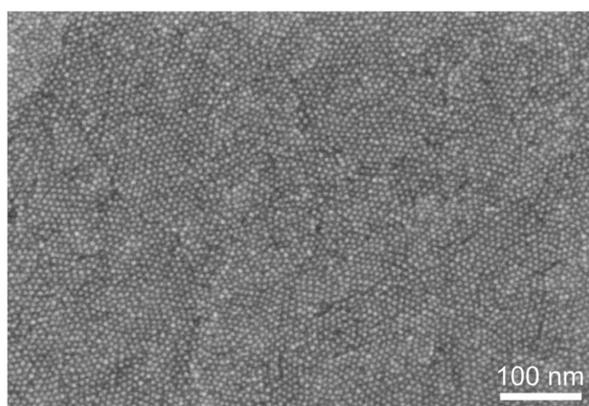


FIGURE 3.11 – Image MEB large échelle des HNCs de PbSe/CdSe (coeur 4.4 nm, coquille 1.1 nm) transférés par la technique de dépôt Langmuir-Blodgett sur une surface de Si(111) recouverte d'un film mince d'or. L'échantillon a été observé après irradiation au rayonnement synchrotron.

La figure 3.12 est une image TEM des nano-cristaux de PbSe/CdSe (5.3 nm de coeur, 2.0 nm de coquille) avant chauffage. Le coeur peut être repéré par un contraste plus sombre. Pour se rendre compte de l'arrangement atomique et de la différence de structure cristallographique entre le coeur et la coquille, nous avons imagé à haute résolution un NC avec une coquille complète, comme illustré dans l'encart en bas de la figure 3.12(a). Les transformations de Fourier des figures 3.12(b) et 3.12(c) permettent de distinguer l'arrangement atomiques des HNCs dont les clichés se superposent avec les simulations des structures "rocksalt" PbSe et zinc-blende CdSe qui se trouvent dans la littérature[214, 241, 243]. Il existe cependant deux types de HNCs, ceux complètement recouverts grâce à la coquille (encart du bas) et ceux partiellement recouverts (encart du haut).

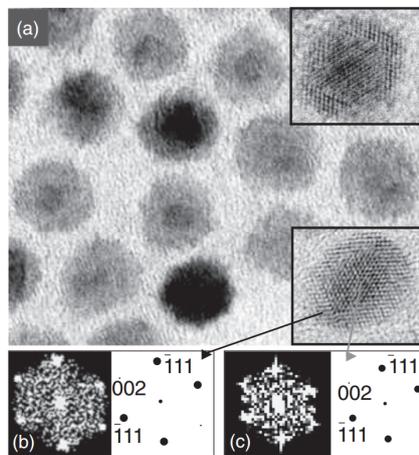


FIGURE 3.12 – (a) Image TEM des HNCs (coeur 5.3 nm et coquille 2.0 nm). Les encarts en haut et en bas montrent des images TEM haute résolution des HNCs avec une coquille partielle et complète respectivement. (b) et (c) représentent les transformations de Fourier du coeur et de la coquille pour l'encart correspondant à la coquille complète ainsi qu'une simulation des clichés de diffraction pour le PbSe (rocksalt) et le CdSe (zinc-blende).

Lorsque les HNCs sont chauffés à 150°C pendant quelques minutes, des changements de structure sont visibles seulement sur les nano-cristaux possédant la plus fine coquille. Ce changement affectent la plupart des nano-cristaux autour de 200°C. Cette évolution est montrée sur la figure 3.13. Les HNCs possèdent toujours deux régions et nous pouvons identifier par le contraste et le volume, la partie la plus sombre au PbSe et la plus claire au CdSe. L'encart de la figure 3.13 est une image TEM haute résolution TEM. Il montre deux hémisphères. Avec le chauffage, le coeur et la coquille se scindent en deux partie, formant une structure Janus, en cohérence avec ce qui a été trouvé par Grodzinska *et. al*[243].

Grâce à ces observations, nous pouvons formuler une interprétation sur l'évolution de la structure sous irradiation. Après chauffage, il y un minimisation de

3.3. Interprétation : Mise en évidence d'une transformation de phase 99

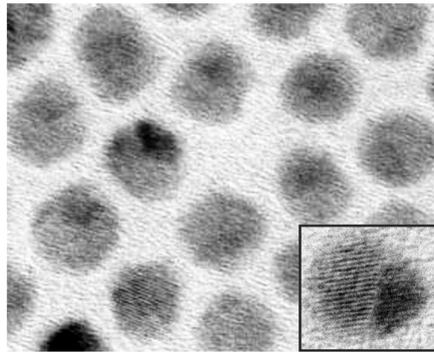


FIGURE 3.13 – Image TEM haute résolution des HNCs de PbSe/CdSe après un chauffage de l'échantillon de 200°C pendant 15 minutes. L'encart montre un zoom sur un HNC de structure Janus.

l'énergie d'interface qui tend à une séparation de phase lorsqu'il existe un désaccord de maille comme cela a été montré avec le PbTe et CdTe[254]. Dans le cas du cœur PbSe dans une coquille de CdSe la minimisation de l'énergie totale s'opère par une séparation et la formation d'interface (111) entre les deux éléments où une couche de Se(111) sépare le Cd et le Pb[252].

Pour des NCs sphériques, la réduction de l'énergie pour obtenir une simple interface (111) réside dans l'expulsion du cœur de la coquille au travers d'un réarrangement atomique. Cette évolution se retrouve dans les spectres des niveaux de cœur Se $3d$ où la contribution du Se liée au Pb devient plus forte. Il est possible de le retrouver également dans le changement d'intensité pour les composantes des spectres du niveau de cœur Pb $5d$. L'augmentation de la contribution de l'élément Pb liée à l'Oxygène implique l'émergence de nouvelles facettes à la surface des NCs cœur/coquille.

Malgré la disparition de l'espèce CdO, les NCs ne fusionnent pas en dessous de 300°C comme le prouve les images TEM. Cela nous indique que les ligands ne désorbent pas totalement sous l'irradiation, ce qui est cohérent avec la présence du niveau de cœur O $2s$. La température due à l'irradiation étant inférieure à 200°C, elle est trop basse pour conduire à la désorption des ligands attachés aux atomes de Pb à la surface des NCs de PbSe[255]. L'excès de Cd à la surface réintègre cependant la maille lors du chauffage, et les ligands diffusent des facettes de CdSe vers les facettes de PbSe. Nous pensons qu'ils s'attachent aux adatoms de Pb. Une autre explication pourrait provenir de la diffusion de l'excès de Pb en surface pour recouvrir le CdSe et ainsi saturer la surface de ligands. A la fin de la transformation, nous retrouvons une structure semi-attachée où les facettes de PbSe sont stabilisées par les ligands. De par les spectres obtenus lors des mesures, il existe néanmoins toujours une partie de Pb à la surface des NCs qui joue un rôle dans la migration d'éléments organiques et inorganiques lors de la transformation de phase. Ces effets observés dans le vide, ne sont cependant pas visibles lors du chauffage de NCs en milieu liquide[243].

Les mesures de photoémission de la bande de valence révèlent que la transformation donne lieu à un changement de la densité d'états dans la bande de valence. Le VBM se décale de 210 meV vers le niveau de Fermi pour la structure Janus. Cependant, de part la taille du coeur de PbSe (4.4 nm) et sa contribution pour le signal mesuré à basse énergie lorsque les NCs sont de type Janus, il est surprenant de mesurer un VBM qui est aussi loin du niveau de Fermi. En effet, même si nous ne pouvons pas exclure un changement dans le piégeage du niveau de Fermi lors de la transformation induit par l'irradiation, la bande interdite d'un NC de PbSe d'une taille de 4.4 nm à 0 K est de 0.85 eV . Ceci indique un plus fort confinement quantique de la bande de valence pour le coeur de PbSe. Cette observation s'accorde avec le décalage vers le bleu pour les spectres d'absorption et d'émission mesurés pour une structure Janus en comparaison d'un NC coeur/coquille[243]. Ce plus fort confinement nous donne une information sur la réduction de la taille du coeur des HNCs, qui favorise l'hypothèse de la migration de l'excès de Pb à la surface du coeur vers les facettes de CdSe pour la saturer en ligands. Une autre hypothèse serait que l'interface entre les deux hémisphères dans la structure Janus modifierait les états électroniques du PbSe au travers d'une hybridation des états électroniques entre le PbSe et le CdSe.

Conclusion

L'analyse des mesures XPS et UPS synchrotron a permis de découvrir une évolution des niveaux de coeurs des nano-cristaux coeur/coquille de PbSe/CdSe sous irradiation. Les NCs se transforment structurellement et passent d'une forme coeur/coquille à une structure semi-attachée de type Janus. Cette transformation rend impossible l'analyse de la discontinuité de bande dans la formation coeur/coquille. La discontinuité ne peut être mesurée qu'à l'interface des deux hémisphères de la structure Janus. Cette transformation structurelle s'accompagne également d'un changement des spectres de niveaux de coeur. Non seulement les atomes dans le volume du nano-cristal se réarrangent entre eux, mais les ligands présents en surface migrent des atomes de Cd vers les atomes le Pb présents en excès en surface des facettes de PbSe. La structure électronique est modifiée par la même occasion et diffère des NCs de PbSe simples.

Du silicène aux films ultraminces de silicium : Croissance et transport

Sommaire

4.1	Introduction	101
4.2	Le silicène, un matériau d'avenir ?	103
4.3	Synthèse et caractérisation structurale de la première couche de silicène	104
4.4	Synthèse et caractérisation structurale de multi-couches de silicium	106
4.5	Caractérisation du transport électrique dans des multi-couches de Si	113
4.5.1	Rappel sur les mesures quatre pointes	113
4.5.2	Mesures de la résistance de multi-couches de silicium	116

4.1 Introduction

Les matériaux à deux dimensions comme le graphène[256, 257] présentent une physique intéressante[258, 259, 260] et des propriétés électroniques originales[261]. Le graphène est un cristal bidimensionnel constitué d'atomes de Carbone formant un plan sous la forme d'une structure en nid d'abeille. Il peut être obtenu en arrachant une feuille unique d'un cristal de Graphite, et aussi à partir d'un fullerène éclaté ou d'un nanotube de Carbone déroulé. Du graphène a été obtenu pour la première fois en 2004 par Novoselov et Geim par clivage micro-mécanique (exfoliation) de Graphite[262]. Ce n'est que très tard qu'il a été synthétisé car les chercheurs ne pensaient pas que le graphène pouvait exister de manière naturelle. Les propriétés de ce matériau peuvent révolutionner l'industrie de la micro-électronique, et ont des applications dans le stockage de l'énergie, ou dans les couches de protection transparente[263, 264, 265, 266]. La première propriété fascinante est sa structure électronique. En effet le graphène présente une dispersion linéaire de sa structure électronique autour d'un point de Dirac comme le montre la figure 4.1.

Cette dispersion va permettre de moduler la concentration de porteurs libres au sein de la feuille de graphène et contrôlant ainsi une conduction d'électrons ou

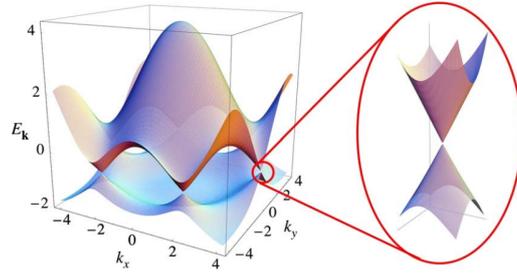


FIGURE 4.1 – Dispersion électronique pour une structure en nid d'abeille du graphène. A droite, zoom sur la dispersion linéaire autour d'un point de Dirac.[264]

de trous. La figure 4.2 montre une caractéristique typique de la conductivité du graphène à basse température. A tension négative, la conduction s'opère grâce au transport de trous et, à tension positive, par les électrons. Elle reflète la dispersion linéaire de la structure de bande et passe par un minimum à tension nulle qui traduit la position du point de Dirac. De part cette conductivité, il est possible de remonter à la mobilité des électrons et des trous dans le graphène qui dépasse les meilleurs mobilités jusqu'à présent mesurées dans les semi-conducteurs et les métaux.

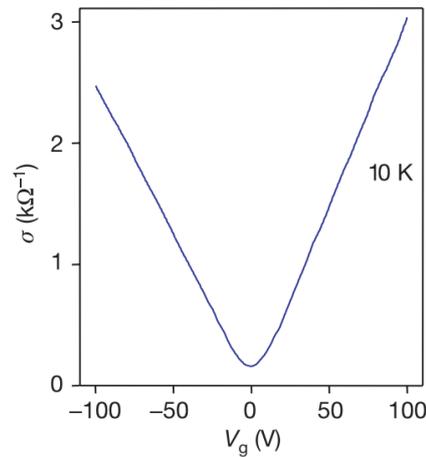


FIGURE 4.2 – Conductivité en fonction de la tension de grille. A tension négative, la conduction est assurée par les trous. A tension positive, la conduction se fait grâce aux électrons.[258].

Novoselov *et al.* ont mesuré pour la première fois une mobilité dans le graphène de $\mu = 15000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour les trous et les électrons à des températures de 10K et 100K. Ces mêmes chercheurs ont réussi en 2008 à obtenir une mobilité record de $200\,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ sur une feuille unique de graphène[267]. Cette forte valeur de la mobilité est néanmoins à nuancer dans les applications de type transistors où la

mobilités est de l'ordre de $20\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [268, 269, 270, 271, 272]. Cette différence peut être attribuée à l'interaction du graphène avec le substrat.

L'une des questions soulevée par l'existence du graphène est la possibilité de synthétiser la même structure bidimensionnelle avec d'autres éléments de la colonne IV, comme le silicium par exemple.

4.2 Le silicène, un matériau d'avenir ?

Le silicène est l'analogue du graphène avec des atomes de silicium. Ce nouveau matériau bi-dimensionnel arbore une structure hexagonale similaire au graphène. Il a été montré qu'une structure stable nécessite une inclinaison de certains atomes du plan. Il est à noter qu'avant la découverte du silicène, des mesures de photoémission sur de nano-rubans de silicène ont mis en évidence des propriétés électroniques de type graphène[25, 26, 27].

La structure théorique du silicène est montrée sur la figure 4.3. Les simulations donnent un minimum d'énergie pour une structure inclinée, avec une distance entre atomes de silicium de $d = 2.28\text{ \AA}$ [273, 274, 275]. Comparé au graphène, la distance inter-atomique entre les atomes de silicium est supérieure. Aussi le chevauchement des orbitales p_z diminuent.

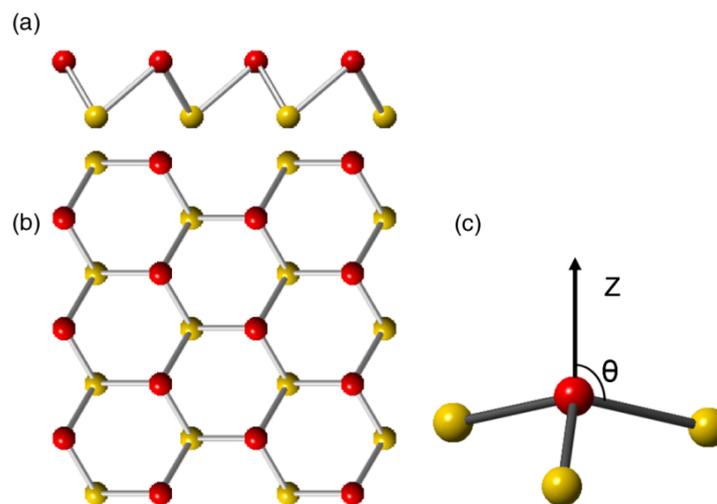


FIGURE 4.3 – Structure inclinée du silicène. (a) et (b) Vue de côté et vue du dessus de la structure. (c) L'inclinaison peut être définie par deux variables liées, la hauteur z de l'atome rouge comparé aux autres atomes et l'angle d'inclinaison θ de la structure [273].

Sur la figure 4.3(c), l'inclinaison est liée à un angle couplé à la hauteur d'un atome de silicium par rapport aux trois autres, et ainsi il est possible de définir différents types de structures. A 90° , la structure est de type graphène et devient

de type silicène dès l'augmentation de l'angle (de la hauteur z). Cette évolution de la structure induit l'ouverture d'une bande interdite dans la structure du bande du silicène au point K comme le montrent les simulations de la figure 4.4. La structure de bande est légèrement différente de celle du graphène hormis la dispersion linéaire qui est présente près du niveau de Fermi[274, 276].

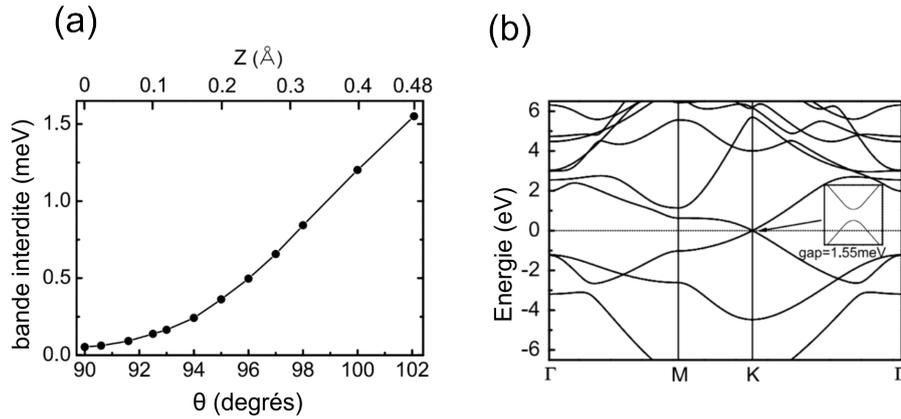


FIGURE 4.4 – (a) Évolution de l'ouverture du gap en fonction de la hauteur z et de l'inclinaison θ . (b) Exemple de l'ouverture d'une bande interdite de 1.55meV pour une inclinaison maximale de $\theta = 102^\circ$. [273].

Le plus grand défi à l'heure actuelle est la préparation de feuillets de silicène. En effet, le premier dépôt de silicène reporté dans la littérature hormis les travaux sur les nano-rubans ont montré une structure en nid d'abeille, lorsque du silicium est déposé sur un substrat d'Ag(111). Cette structure étant commensurable au réseau d'atomes d'argent, sa maille est plus petite de 17% par rapport à la taille de la maille élémentaire théorique de silicène[25].

4.3 Synthèse et caractérisation structurale de la première couche de silicène

Les différents dépôts décrits dans la littérature ont été réalisés sous ultra-vide sur des substrats Ag(111) afin d'éviter toute contamination lors du feuillet.

Avant le dépôt de silicium, la surface Ag(111) doit être propre et bien ordonnée. Généralement un bombardement ionique à l'argon avec des paramètres de tension d'accélération de 1.5 kV et de pression de 5×10^{-5} mbar, suivi par un chauffage à environ 530°C pendant 30 minutes sont utilisés.

La synthèse des feuillets de silicium se fait par évaporation d'un substrat de silicium en incidence normale par rapport au substrat d'argent. Ce dernier est maintenu à une température de 210°C-220°C pendant toute la durée de l'évaporation[21]. La couverture du silicium sur le substrat d'argent peut être analysée par spectroscopie Auger. Cette technique sonde les éléments chimiques présents en surface d'un

échantillon. La figure 4.5(a) et (b) montre respectivement deux spectres pris avant et après dépôt. Sont visibles le double pic de l'Ag à 348 eV et 353 eV et le pic du silicium à 88 eV. Le pic à basse énergie représente les électrons secondaires de basses énergies émis par l'échantillon et n'est pas représentatif d'un élément chimique.

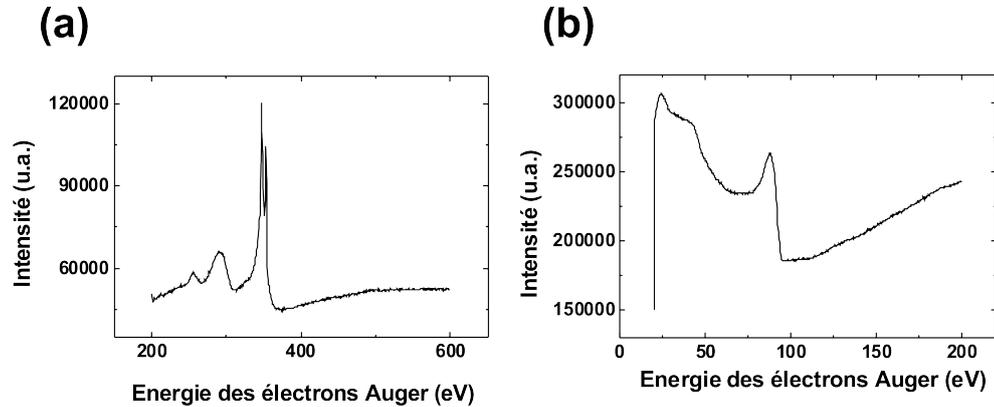


FIGURE 4.5 – Mesures Auger (a) de l'argent avant dépôt. Le double pic à 348 eV et 353 eV est caractéristique de l'argent. (b) Le pic à 88 eV est celui du silicium.

L'une des premières preuves de l'existence du silicène a été mise en avant par P. Vogt *et al.* (figure 4.6(a)). Cette première couche est appelée (4x4) pour sa reconstruction vis-à-vis de la taille de la maille élémentaire de l'Ag(111). La périodicité de l'Ag est de 0.29 nm alors qu'elle est de 1.14 nm pour la structure observée figure 4.6(b) et (c), soit quatre fois plus grande.

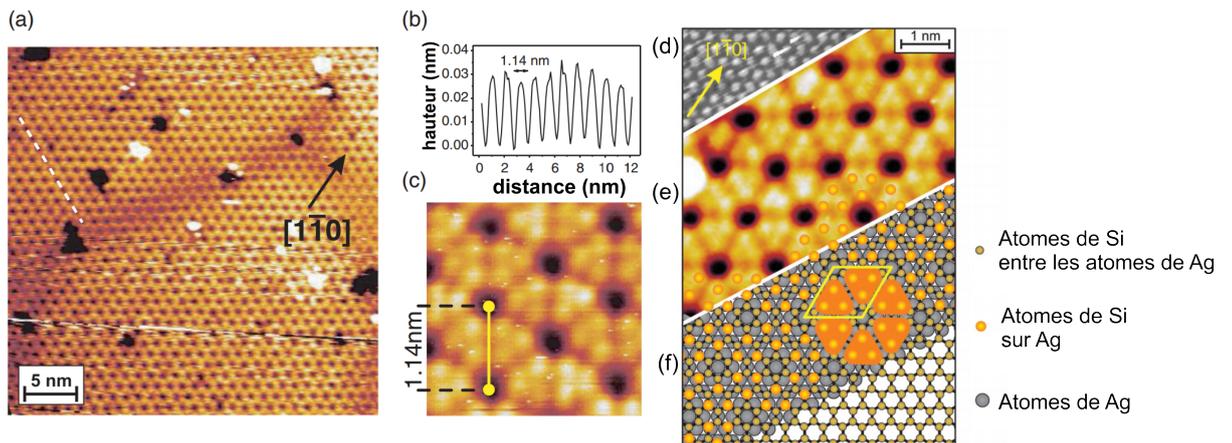


FIGURE 4.6 – (a) Image STM de la structure (4x4) de silicène déposé sur l'Ag(111). Les paramètres sont $V = -1.3 V$ et $I_t = 0.35 nA$. (b) Profil correspondant aux pointillés de l'image STM (a). (c) Image haute résolution de 3 nm par 3 nm de la structure (4x4) de silicène.[21].

Pour bien comprendre l'image STM de la figure 4.6(c), il est intéressant d'étudier la cristallographie de surface. Les images 4.6(d),(e) et (f) montrent respectivement une image STM de la surface d'argent, une image STM des états occupés de la première couche de silicène et un modèle théorique de cette couche. L'image STM peut s'expliquer en plaçant des atomes de Silicium avec une structure en nid d'abeille à 2D sur des atomes d'argent (en gris) de telle manière que la maille élémentaire (3x3) du silicène coïncide avec la structure (4x4) d'Ag(111). Dans cette configuration les atomes de silicium sont soit positionnés entre les atomes d'argent (en orange foncé) ou au dessus des atomes d'argent (en orange clair). Sur l'image STM, seuls les atomes de silicium placés au dessus des atomes d'argent sont visibles et forment une maille comprenant deux arrangements triangulaires présentée sur la figure 4.6(f).

La synthèse du silicène sur un substrat d'argent rend difficile la connaissance des propriétés physiques de la première couche car il la faut découpler du substrat ou transférer la couche sur un matériau isolant mais cette technique n'est à l'heure actuelle pas maîtrisée. Ainsi pour les mesures de transport par exemple, le courant ne passe pas par le feuillet de silicène mais par l'argent qui est moins résistif. Les premières mesures de propriétés électriques ont été réalisées pour un dépôt supérieur qui correspond à une multi-couche de plans Si. Il est donc important de s'attarder sur la synthèse et la caractérisation structurale de ce matériau.

4.4 Synthèse et caractérisation structurale de multi-couches de silicium

La synthèse se fait de manière similaire à celle d'un dépôt de feuillet unique en augmentant simplement la durée d'exposition de la source silicium en face du substrat d'argent.

A chaque dépôt, les plans nouvellement créés sont caractérisés par Diffraction d'Electron Lents (Low Energy Electron Diffraction (LEED)). Les images STM quant à elles sont prises en mode courant constant avec un système Omicron VT-STM ou avec le Nanoprobe d'Omicron[277]. La tension est appliquée à l'échantillon et la pointe est à la masse. Le scanner piézoélectrique de la pointe est calibré en z grâce à une marche atomique du substrat Ag(111).

La figure 4.8(a) montre une image STM de la structure (4x4) formée sur l'Ag(111) pour un taux de couverture de moins d'une mono-couche déposée à une température de 220°C, alors qu'une augmentation de la température du substrat d'argent provoque la croissance d'autres phases[21, 278, 279] comme les phases 7x7 et $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ représentées sur l'image STM 4.7.

Cette synthèse se produit lorsque la température du substrat d'argent n'est pas stable dans le temps. Plus la fenêtre de température autour de 220°C est réduite, plus la phase dominante lors de la croissance est la (4x4), ce que confirme le cliché de diffraction LEED à gauche sur la figure 4.8(b). L'analyse de la surface par les clichés de diffraction nous montre deux taches, le cercle rouge correspond à la tache caractéristique de l'argent, le cercle jaune à celle de la phase (4x4) du silicène sur

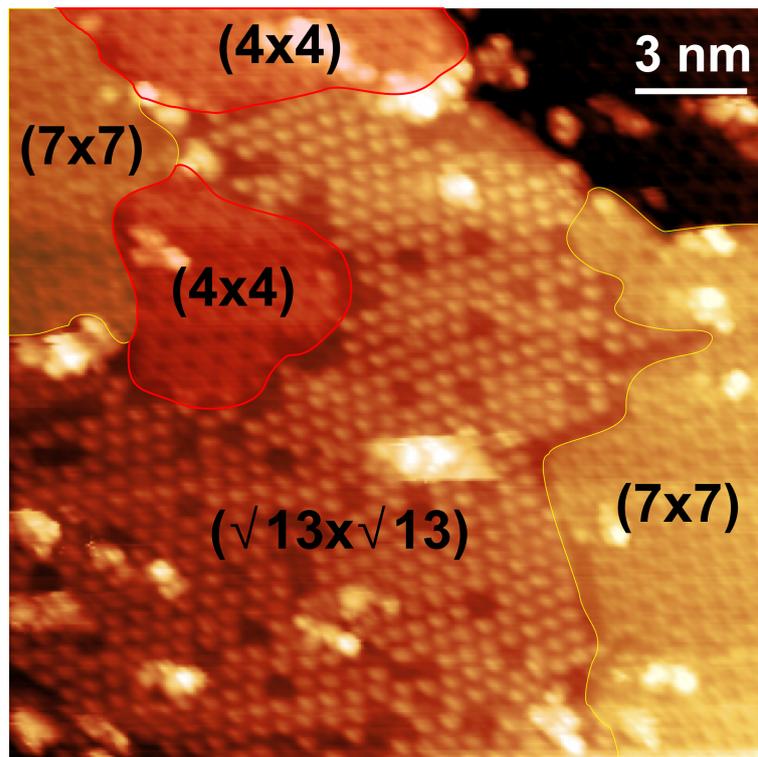


FIGURE 4.7 – Image STM à température ambiante des structures 7x7, 4x4 et $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ ($U_{bias} = -0.8 V$, $I_t = 10 pA$).

l'argent, à une distance $1/4$ de la tache de l'argent. Il est à noter que la phase (4×4) (par rapport à l'argent) peut être également appelé (3×3) en référence à la maille élémentaire du silicène. Au fur et à mesure du dépôt, le cliché de diffraction change pour laisser apparaître une autre tache entourée en bleu sur la figure 4.8(b), d'ordre $(1/3, 1/3)$.

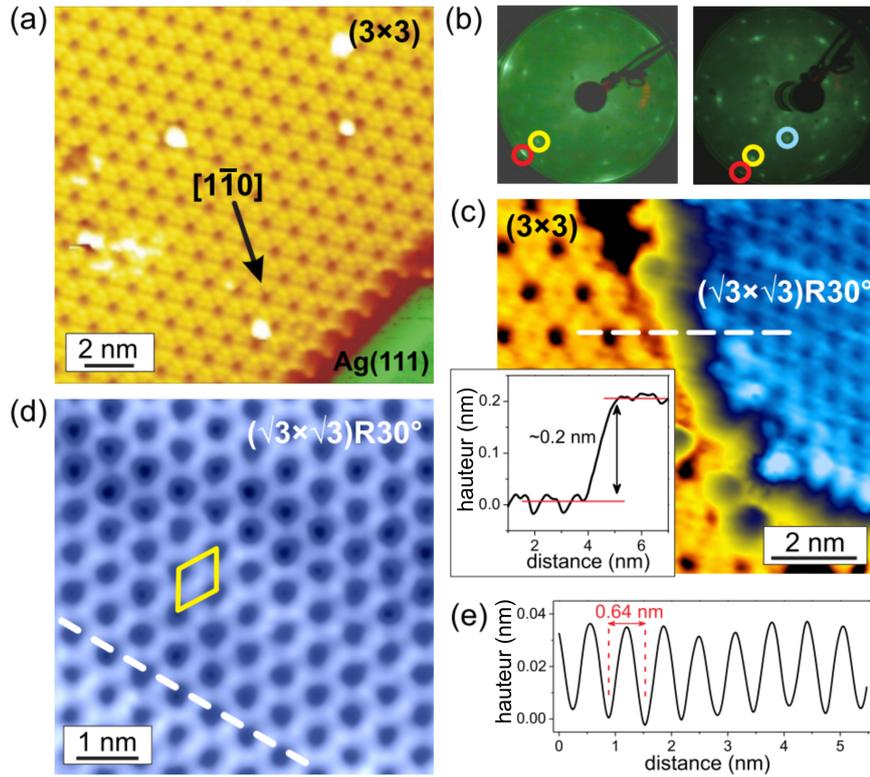


FIGURE 4.8 – (a) Image STM de la structure (3×3) (zone jaune) sur la structure (1×1) de l'argent (zone verte), les paramètres sont $V = -1.0 \text{ V}$ et $I_t = 1.08 \text{ nA}$. (b) Clichés de diffraction LEED (à gauche) d'un recouvrement de moins d'une mono-couche de silicium (43 eV) et (à droite) d'un recouvrement d'une mono-couche (46 eV). Le cercle rouge correspond à la tache de diffraction de l'argent, le cercle jaune à la tache de diffraction $(1,1)$ du silicène, le cercle bleu est la tache $(1/3, 1/3)$ correspondant à la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. (c) Image STM de la structure (3×3) (à gauche) et de la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (à droite). Les paramètres sont $V = -1.1 \text{ V}$ et $I_t = 0.33 \text{ nA}$. L'encart montre le profil tracé en pointillés blancs sur l'image STM. (d) Image haute résolution de la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, la maille élémentaire est tracée en jaune. Les paramètres sont $V = -1.1 \text{ V}$ et $I_t = 0.65 \text{ nA}$. (e) Profil correspondant aux pointillés blancs sur l'image STM (d).

L'émergence de cette nouvelle phase est cohérente avec les observations sur l'image STM 4.8(c). Sur l'image STM haute résolution 4.8(d), la structure est de

4.4. Synthèse et caractérisation structurale de multi-couches de silicium

type nid d'abeilles, avec une distance de 0.64 nm entre les creux d'après la mesure sur le profil 4.8(e). La longueur du vecteur de base du réseau est $\sqrt{3}$ par rapport à la maille élémentaire du silicène, ce qui veut dire que la structure à une maille élémentaire de $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, qui concorde avec le motif de diffraction LEED. La hauteur de la terrasse entre les deux plans de silicium est de 0.2 nm ($\pm 0.02 \text{ nm}$) d'après l'analyse de l'encart de la figure 4.8(c). Cette hauteur de marche est cohérente avec les valeurs trouvées dans la littérature[280, 281], et diffère de la hauteur de marche sur l'argent (0.24 nm) obtenue avec les mêmes paramètres d'imagerie. D'après les analyses de profils et vu que la structure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ n'a été observée qu'après la croissance de la couche initiale de silicène, nous pouvons déduire que cette nouvelle structure ne croit que sur la couche de (3×3) .

Après le dépôt supplémentaire de 1.5 ML de silicium sur la surface précédente, c'est-à-dire environ 2 MLs sur la couche initiale de silicène de (3×3) , l'intensité de la tache $(1/3,1/3)$ devient plus intense comme le montre l'encart de la figure 4.9(a), ce qui signifie que la surface est recouverte plus fortement par la structure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Cette affirmation est appuyée par l'image STM (figure 4.9(a)), où la majorité de l'image est recouverte par cette structure.

Il est possible de distinguer encore une petite portion de structure (3×3) comme première couche. Au-dessus de cette dernière, nous pouvons voir des terrasses qui possèdent l'arrangement atomique de la structure de $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Les terrasses isolées sont bien ordonnées et leur flans bien définis. Nous pouvons noter une petite terrasse isolée (5ème couche) d'environ 5 nm de diamètre, qui marque la naissance d'une nouvelle couche. Sur le profil tracé en blanc sur l'image STM, et reporté sur la figure 4.9(b), nous pouvons voir que la hauteur de marche entre la 4ème et la 5ème couche est de 0.3 nm . Cette marche est suivie par une double marche de 0.59 nm entre la 3ème couche et la 5ème couche. Ces résultats montrent une séparation entre deux couches $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de 0.3 nm . De plus l'épaisseur totale est un multiple de 0.3 nm . Ces hauteurs de marches ne peuvent pas correspondre à la hauteur de marche du substrat d'argent, car si c'était le cas, la hauteur ne serait que de 0.24 nm . L'îlot de la 5ème couche ne peut pas émerger d'une marche du substrat de part sa forme et sa taille. Ce qui signifie que les feuilletts $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ peuvent être empilés à partir d'un feuillet initial possédant la structure 3×3 .

Pour finir, la hauteur de marche entre deux $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ est plus importante que la hauteur de marche entre la deuxième couche de $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ et la couche initiale de structure (3×3) . Nous attribuons cette différence par une différence de la densité d'états de la (3×3) car cette dernière est certainement en interaction plus forte avec le substrat d'argent.

En augmentant le temps de dépôt, les couches continuent de croître comme le montre la figure 4.9(c). Avec un dépôt d'environ 5MLs sur la première couche de silicène (3×3) , les terrasses formées sont plates et bien ordonnées, et les images STM hautes résolutions révèlent que la grande majorité des terrasses possèdent la structure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Parmi les trois profils tracés sur la figure 4.9(d), la plupart des marches sont mono-atomiques (flèche rouge), accompagnés par des double- (flèche bleue) ou triple-marches (flèche verte). Nous pouvons remarquer deux ter-

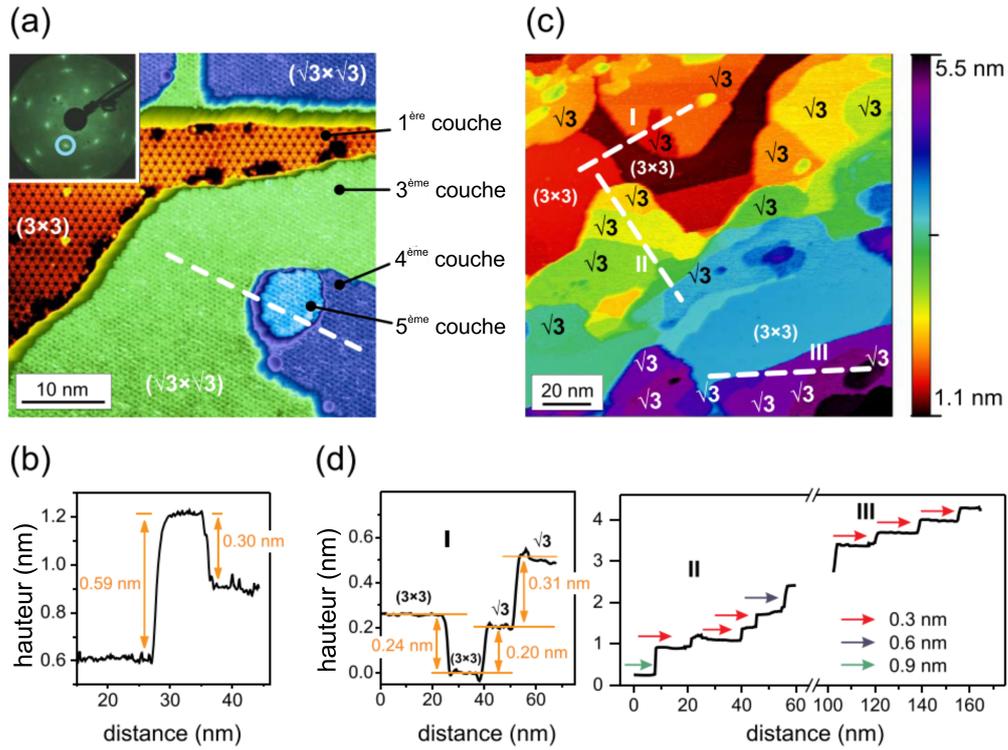


FIGURE 4.9 – (a) Image STM après dépôt de 1.5 mono-couche de silicium sur la structure (3×3) . Il est possible de voir 3 terrasses distinctes possédant la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. L’encart est un cliché de diffraction LEED présentant des taches en $(1/3, 1/3)$ entourées en bleu qui correspondent à la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Les paramètres sont $V = -1.1 V$ et $I_t = 1.73 nA$. (b) Profil correspondant aux pointillés de l’image (a). (c) Image STM après dépôt de 5 mono-couches de silicium sur la structure (3×3) . (d) Image haute résolution de la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, la maille élémentaire est tracée en jaune. Les paramètres sont $V = -1.1 V$ et $I_t = 0.65 nA$. (e) Profil correspondant aux pointillés blancs sur l’image STM (c) numérotés I, II et III.

4.4. Synthèse et caractérisation structurale de multi-couches de silicium

raffines avec des structures (3×3) , dont l'une est séparée d'une hauteur correspondant à une marche du substrat d'Ag, ce qui est cohérent avec les mesures précédentes.

Avant de réaliser les mesures de résistance de multi-couches de Si, il est crucial d'étudier la morphologie à des échelles plus grandes. Cette dernière peut être caractérisée avec le MEB. Pour la surface d'argent, l'image MEB de la figure 4.10(a) montre très peu de contraste. Seuls des bords de marche circulaires apparaissent en filet blanchâtre sur l'image.

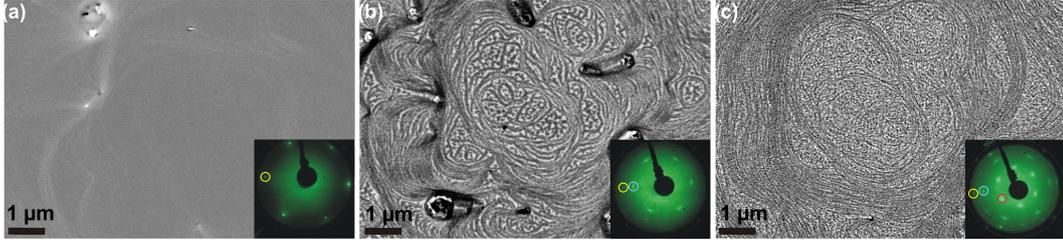


FIGURE 4.10 – Images MEB montrant l'évolution de la morphologie de surface en fonction du dépôt de silicium sur l'argent (a) Image du substrat d'argent. (b) Image du substrat d'argent avec un dépôt de moins d'une mono-couche de Si. (c) Image du substrat d'argent avec un dépôt supérieure à une mono-couche de Si. Les encarts montrent des clichés de diffraction LEED avec entourées en jaune, la tache de l'argent, en bleu, celle du silicène et en rouge, la tache de la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Après le dépôt d'atomes de silicium sur la surface pour faire apparaître la phase (3×3) , le contraste change et donne naissance à des éléments qui sont définis par une géométrie circulaire et une alternance de traits sombres et claires (figure 4.10(b)). À plus fort taux de couverture, lorsque la tache de diffraction du $(1/3, 1/3)$ est dominante (figure 4.10(c)), la même morphologie est visible, mais il est à noter deux différences. La première est que les cercles s'élargissent, repoussant les bords de marches plus loin du centre, et la deuxième concerne la variation de contraste qui devient moins forte. Cela est visible par la finesse des traits clairs et sombres et un contraste moins nette. L'adsorption de différents éléments chimiques sur une surface propre et bien ordonnée peut changer la morphologie de celle-ci en raison de la modification de l'énergie libre de la surface, de la contrainte induite au niveau de la surface ou d'une modification de l'énergie au niveau des marches atomiques. Toutes ces modifications ont été étudiées pour des métaux déposés sur une surface de silicium[282, 283] et ont été observées après l'adsorption de molécules sur de l'argent[284, 285]. Nous pensons donc que l'adsorption de Si sur la surface induit un réarrangement des marches du substrat au fur et à mesure que le bord des terrasses de la première couche de silicène croît sur la surface d'argent.

L'image 4.11(a) montre une image MEB large échelle prise dans l'une de ces auréoles où les différentes hauteurs ont été mis en évidence par un jeu de couleurs. La couleur bleu correspond aux couches les plus basses, les îlots supérieurs sont en rouge. Lorsque nous imageons le centre de ces auréoles avec une des pointes du Nanoprobe,

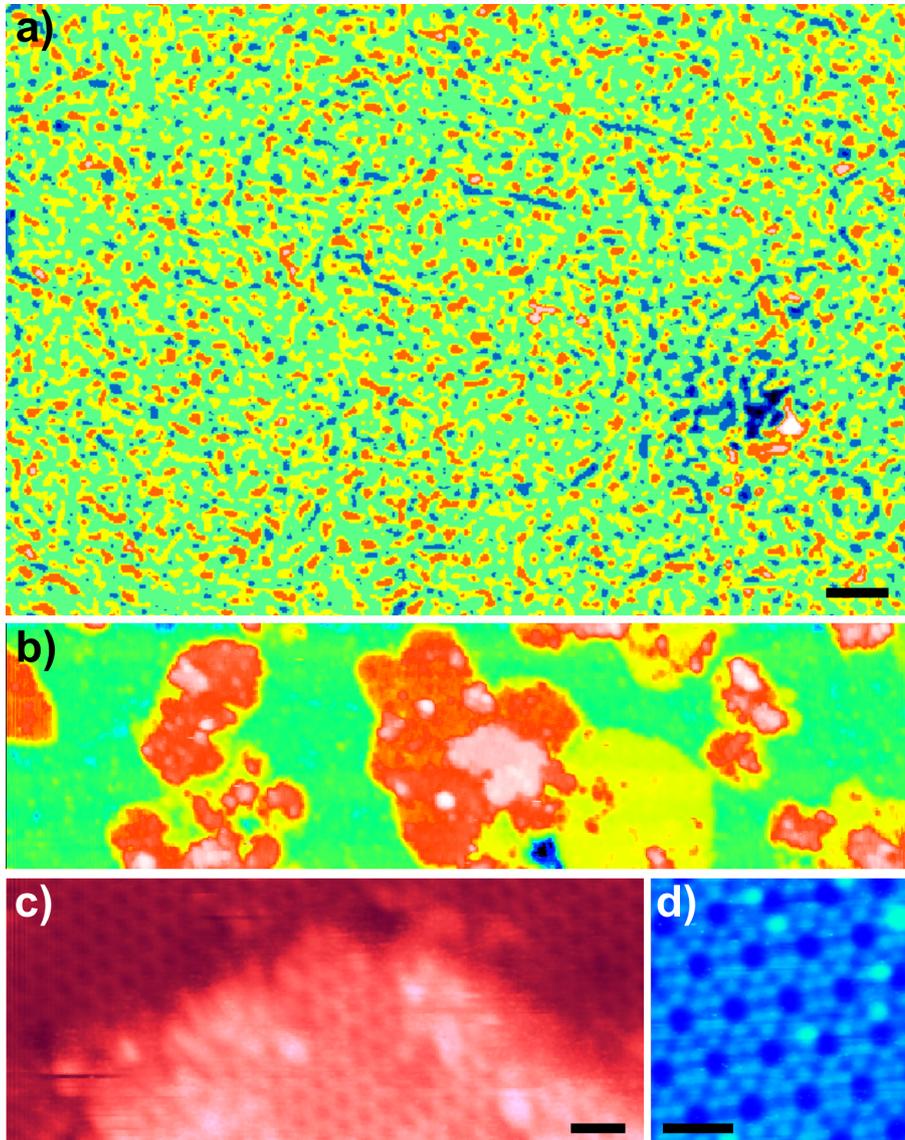


FIGURE 4.11 – (a) Image MEB de la surface d’argent dans une auréole avec un taux de couverture de silicium de plus de trois mono-couches. (b) Image STM large échelle réalisée dans une auréole ($U_{bias} = 0.7 V$, $I_t = 100 pA$). (c) Image STM haute résolution sur l’un des îlots supérieurs montrant la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ($U_{bias} = 0.7 V$, $I_t = 100 pA$). (d) Image STM haute résolution de la couche inférieure montrant la structure (3×3) . Le code couleur va du bleu pour la couche la plus basse au rouge pour les îlots supérieurs. Les barres d’échelles sont (a) $100 nm$, (b) $10 nm$, (c) $1 nm$ et (d) $1 nm$.

nous obtenons l'image STM de la figure 4.11(b), qui montre une morphologie de surface au niveau des terrasses qui diffère par rapport à celle observée précédemment sur la figure 4.9(c). Le jeu de couleurs sur cette image est identique à celle du MEB de la figure 4.11(a). En accord avec le mode de croissance Stranski-Krastanov, les couches supérieures forment des îlots espacés (en rouge) sur les feuillets plats de Si. L'une des couches est visible en verte et s'étend sur toute l'image, ce qui suggère la formation de couche très étendue. La figure 4.11(c) et (d) présente deux images STM haute résolution réalisées respectivement sur un îlot supérieure et sur l'une des couches inférieures. Il est intéressant de constater que la couche inférieure présente la reconstruction (3×3) alors que les couches supérieures ont la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ en surface (4.11(c)).

Il a été démontré récemment que la deuxième couche de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, préparée dans des conditions similaires possède deux bandes centrées au point \bar{K} . Elles ont été assignées aux bandes π et π^* [286] et sont sujets à controverse[287]. La figure 4.12 montre cependant que la bande supérieure traverse le niveau de Fermi, ce qui veut dire qu'il n'existe pas de bande interdite, au contraire de ce qui a été montré pour la structure de (3×3) . De par la dispersion la vitesse de Fermi peut être estimée à $0.3 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$.

Cette vitesse importante des porteurs est similaire à celle du graphène, il est donc intéressant de savoir si les multi-couches de Silicium possèdent une faible résistivité comme le graphène. Pour cela nous avons réalisé des mesures de transport à quatre pointes sur ces multi-feuillets.

4.5 Caractérisation du transport électrique dans des multi-couches de Si

4.5.1 Rappel sur les mesures quatre pointes

Le transport électronique dans des nano-structures est un point essentiel à connaître en vu d'applications et pour la compréhension de la physique des matériaux futurs. Pour connaître ces propriétés dans des systèmes non-triviaux comme des structures bidimensionnelles à l'échelle du nanomètre, il est impératif d'utiliser des outils capables de sonder la matière à ces échelles. C'est notamment le cas des Microscopes à Effet Tunnel à quatre pointes qui offre un très bon contrôle latéral des pointes mais également la possibilité de localiser des structures à l'échelle du nanomètre et de les contacter pour effectuer des mesures de transport. Les modèles récents de STM à quatre pointes sont généralement montés avec un MEB en vu de faciliter ces repérages et la mise en contact des pointes.

Parmi les techniques de mesures à quatre pointes, il existe la mesure "en ligne". Les quatre pointes sont disposées à égale distance entre elles pour former une ligne (figure 4.13). Les deux pointes externes servent de source de courant, et les deux pointes internes mesurent une chute de potentiel dans le matériau. Connaissant le courant et après mesure de la tension, il est possible de connaître la résistivité locale

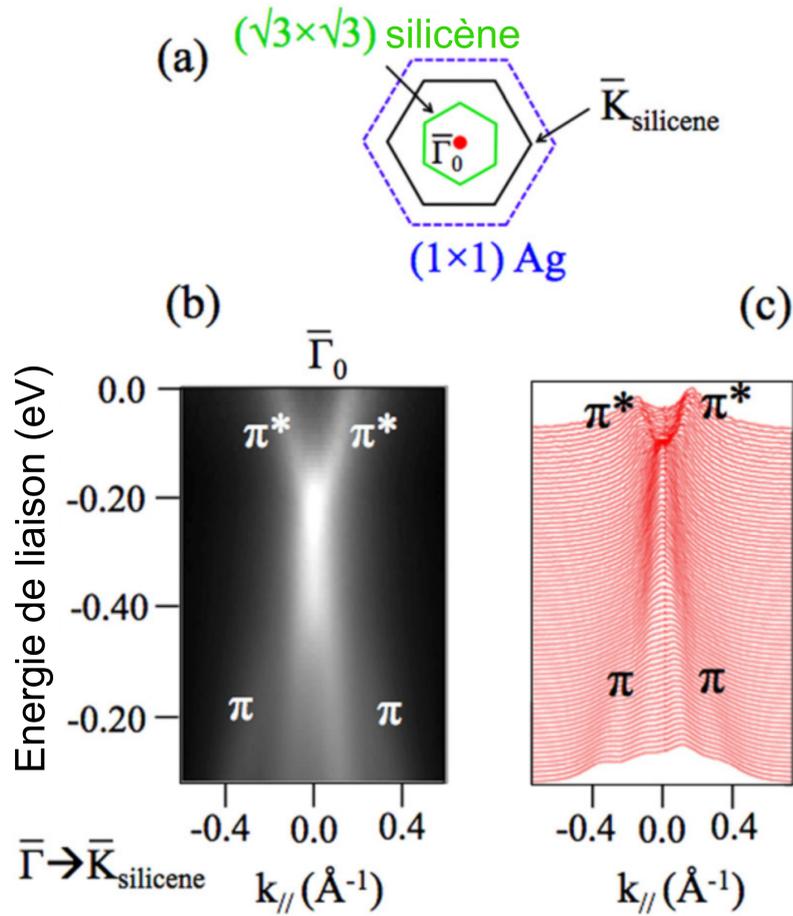


FIGURE 4.12 – Mise en évidence des fermions de Dirac dans le multi-couche de Si. (a) Schéma de la zone de Brillouin. (b) Mesure synchrotron ($E = 126 \text{ eV}$) au point $\bar{\Gamma}_0$ donnant une dispersion linéaire des bandes π et π^* (c) Guide formé de ligne pour une lecture de la mesure synchrotron (b). [280].

du matériau.

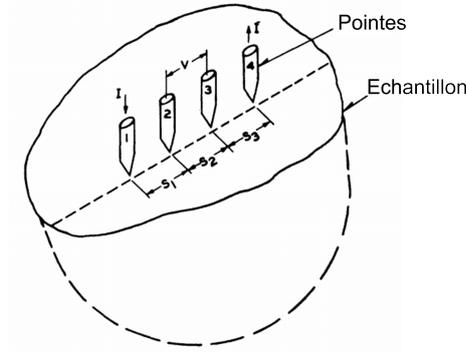


FIGURE 4.13 – Modèle de mesure de la résistivité 4 points en ligne avec une distance s_1 , s_2 , et s_3 séparant les pointes 1 et 2, 2 et 3, 3 et 4 respectivement[288].

Un facteur correctif doit être appliqué à la résistance mesurée pour connaître la résistivité de la structure[288, 289]. Dans le cas où les pointes sont alignées et équidistantes d'une distance s sur une structure bidimensionnelle considérée comme infinie (ou dont les dimensions sont grandes devant s), la résistivité globale ρ_s du feuillet par rapport à la résistance mesurée R est de :

$$\rho_s = \frac{\pi R}{\ln(2)} \quad (4.1)$$

De manière similaire, il est possible de remonter à la résistivité d'un feuillet avec une technique "Van Der Pauw". Cette technique nécessite une disposition des pointes en carré au niveau de l'échantillon. Si les pointes sont positionnées aux bords de l'échantillon (figure 4.14(a)), alors le facteur de correction suivant peut être appliqué :

$$\begin{aligned} e^{\frac{-\pi}{\rho_s} R_{12,23}} + e^{\frac{-\pi}{\rho_s} R_{23,41}} &= 1 \\ \rho_s &= \frac{\pi R}{\ln(2)} \end{aligned} \quad (4.2)$$

En ce qui concerne les échantillons considérés comme infinis, dont les dimensions sont grandes devant la distance entre les pointes (figure 4.14(b)), le facteur correctif est le suivant :

$$\rho_s = \frac{2\pi R}{\ln(2)} \quad (4.3)$$

Deux propriétés peuvent être tirées de ces formules : la première est l'indépendance de la résistance par rapport à la distance inter-pointe, la deuxième est

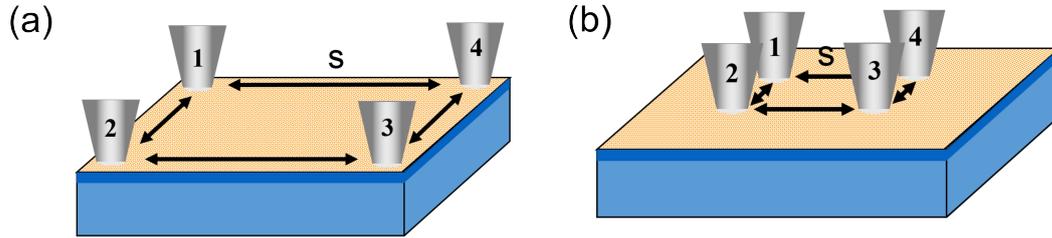


FIGURE 4.14 – Modèle de la mesure Van Der Pauw avec une distance s entre les pointes. (a) Les pointes sont aux bords de l'échantillon, le facteur donné par l'équation (4.2) doit être appliqué. (b) Les pointes sont considérées comme au centre d'un échantillon infini, le facteur de l'équation (4.3) doit être appliqué.

l'augmentation de la conductivité en fonction de la température. Ces deux propriétés sont illustrées sur la figure 4.15. Ces mesures ont été réalisées par l'équipe de Shuji Hasegawa sur une structure bidimensionnelle d'argent déposée sur du silicium reconstruit (7x7). Les propriétés électriques de ces structures ont été sondées grâce à un STM comprenant quatre micro-pointes disposées en ligne[290].

Suivant le type du substrat utilisé (dopé n ou p), la résistance mesurée en fonction de la distance inter-pointe n'est pas identique comme le montre la figure 4.15. Pour un substrat de type p , la résistance est inversement proportionnelle à la distance d indiquant un transport en volume. Pour le substrat de type n , la résistance reste relativement constante suivant la distance entre les pointes, signature d'un transport à 2D[290]. Ce comportement dépend cependant du taux de couverture de la surface par l'argent. Sur la figure 4.15(b), pour un recouvrement de moins d'une monocouche d'Ag sur le substrat de silicium de type n , la résistance augmente avec une descente en température du cristal indiquant un transport à trois dimensions. Pour un dépôt d'environ 1 mono-couche d'Ag, la résistance diminue bien avec la température, ce qui prouve le transport à deux dimensions.

4.5.2 Mesures de la résistance de multi-couches de silicium

Il est impératif de s'assurer que la multi-couche de Si soit découplée du substrat. Pour cela nous avons réalisé une caractérisation $I(V,Z)$ avec compression de la multi-couche (figure 4.16) où la pointe tunnel est approchée par pas de 0.3 nm vers la surface d'argent. En balayant la tension de la pointe et en mesurant le courant, il est possible de définir trois paliers de conductance qui nous indiquent la compression des multi-couches, ces paliers correspondant dans l'ordre au régime tunnel, au régime de contact et au régime de compression des plans de Si par la pointe. Ces trois régimes indiquent la présence de plans de Si découplés, là où une caractérisation $I(V,Z)$ sur du silicium volumique aurait montré une transition linéaire puis une saturation du courant en fonction de la distance pointe-surface[292].

De plus une mesure de spectroscopie a été réalisée et révèle ce faible couplage

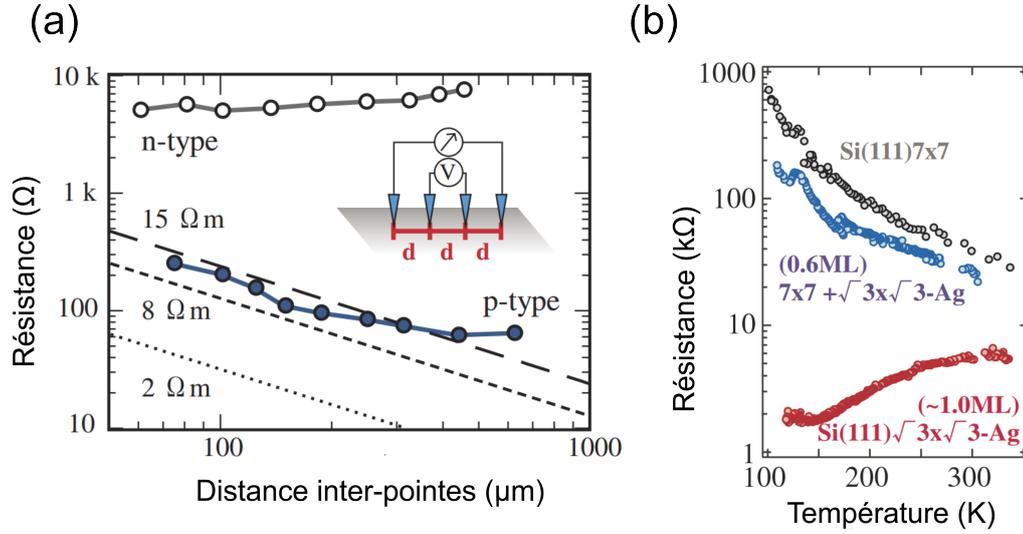


FIGURE 4.15 – (a) Mesure de la résistance sur la structure $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ -Ag avec une distance inter-pointe d sur des substrats de type p (cercles pleins) et n (cercles vides). La dépendance en $1/d$ du modèle en volume est présentée en pointillés sur la figure[291]. (b) Mesure de la résistance en fonction de la température de feuillet de la structure $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ -Ag sur silicium en fonction du taux de recouvrement.

entre les plans, comme le montre la variation de la conductance sur la figure 4.17 obtenue sur les couches 3, 4 et 5 avec des paramètres identiques ($U_{bias} = -1.8V$, $I_t = 1 nA$). La séparation entre la pointe STM et la couche du dessus est sensée décroître avec le nombre de couche empilée pour une consigne de courant constant. En effet la probabilité d'obtenir un courant tunnel diminue avec l'augmentation des barrières tunnel dû au nombre de couches. Il y a donc une augmentation de la résistance de l'ordre d'une dizaine de $G\Omega$, comme cela a été constaté sur des nanotubes de Carbone multi-parois[293, 294]. De plus la résistance entre plans est bien plus grande que la résistance d'une couche et la conduction ne s'opère que dans la plus haute couche étendue. Il faut donc s'attendre à mesurer la résistance de cette couche lors des mesures de transport.

En contactant aléatoirement les points sur la surface de manière carrée avec un espacement de 1 à 4 μm , nous n'avons pas été en mesure d'obtenir une résistance. En revanche, en positionnant les pointes au milieu d'une auréole (figure 4.17(a)), il est possible de mesurer une chute de potentiel de manière reproductible entre deux pointes consécutives en faisant passer un courant dans les deux autres. Pour une séparation de pointes de 2 μm , l'extrapolation linéaire des courbes $V(I)$ nous donne des valeurs de résistance mesurées de (i) 727 Ω , (ii) 608 Ω et (iii) 823 Ω (figure 4.17(b)). Les scanners piézoélectriques pilotant les pointes ne sont pas totalement stables dans le temps, et peuvent dériver vers la surface. La courbe (iv) a été mesurée après quelques minutes, lorsque la multi-couche de Si est en compression sous les

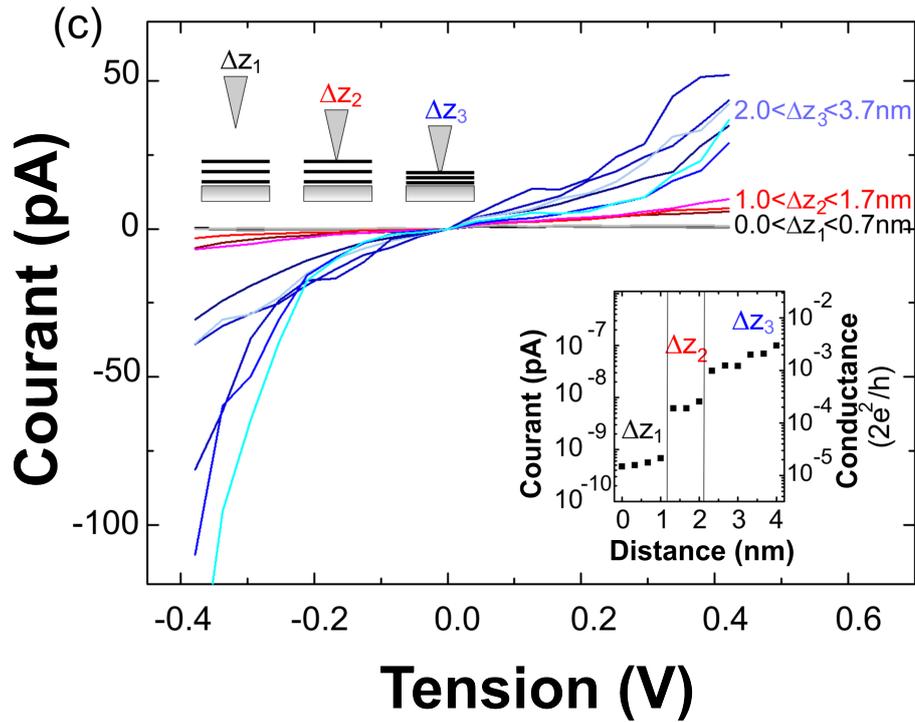


FIGURE 4.16 – Séries de courbes I(V) réalisées à hauteur fixe pour une tension allant de -0.4 V à $+0.4 \text{ V}$ où la pointe est approchée vers le substrat par palier de 0.3 nm entre chaque courbe mesurée. L’encart représente la conductance en fonction du déplacement de la pointe vers la multi-couche. Trois régimes sont à distinguer, le premier est le régime tunnel où la pointe part de sa position d’origine (0 nm) jusqu’à 0.7 nm . Le deuxième palier commence à 1 nm , il y a un saut dans la conductance indiquant que la pointe est en contact avec le plan supérieur. Le troisième régime commence à 2 nm , un deuxième saut de conductance est visible correspondant à la compression des plans de Si.

pointes. La chute de potentiel atteint alors 0, ce qui indique que le courant passe par le substrat d'argent. En plus des mesures $I(Z)$ de la figure 4.16, cette mesure confirme que la multi-couche est découplée de l'argent.

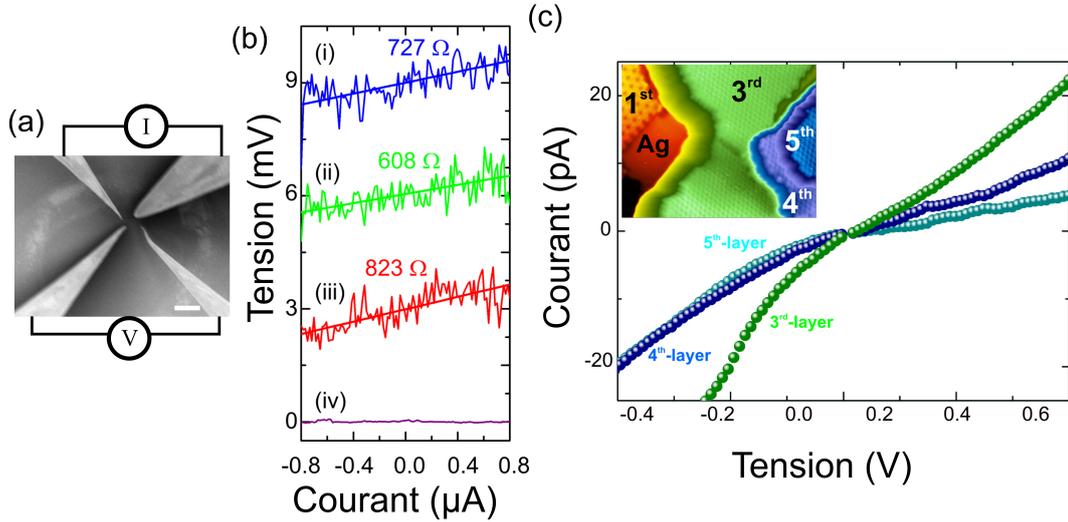


FIGURE 4.17 – (a) Image MEB d’une surface de silicène avec quatre pointes de Tungstène entourées d’une marche circulaire, visible en gris. (b) Courbes Tension-Courant (i, ii et iii) mesurées sur les multi-couches de Si avec une disposition Van der Pauw (distance entre les pointes de $2 \mu m$) Les courbes ont été espacées pour plus de visibilité. La courbe (iv) correspond à un court-circuit entre les pointes qui contactent les multi-feuillets et le substrat d’argent après une forte compression. (c) Courbes Courant-Tension obtenues par Spectroscopie Tunnel sur 3 couches successives de structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Les mesures de transport ont été réalisées pour plusieurs distances entre pointes. Lorsque la taille de la multi-couche de Si fait plusieurs fois la longueur du carré défini par les quatre pointes, il est possible d’utiliser la relation donnée par l’équation (4.3). Pour la distance entre pointe la plus petite ($1 \mu m$), une résistance de feuillet de l’ordre de $6.5 k\Omega/\square$ est obtenue. Cette valeur est un ordre de grandeur plus élevée que la résistance d’un multi-feuillet de graphène[295, 296], mais proche de la résistance de couches minces de Graphite composées de nano-grains[297]. Avec un écartement de pointe plus grand, nous trouvons une résistance qui chute ($719 \pm 107\Omega$ pour $1 \mu m$, $676 \pm 145\Omega$ pour $2 \mu m$ et $224 \pm 48\Omega$ pour $4 \mu m$), mais qui reste toujours supérieure au zéro de résistance obtenu pour la surface d’argent.

Cette diminution de la résistance est cohérente avec l’augmentation du nombre de canaux de conduction disponibles pour les électrons lorsque les pointes sont éloignées. En effet les nombreux îlots à la surface de la multi-couche doivent entraver la propagation des électrons. Par conséquent, plus les pointes qui injectent et récupèrent le courant sont distantes, plus les électrons peuvent facilement trouver un chemin pour se mouvoir dans la couche 2D la plus haute.

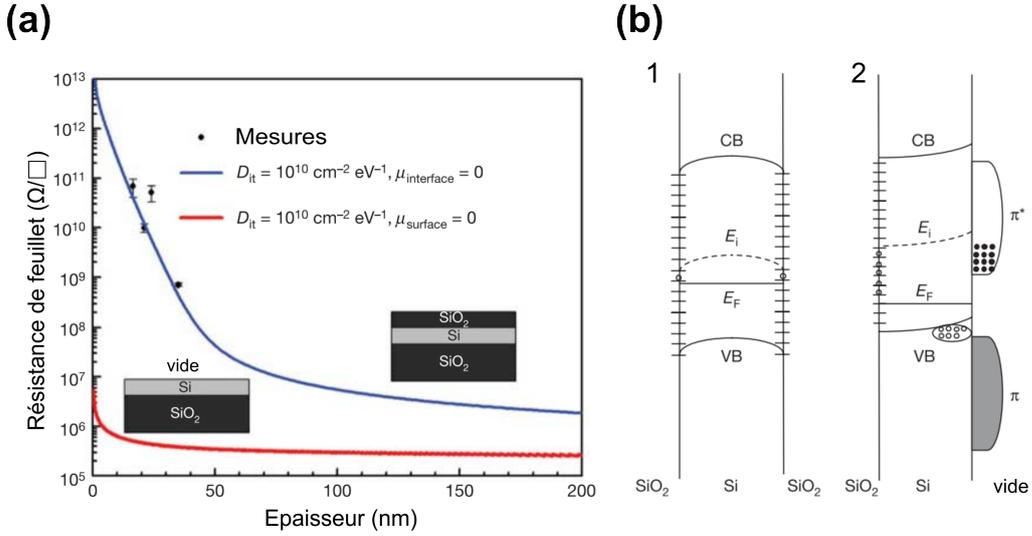


FIGURE 4.18 – (a) Mesures de la résistance de la couche mince de silicium, la courbe bleue représente les mesures réalisées sur l'échantillon possédant les deux couches de SiO₂, celle en rouge avec la deuxième interface libre. Les encarts sont des schémas respectifs des échantillons analysés. (b) Diagrammes de bandes respectifs des échantillons avec (1) les deux interfaces de SiO₂ et (2) la deuxième interface libre[298].

Ces mesures peuvent être comparées avec des mesures de transport effectuées sur une couche mince de silicium sur Oxyde ("silicon on insulator" (SOI)) réalisées par P. Zang *et al.*. L'étude s'est portée sur deux cas : le premier, la couche mince de silicium est prise entre deux couches de SiO₂, dans le deuxième le silicium est simplement déposé sur SiO₂. En faisant varier l'épaisseur de la couche de silicium, ils réalisent dans chaque cas une mesure de la résistance par la technique Van Der Pauw. Les résultats sont présentés sur la figure 4.18(a). Lorsque le silicium est pris entre les deux couches de SiO₂, les interfaces Si/SiO₂ jouent le rôle de piège. En volume, le silicium est déplété de porteur libres. En résulte alors une augmentation de la résistance de la membrane de silicium. La conduction s'effectue au niveau des interfaces Si/SiO₂ avec une densité d'états pour les pièges de 10¹⁰ cm⁻²eV⁻¹. Dans l'autre cas, c'est l'influence de la bande π au niveau de la surface qui rend la conduction possible. En effet il y a un transfert de charges au niveau des dimères en surface qui résulte d'une bande π presque pleine et d'une bande π* presque vide dont la concentration de porteurs est de 10¹⁵ cm⁻²eV⁻¹. La position de ces deux bandes près de la bande de valence tire la position du niveau de Fermi vers le bas créant une grande concentration de trous près de la surface (figure 4.18(b)). C'est donc la combinaison de ces deux mécanismes de conduction qui donne une mesure de résistance R possible autour de 1 MΩ/□. Cette résistance est bien supérieure à celle de notre matériau et semble démontrer la nature particulière de ce cristal mince de silicium.

Conclusion

Les mesures montrent que les multi-couches de Si peuvent avoir une structure de type (3x3) pour la première couche déposée sur de l'Ag(111) et que toutes les couches supplémentaires qui ont été caractérisées sont de structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ en surface. Un découplage électronique entre les couches autorisant un transport de type bidimensionnel. Il s'avère que la résistance est nettement inférieure aux études menées sur des couches ultra-minces SOI ce qui peut s'avérer intéressant pour des futures applications de ces couches en électronique.

Étude structurale et des propriétés de transport de réseaux de nano-cristaux fusionnés

Sommaire

5.1 Synthèse de réseaux bidimensionnels de nano-cristaux . . .	123
5.2 Structure de bande des réseaux bidimensionnels de nano-cristaux fusionnés	126
5.3 Caractérisation du transport électrique dans des réseaux bidimensionnels de nano-cristaux fusionnés	129

Introduction

Les propriétés physiques induites par la structure en nid d'abeille du graphène ont poussé les chercheurs à essayer de synthétiser un tel réseau avec d'autres éléments. C'est le cas du silicène présenté dans le chapitre précédent. Il est aussi possible d'imaginer remplacer les atomes par des entités plus importantes comme des molécules, voire des nano-cristaux. C'est cette dernière approche qui est étudiée dans ce chapitre. Se pose alors la question de savoir si la structure électronique pourra être similaire à celle du graphène avec des cônes de Dirac et une mobilité élevée ? L'étude porte dans un premier temps sur la formation de ces super-réseaux de nano-cristaux puis sur les calculs théoriques de leur structure de bande, avant de caractériser leurs propriétés électroniques par transport multi-pointes.

5.1 Synthèse de réseaux bidimensionnels de nano-cristaux

La principale différence entre les réseaux bidimensionnels de nano-cristaux fusionnés et les réseaux auto-assemblés réside dans la façon dont les nano-cristaux s'assemblent. Dans le premier cas, ce sont des liaisons inter-atomiques au niveau des facettes des nano-cristaux. Dans le second cas ce sont les forces de Van der Waals et des facteurs d'entropie qui conduisent à l'assemblage du réseau[299].

Cette section détaille quelles sont les techniques d'assemblage de ces réseaux bidimensionnels et quels facteurs sont influents.

Dans les exemples suivants les nano-cristaux sont des nano-cubes tronqués de PbSe qui sont uniformes en taille et forme. La formation des réseaux se fait entre deux liquides. Généralement 50 μL de solvant sont placés dans de l'éthylène glycol, les deux liquides étant non-miscibles. Le solvant est ensuite évaporé sous une atmosphère d'Azote à une certaine température. Seul trois paramètres sont pris en compte lors de l'évaporation. La concentration initiale de nano-cristaux en suspension dans le solvant, la température d'évaporation du solvant et la concentration d'acide oléique ajoutée dans la solution.

C'est lors de l'évaporation que le système s'assemble. Il a été reporté que dans une configuration où les ligands saturent les nano-cristaux, ils s'auto-assemblent et se maintiennent par les forces de Van der Waals au travers des molécules de surface[300]. En revanche, lorsque les molécules de surface ne saturent pas une facette, les nano-cristaux fusionnent pour former des réseaux bidimensionnels[301].

La figure 5.1 montre l'effet des différents paramètres sur les structures obtenues lors de l'évaporation du solvant. La première ligne concerne le facteur de concentration de nano-cristaux dans la solution lors de l'évaporation à environ 50°C. Pour une faible concentration, la fusion donne des agrégats désordonnés, mais lorsque la concentration devient suffisante, le résultat est une structure bien définie où une seule facette des nano-cristaux est active. Parmi les différentes structures visibles sur la figure 5.1(a), nous retrouvons des fils, une structure bidimensionnelle en nid d'abeille et pour finir en carré, de gauche à droite respectivement. La deuxième partie de la figure montre l'évolution de la fusion des nano-cristaux avec la concentration d'acides oléiques incorporés dans l'éthylène glycol. Plus la concentration en molécule de surface est grande, plus la structure tend vers un arrangement hexagonal compact de nano-cristaux (figure 5.1(b)). Ces molécules, en quantité suffisante, saturent toutes les facettes des nano-cristaux, empêchant ainsi les nano-cristaux de fusionner. Dans le cas d'une faible concentration de nano-cristaux, des fils se forment dû à la concentration relative d'acide oléique dans la solution qui sature la plupart des facettes, laissant généralement une fusion partielle des nano-cristaux.

La dernière partie montre l'influence de la température (figure 5.1(c)). A concentration suffisante de nano-cristaux, une température de 45°C permet la croissance de structure à maille carrée. Puis, plus la température est élevée, plus la concentration de fils constitués de nano-cristaux est importante.

Au final, il est possible de former deux types de réseaux bidimensionnels : un en nid d'abeille et un autre en carré suivant les paramètres que nous venons de décrire. Nous pouvons affirmer que la grande uniformité des feuilletés créés indique l'existence d'une seule facette active lors de la fusion des nano-cristaux[302]. Nous allons maintenant nous attarder sur les différentes caractéristiques de fusion entre les nano-cristaux.

La figure 5.2 montre des images TEM haute résolution de nano-cristaux pour deux types de réseaux de nano-cristaux fusionnés. Les deux premières images (a) et (b) montrent la fusion de deux nano-cristaux suivant les projections (110) et

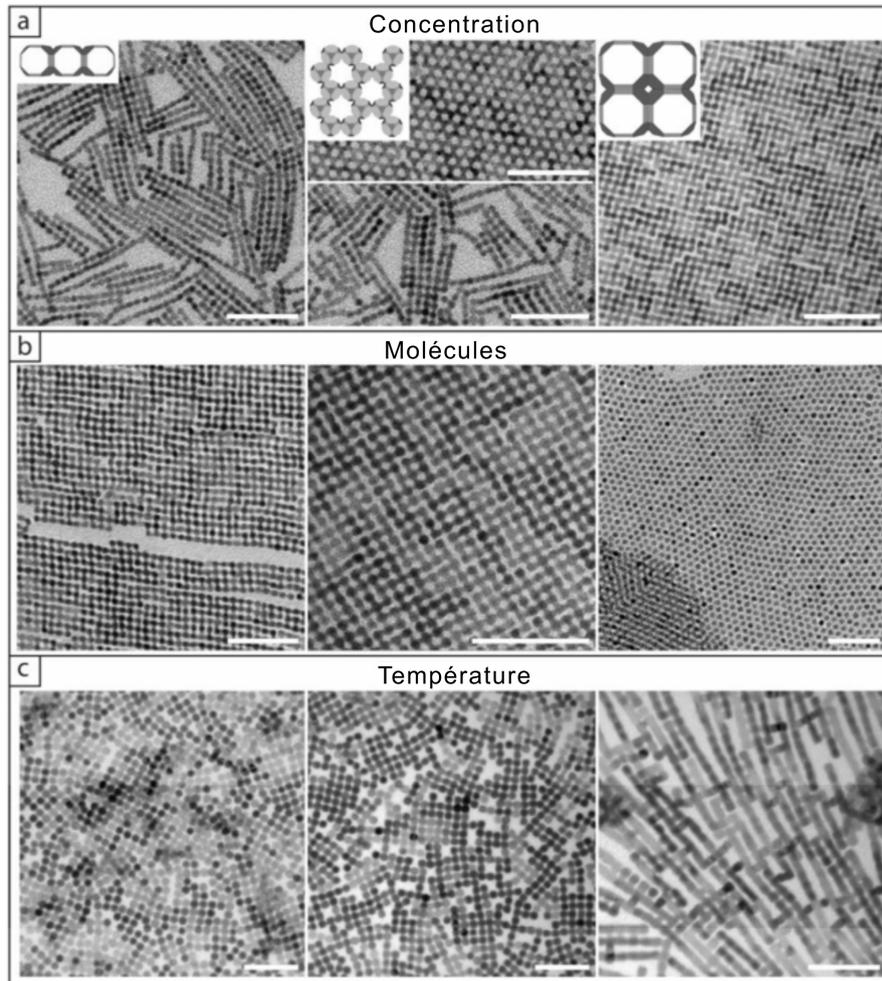


FIGURE 5.1 – Effet des paramètres de réaction sur la structure de nano-cristaux de PbSe attachés. Les images ont été acquises par TEM. (a) L'effet de la concentration en nano-cristaux de dimension 5.4 nm permet de passer d'une structure en filament (à gauche), en nid d'abeille (au milieu) puis en carré (à droite) pour des concentrations de 7.0×10^{-7} , 11.8×10^{-7} et $28 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ respectivement. La température d'évaporation du solvant est 50°C . Les encarts représentent un schéma de la fusion des nano-cristaux dans chacune de leur structure. (b) Effet de la concentration des ligands ajoutés à la solution d'éthylène glycol. La concentration en nano-cristaux de diamètre 5.4 nm est $28 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ et la température d'évaporation est 50°C . Respectivement de gauche à droite, pas d'ajout de ligands en surplus dans la solution, ajout d'une concentration de $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ et d'une concentration de $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. (c) Effet de la température d'évaporation du solvant sur la structure. Les nano-cristaux utilisés ont un diamètre de 7.5 nm et sont saturés par des ligands sur leur surface. La concentration de nano-cristaux est de $14 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. Respectivement de gauche à droite, les températures d'évaporation sont 45°C , 100°C et 140°C . Toutes les barres d'échelle représentent 50 nm [29].

(100) respectivement. Les deux encarts sont d'une part un zoom (en haut) et un modèle théorique de la vue correspondante (en bas). Dans le cas d'un réseau carré (et pour les fils également), la fusion se fait généralement sur les facettes (100) de nano-cristaux. Dans ce cas, les fusions annexes, c'est-à-dire sur les facettes (110), sont rares et pourraient entraîner des défauts. Elles provoqueraient une brisure de la symétrie du réseau. L'image (c) est un modèle théorique de la fusion de nano-cristaux suivant l'une de leurs facettes (100).

Pour les images (d) à (f), nous retrouvons des mesures TEM et un modèle théorique pour le réseau en nid d'abeille. Dans ce cas, la fusion s'opère suivant les facettes (110) des NCs.

Des études théoriques ont montré que les facettes (110) sont plus énergétiques que les facettes (100). Ces dernières s'activent à plus faible énergie, ce qui nous explique pourquoi le réseau carré se forme à plus faible température[303]. En revanche, à l'heure actuelle, il est encore impossible de dire pourquoi l'orientation de la fusion change des facettes (110) aux facettes (100) simplement par augmentation de la concentration de nano-cristaux.

Par échange cationique, il est finalement possible de remplacer tous les atomes de plomb par des atomes de cadmium en conservant l'arrangement d'origine et ainsi d'obtenir un super-réseau de nano-cristaux de CdSe. C'est ce réseau qui est étudié théoriquement dans la prochaine section.

5.2 Structure de bande des réseaux bidimensionnels de nano-cristaux fusionnés

Les nano-cristaux sont donc fusionnés selon trois de leurs douze facettes (110). Le modèle théorique est représenté sur la figure 5.3. Tous les nano-cristaux de CdSe sont dans le même plan et le réseau est similaire à celui du graphène.

La structure de bande a été calculée à partir de la méthode par liaisons fortes en incluant l'interaction spin-orbite. Pour éviter la contribution des états de surface, la structure de CdSe est saturée à l'Hydrogène[225]. Les systèmes calculés sont larges (près de 6×10^4 atomes et 1.2×10^6 orbitales atomiques par maille élémentaire). Seuls les états propres autour de la bande interdite sont simulés.

Les résultats sont tracés sur la figure 5.4 et représentent la dispersion en énergie pour les directions principales de l'espace réciproque. La bande de valence correspond aux énergies négatives, alors que la bande de conduction se trouve à une énergie supérieure à 2.1 eV. Cette dernière arbore une physique riche qui est constituée de deux enveloppes bien séparées présentant deux et six bandes d'états. Les deux bandes de plus basse énergie présentent la même dispersion linéaire autour du point de Dirac en K et K' que celle du graphène. A plus haute énergie, un point de Dirac existe aussi. Ce deuxième point de Dirac n'a pas encore été vu dans d'autres systèmes et vient du couplage des états 1S et 1P des nano-cristaux. Ce couplage est assez fort pour permettre de la dispersion dans la structure de bandes sans pour

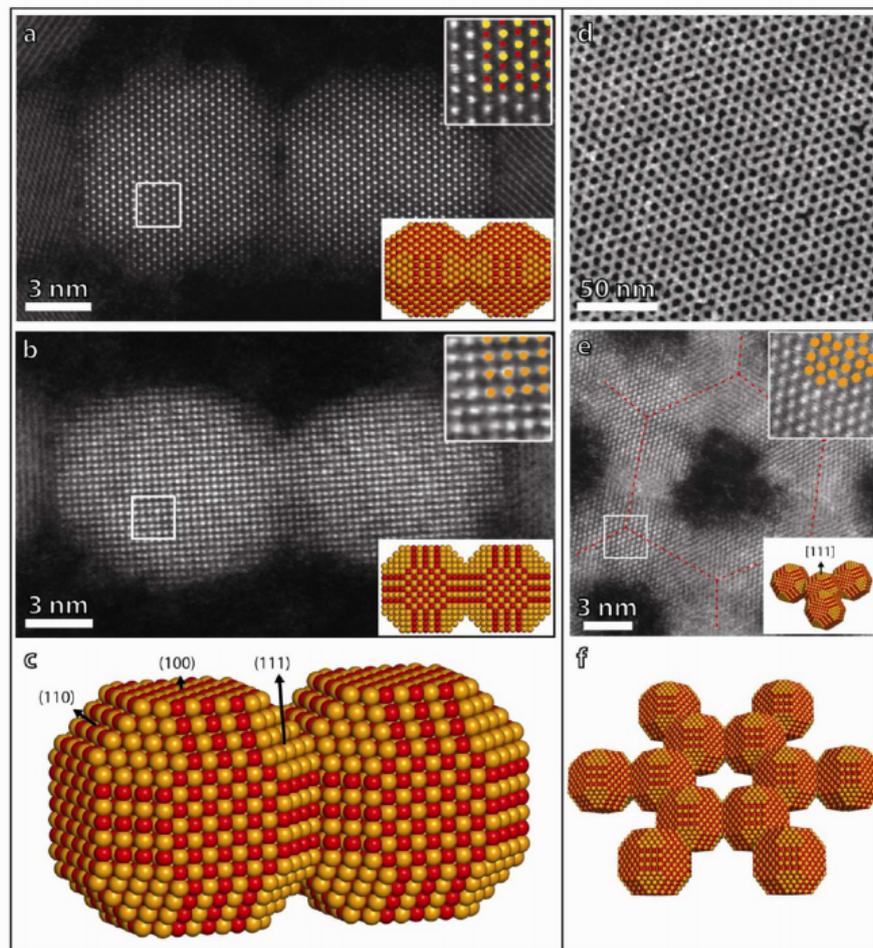


FIGURE 5.2 – Images à l'échelle atomique de nano-cristaux de PbSe fusionnés obtenues par HAADF-STEM. La colonne de gauche montre deux nano-cristaux attachés sur leurs facettes (100). (a) Image HAADF-STEM de deux nano-cristaux fusionnés suivant la projection (110). (b) Image TEM de ces mêmes nano-cristaux suivant la projection (100). Les encarts des images (a) et (b) sont d'une part un zoom montrant la composition atomique des nano-cristaux (jaune pour Pb, rouge pour Se et orange pour PbSe) et le modèle théorique dans la projection de l'image. (c) Un modèle théorique de la fusion des deux nano-cristaux. Le panneau de droite représente des vues de la structure en nid d'abeille avec des nano-cristaux fusionnés via leurs facettes (110). (d) Vue large échelle de la structure en nid d'abeille. (e) Zoom de la structure suivant la projection (111). Les encarts représentent un zoom sur un nano-cristal montrant la composition et le modèle théorique. (f) Modèle 3D d'un réseau hexagonal[29].

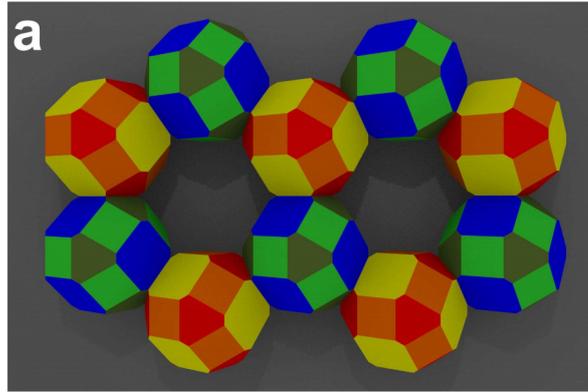


FIGURE 5.3 – Modèle théorique de la structure plan en nid d’abeille dont les nano-cristaux sont fusionnés suivant leurs facettes (110)[304].

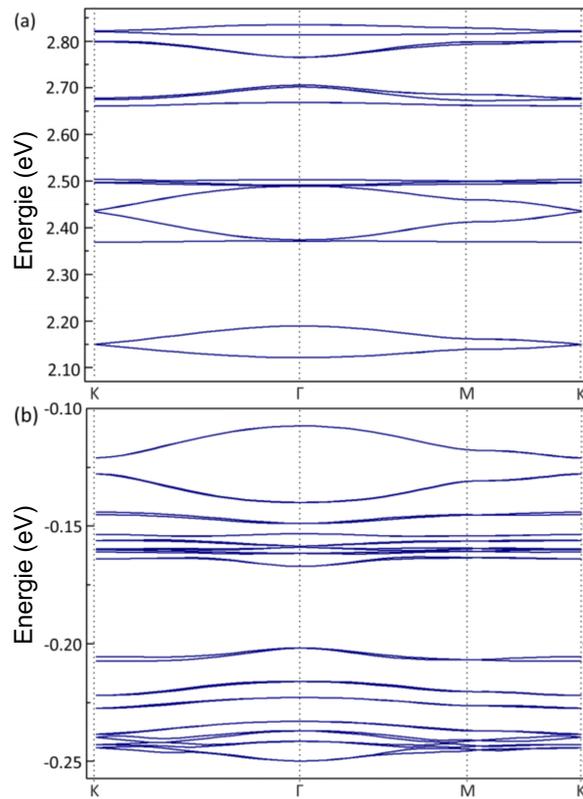


FIGURE 5.4 – Calculs théoriques modélisant la bande de conduction et la bande de valence pour une structure planaire en nid d’abeille pour des nano-cristaux de CdSe fusionnés[304].

autant avoir une hybridation du système comme c'est le cas avec le graphène (sp_2) et le silicène (sp_3). L'autre particularité de cette simulation est l'existence de bandes plates ou très peu dispersives qui sont une autre conséquence de l'absence d'hybridation. Ces bandes presque plates ont été prédites également dans des dispositifs à atomes froids[305, 306]. Elles dérivent de l'orbitale p_z perpendiculaire au plan de la structure hexagonale. L'interaction entre les orbitales p_z de deux nano-cristaux est faible, provoquant une faible dispersion. Suivant les orbitales p_x et p_y , il y a des interférences destructives sur les sauts d'électrons venant de la géométrie hexagonale ce qui induit l'existence de bandes plates[305, 306].

La double enveloppe de la bande conduction du CdSe autour du point Γ provient principalement de l'orbitale s et est caractérisé par un faible couplage spin-orbite, ce qui offre aux bandes 1S et 1P une dégénérescence de spin. La bande de valence montre de résultats différents et non-triviaux. Cette dernière est construite autour des orbitales atomiques $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ caractérisées par un fort couplage spin-orbite, qui en volume donne naissance à une séparation de 0.39 eV entre les trous lourds et les bandes séparées au point Γ de la zone de Brillouin. En ce qui concerne les super-réseaux de nano-cristaux, la forme en nid d'abeille ainsi que le couplage spin-orbite des orbitales p ouvrent des bandes interdites que l'on retrouve aux points K et K' et donne naissance à des isolants topologiques (figure 5.4(b)). Ces derniers ont des propriétés remarquables à leurs extrémités, caractérisées par des états de bords hélicoïdaux induit par le couplage spin-orbite aux points K et K' [307, 308, 309]. Ces états transportent du courant sans dissipation et sont semblables à des systèmes bidimensionnels d'effet Hall quantique comme cela a été prédit pour le graphène en introduisant artificiellement un couplage spin-orbite[310].

La dispersion présentée par la bande de valence est donc bien plus complexe que celle de la bande de conduction en raison du fort couplage spin-orbite des orbitales p , ce couplage ouvrant des gaps dans la structure de bande.

5.3 Caractérisation du transport électrique dans des réseaux bidimensionnels de nano-cristaux fusionnés

Nous avons vu qu'il est possible d'obtenir des structures différentes suite à l'assemblage des nano-cristaux, soit hexagonale compacte sans fusion des nano-cristaux[311], ou alors attachées au niveau des facettes (100) pour une structure carrée et (110) pour une structure en nid d'abeille. Ces formations dépendent de trois facteurs : la concentration de nano-cristaux, la température d'évaporation du solvant et la concentration de ligands dans la solution. Dans notre étude, les structures carrées sont composées de nano-cristaux de PbSe de diamètre 5.4 nm et sont déposées par simple insertion dans la solution d'un substrat de silicium (100) dopé n , oxydé en surface. L'épaisseur d'oxyde thermique est de 50 nm.

Dans un premier temps il est intéressant de s'attarder sur les mesures TEM et MEB pour identifier la structure et les zones de mesures. Nos échantillons comprennent deux formations carrées, une dont les nano-cristaux de PbSe sont faible-

ment attachés (SA pour "Slightly Attached") et l'autre où ils sont fortement fusionnés (HA pour "Heavily Attached"). Les nano-cristaux sont en suspension entre deux liquides, c'est seulement lors de l'évaporation sous une température de 45°C que la fusion va s'opérer et former la structure carrée SA pour une densité de NCs de $28 \times 10^7 \text{ mol/L}$. Pour la structure carrée HA, la température après évaporation est montée à 80°C en gardant les mêmes paramètres de formation que pour la structure SA[29].

La figure 5.5(a) et (b) montre deux images TEM de la structure carrée HA et SA respectivement. Nous pouvons remarquer un changement de morphologie de la structure HA, par rapport à la structure SA, qui est induit par la montée en température après évaporation. Pour la structure HA, la fusion étant plus forte entre les NCs, l'espace laissé après fusion apparaît plus grand. Il apparaît alors un quadrillage moins homogène que pour la structure SA qui possède une structure très uniforme.

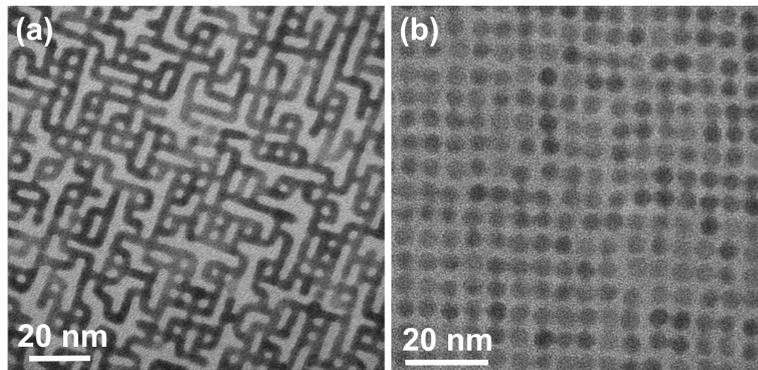


FIGURE 5.5 – Images TEM haute résolution des deux structures de nano-cristaux fusionnés. (a) Les nano-cristaux sont fortement fusionnés, la structure est appelée HA pour "Heavily Attached". (b) Les nano-cristaux sont faiblement fusionnés, la structure est appelée SA pour "Slightly Attached".

Bien que les réseaux soient constitués des même NCs initialement, leur structure est différente. Se pose alors la question de savoir si la résistivité et la mobilité sont modifiées grâce à la fusion des nano-cristaux par rapport à la structure hexagonale compacte[311] ?

Avant de faire les mesures de transport sur ces échantillons, il est crucial de repérer les zones étendues sans défauts majeurs. La figure 5.6 représente des images MEB où les mesures de transport ont été effectuées. Pour la structure HA, nous avons une première couche de nano-cristaux très étendue comprenant très peu de défauts. Sur la gauche de l'image nous remarquons des craquelures laissant apparaître l'oxyde de silicium. Les traits blancs sont des repliements de la structure sur elle-même. Une deuxième couche de nano-cristaux à commencer à croître au dessus de la première. De forme circulaire, elle apparaît en contraste blanc sur la figure 5.6(b). Il est possible de voir le même motif que sur la première couche à haute résolution. Les mesures ont

cependant toutes été réalisées sur la première couche plus sombre. La structure SA en (c), ne comporte qu'une couche. Nous retrouvons des craquelures sur la surface. Les mêmes repliements que sur la structure HA sont visibles.

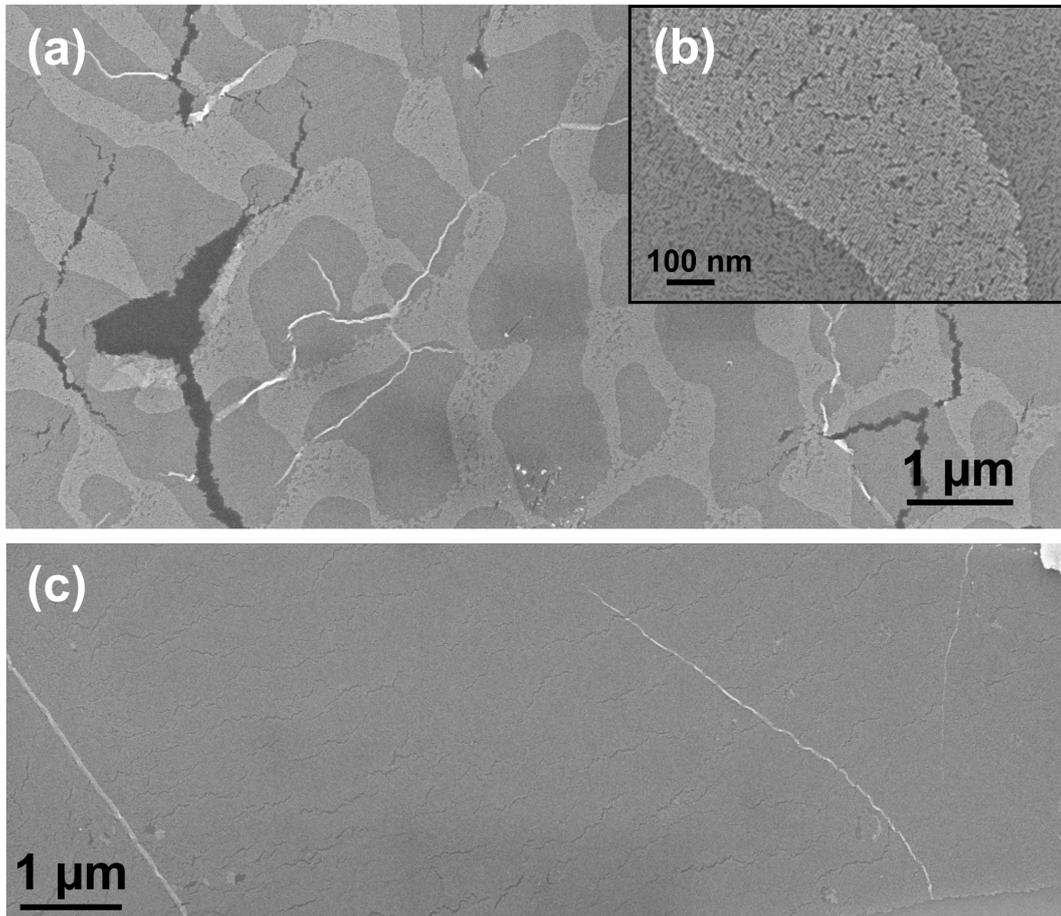


FIGURE 5.6 – Image MEB des structures HA (a) et (b) et SA (c).

Les mesures que nous avons réalisées sur ces structures sont en formation Van der Pauw (figure 5.7(a)), les pointes sont connectées en carré sur l'échantillon avec une distance inter-pointes de 500 nm sur les deux structures. Les mesures sont de type transistor, le substrat de silicium dopé n est connecté à un générateur de tension et la tension de grille est changée manuellement par pas de 1 ou 2 V de $-20 V$ à $+20 V$. Dans la suite, les mesures sur la structures HA seront présentées. Parmi les quatre pointes, deux sont les sources de courant et les deux autres mesurent la différence de potentiel dans le matériau suivant les lignes de courant. Ce sont des mesures $V(I)$. Quatre combinaisons de mesures sont effectuées au préalable à tension de grille nulle sur la structure HA, où chaque pointe devient source de courant pour connaître s'il existe une différence de résistance en fonction de l'orientation du champ électrique dans la structure. Les résultats sont tracés sur la figure 5.7(b).

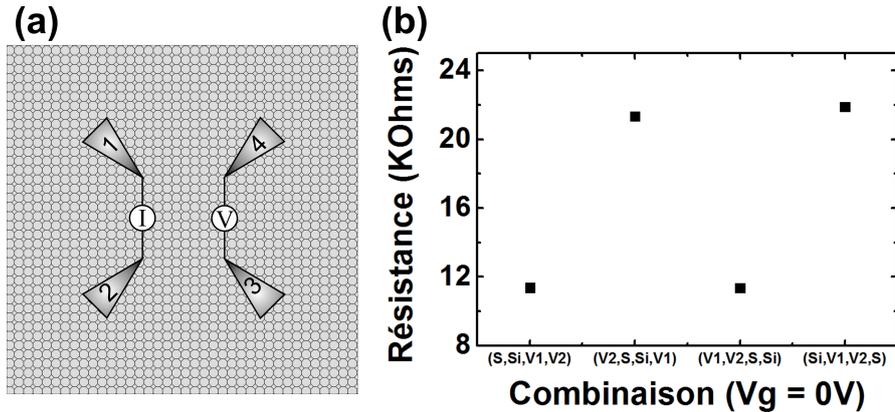


FIGURE 5.7 – (a) Schéma de la mesure Van der Pauw où les mesures se font par combinaisons de pointes. Deux pointes sont sources de courant et les deux autres pointes mesurent une différence de potentiel. Les pointes fonctionnent toujours en parallèle. C'est-à-dire que les pointes (1,2,3,4) sont respectivement la source (S), la masse (Si), une sonde de tension (V1) et une deuxième sonde de tension (V2). Dans ce cas c'est le couple (1,2) qui est source de courant. Pour les autres mesures, les couples de source deviennent les pointes (2,3) puis (3,4) et enfin (4,1). (b) Mesures de la résistance pour les quatre combinaisons de pointes.

Nous pouvons voir que les résultats sont identiques (11K Ω et 21K Ω) lorsque les mesures sont effectuées en parallèle, c'est-à-dire quand les couples de pointes (1,2) et (3,4) sont les sources et (2,3) et (4,1) sont les sources respectivement. Toutes les mesures suivantes sur la structure HA ne seront donc que suivant deux directions (S,Si,V1,V2) (le couple (1,2) est source) et (V2,S,Si,V1) (le couple (2,3) est source). Sur les deux structures, il est à noter que les pointes sont approchées et contactées grâce au MEB. En effet il est impossible de contacter le réseau par approche tunnel car le réseaux est isolé du substrat par 50 nm d'oxyde thermique. Les nano-cristaux sous les pointes subissent alors une irradiation par le faisceau du MEB.

A partir des mesures $V(I)$ et pour chaque tension de grille V_g , il est possible de faire une régression linéaire et connaître la valeur de la résistance mesurée. Pour connaître la résistance de feuillet, il suffit alors d'appliquer le facteur correctif $2\pi/\ln(2)$ dans le cas de la structure HA qui est supposée infinie. En effet l'image MEB de la figure 5.6(a) montre une structure dont les dimensions sont supérieures de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à la distance inter-pointes. La résistance mesurée en fonction de la tension de grille pour la structure HA est tracée sur la figure 5.8.

La courbe en noir représente une mesure suivant la combinaison (S,Si,V1,V2) et la courbe rouge suivant (V2,S,Si,V1). Les résistances mesurées sont plutôt faibles en comparaison avec les résistances de quelques G Ω des films minces de réseaux de NCs de PbSe à structure hexagonale compacte sans fusion des NCs[311]. Nous attribuons

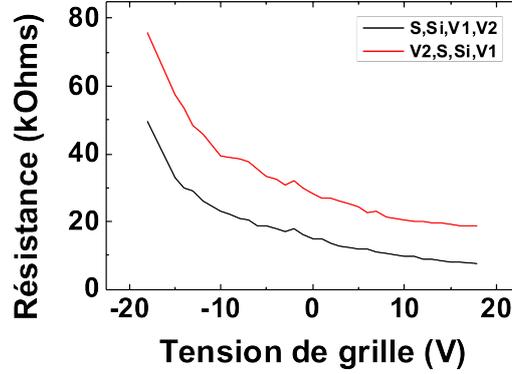


FIGURE 5.8 – Mesures de la résistance de la structure carrée HA suivant les combinaisons (S,Si,V1,V2) (en noir) et (V2,S,Si,V1) (en rouge) en fonction de la tension de grille V_g .

cette différence à la fusion des nano-cristaux pondérée par les défauts présents dans les réseaux. Nous pouvons voir également que la résistance décroît en fonction de l'augmentation de la tension de grille, ce qui nous indique que la structure HA est de type n avec une conduction par les électrons. La combinaison (V2,S,Si,V1) montre une résistance mesurée plus forte que la combinaison (S,Si,V1,V2). Cet effet peut être expliqué par le positionnement des pointes sur la structure ainsi que la direction des défauts. Sur l'image 5.9(a), nous pouvons voir un zoom de la zone de mesure de la structure HA avec les pointes schématisées sur leur position. Les défauts entourés en rouge apparaissent parallèle à la combinaison (S,Si,V1,V2) et perpendiculaire pour la combinaison (V2,S,Si,V1), ce qui expliquerait pourquoi nous avons une différence de résistance mesurée[312, 313].

A partir de la conductance, il est possible de déduire la mobilité. Cette quantité s'obtient à partir de la transconductance maximum g_{max} .

$$g_{max} = \frac{dI_{DS}}{dV_g} = \mu \frac{W}{L} C_{ox} V_{DS} \quad (5.1)$$

Dans notre cas, nous avons procédé à une régression linéaire pour connaître la résistance mesurée. Cette régression rend la transconductance indépendante de la tension source-drain V_{DS} . La formule est alors la suivante :

$$\frac{d1/R}{dV_g} = \frac{1}{V_{DS}} \frac{dI_{DS}}{dV_g} = \mu \frac{W}{L} C_{ox} \quad (5.2)$$

Nous pouvons ainsi déduire la mobilité :

$$\mu = \frac{d1/R}{dV_g} \frac{L}{WC_{ox}} \quad (5.3)$$

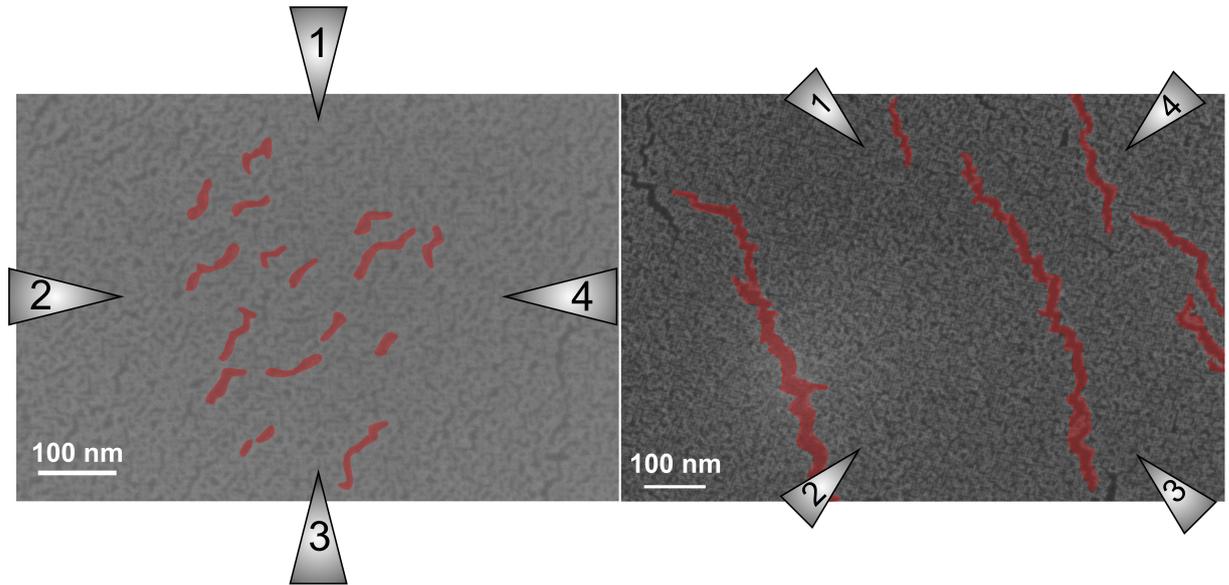


FIGURE 5.9 – Image MEB (a) de la structure HA et (b) de la structure SA avec les pointes orientées dans leur position de mesure. Les fissures sur la surface sont de couleur rouge.

Avec W/L , le ratio entre longueur et largeur de la structure. Ici nous avons estimé ce ratio égal à 1 car nous considérons la structure comme infinie. $C_{ox} = 0.690 \times 10^{-3} F/cm$ est la capacité de l'oxyde de grille.

Les mobilités de porteurs pour la structure SA et HA sont représentées sur la figure 5.11 pour trois zones différentes sur l'échantillon SA et deux sur la structure HA. Sur les deux premières zones de la structure SA, pour une combinaison (S,Si,V1,V2) (triangles pleins), nous constatons que la mobilité maximum est de $14.8 cm^2/V.s$ et $30.6 cm^2/V.s$ respectivement, ce qui est bien inférieure à la valeur déduit des mesures sur la structure HA (carrés pleins), qui sont d'environ $55 cm^2/V.s$. Pour l'autre combinaison, la mobilité chute à $4.7 cm^2/V.s$ et $8.8 cm^2/V.s$ pour la structure SA (triangles vides) pour les deux premières zones et à $17.2 cm^2/V.s$ et $37.2 cm^2/V.s$ pour la structure HA (carrés vides). Cette différence est dû à la largeur des fissures dans la zone de mesure. L'image MEB de la figure 5.6(b) présente de nombreuses craquelures sur la surface que nous pouvons retrouver à une échelle plus locale sur la figure 5.9(b). Ces craquelures s'opposent à l'établissement de courant, augmentant alors la résistance et adoucissant la pente $\frac{dI/R}{dV_g}$. Il en résulte alors une plus faible mobilité. En revanche sur la dernière zone de mesure de la structure SA, moins sujet aux défauts, nous trouvons une mobilité de $66 cm^2/V.s$.

Nous pouvons comparer ces résultats avec un calcul théorique de la mobilité dans un réseau carré. Lorsque les nano-cristaux ne sont pas fusionnés, la conduction se fait par sauts[314, 315]. La mobilité pour ce type de structure est de l'ordre de $1 cm^2/V.s$ [311, 315]. En prenant ce modèle de saut entre nano-cristaux (figure 5.10),

et en remplaçant les sauts par des sauts effectifs indépendant de la fréquence W_m , il est possible d'estimer la mobilité dans la structure carrée avec des nano-cristaux fusionnés.

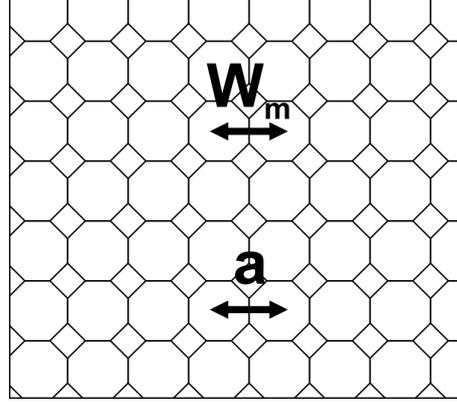


FIGURE 5.10 – Les électrons sautent de nano-cristaux en nano-cristaux avec un taux W_m indépendant de la fréquence. La distance entre nano-cristaux est a .

Nous prenons l'exemple ici d'un transport par la bande s définie par la relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k}) = E_s + 2V(\cos k_x a + \sin k_y a)$ avec E_s , l'énergie propre du nano-cristal considéré et V , le terme d'interaction entre les premiers voisins. Les états propres du système $\phi_{\vec{k}}$ sont les suivants :

$$\phi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi_s(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.4)$$

où \vec{R} représente les N sites du réseau.

La fréquence de saut W_m , est donné par la règle d'or de Fermi :

$$W_m = \alpha \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}} |\langle \phi_s(\vec{r}) / V_{hop} / \phi_{\vec{k}} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_0 - \varepsilon(\vec{k})) \quad (5.5)$$

où ε_0 est l'énergie des électrons dans la bande. V_{hop} est le potentiel de couplage qui permet à l'électron de passer d'un site à l'autre. Nous pouvons simplifier la relation précédente en tenant compte des états propres du système.

$$|\langle \phi_s(\vec{r}) / V_{hop} / \phi_{\vec{k}} \rangle|^2 = \frac{|V|^2}{N} \quad (5.6)$$

Ainsi l'équation 5.5 devient :

$$W_m = \alpha \frac{2\pi |V|^2}{\hbar N} \sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon_0 - \varepsilon(\vec{k})) = \alpha \frac{2\pi |V|^2}{\hbar} n(\varepsilon_0) \quad (5.7)$$

avec $n(\varepsilon_0) = \frac{1}{\Delta E}$, la densité d'état normalisée et ΔE la largeur de bande, qui d'après l'équation des énergies $\varepsilon(\vec{k})$ est de $8|V|$.

L'équation de mobilité prend en compte la diffusivité $D = a^2 W_m$, ce qui nous donne l'équation suivante :

$$\mu = \frac{ea^2}{kT} W_m = \alpha \frac{ea^2 \pi |V|}{\hbar k T 4} \quad (5.8)$$

En prenant pour l'application numérique $|V| = \frac{1}{2kT}$, $a = 5.4 \text{ nm}$. Nous obtenons une mobilité $\mu = 173.7 \text{ cm}^2/V.s$ qui est du même ordre de grandeur que nos mesures.

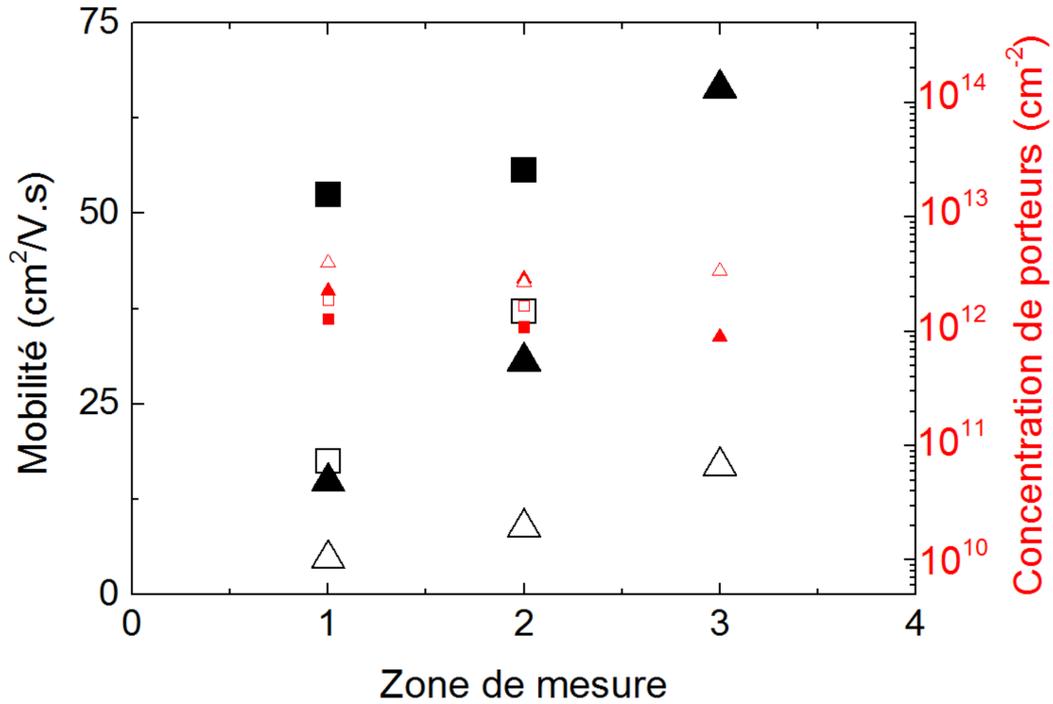


FIGURE 5.11 – Mobilité (en noir) et concentration de porteurs (en rouge) en fonction des zones de mesure sur les structures SA et HA. Les carrés pleins et vides représentent les mesures sur la structure HA pour la combinaison (S,Si,V1,V2) et (V2,S,Si,V1) respectivement tandis que les triangles pleins et vides sont pour la structure SA.

Il est intéressant de connaître la concentration de porteurs qui participe au transport dans nos mesures. Celle-ci peut être déduite de la résistivité ρ et de la mobilité mesurée précédemment par la relation $\rho = 1/n\mu e$, avec n la concentration de porteurs. Les résultats sont tracés en rouge sur la figure 5.11. Pour les mesures sur la structure SA, pour la combinaison (S,Si,V1,V2), nous trouvons une concentration de porteurs d'environ $2.27 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $2.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour les deux premières zones et $9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour la troisième. Pour l'autre combinaison, les concentrations sont respectivement $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $2.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $3.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. En ce qui concerne la structure HA, pour la première combinaison, nous avons des concen-

trations de $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour les deux zones de mesures. Pour la deuxième combinaison, nous mesurons des concentrations de $1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. En comparant ces résultats à la concentration de nano-cristaux que nous estimons égale à environ $3.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour les structures SA et HA respectivement, nous pouvons affirmer que la concentration de charge par nano-cristal est pratiquement de $1 e/NC$. Cette valeur peut surprendre car nos nano-cristaux ne sont pas dopés. Une telle concentration peut provenir de la chimie, en effet des défauts à la surface des nano-cristaux ou à l'interface entre deux nano-cristaux fusionnés peut expliquer un dopage artificiel. Cependant le MEB a été utilisé pour contacter les pointes sur la structure, irradiant ainsi les nano-cristaux. Cette irradiation provoque certainement un dopage artificiel des matériaux semi-conducteurs comme cela a été étudié par le passé avec des nano-fils d'*InAs*[316] et en accord avec la grande sensibilité des nano-matériaux comme décrite dans le chapitre 3.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence l'assemblage des super-réseaux de nano-cristaux qui suivant certains paramètres de réaction donnent des structures de type nid d'abeille (les nano-cristaux fusionnent suivant leurs facettes (110)) ou de type carré (les nano-cristaux s'attachent suivant leurs facettes (100)). La structure en nid d'abeille planaire apporte une structure de bande unique où sont présents des points de Dirac, des bandes plates et dont les caractéristiques peuvent changer grâce la géométrie du réseau et à la nature des nano-cristaux. Concernant la structure carrée étudiée, les mesures de transport à quatre pointes réalisées par la technique Van der Pauw montrent des mobilités allant jusqu'à $66 \text{ cm}^2/V.s$. Un modèle simple par saut confirme ce résultat avec une mobilité calculée proche de celles mesurées. La concentration de porteurs participants au transport est de $1 e/NC$ car les nano-cristaux sont artificiellement dopés, très certainement par l'utilisation du MEB. Cette étude ouvre la voie à la caractérisation d'autres réseaux et notamment le réseau hexagonal de nano-cristaux pour lequel il serait intéressant de prouver l'existence des cônes de Dirac et des bandes plates.

Conclusion

L'objectif initial de cette thèse était d'obtenir une meilleure compréhension de la discontinuité de bande dans les nanomatériaux à hétéro-structures. Après trois années de travail, cette tâche s'est avérée beaucoup plus ardue que prévu pour deux raisons principalement : un manque de contrôle dans la synthèse des matériaux et une grande sensibilité des matériaux aux excitations utilisées pour les caractériser.

En ce qui concerne la première raison sur la fabrication des matériaux, les nano-fils avaient semblé être un cas d'école. Les hétéro-structures à nano-fils à base de semi-conducteurs III-V existent depuis plusieurs années et il y a trois ans, nous pensions pouvoir tirer parti des nano-fils III-V fabriqués par épitaxie par jets moléculaires, technique de choix pour encapsuler les fils et permettre leur caractérisation ultérieure dans les meilleures conditions. Cependant, les analyses ont montré l'existence d'une croissance latérale qui a rendu l'interprétation des mesures spectroscopiques tunnel bien plus complexes. Ce fut le cas pour les hétéro-structures GaAs/GaAsSb/GaAs, pour lesquelles la formation d'une double coquille a été mise en évidence autour du coeur des fils. Seul le segment supérieur de GaAs ne possède pas de coquille, ce qui a rendu possible la caractérisation de la structure de bande de surface d'inclusions poly-types.

Quant à la seconde raison, il est clair que la dissipation d'énergie dans des structures de petites dimensions est moins aisée que dans les matériaux massifs. Cela génère soit des défauts ponctuels notamment en surface, voire des transformations des nanomatériaux en volume. Ce fut le cas pour les hétéro-structures à base de nano-cristaux, pour lesquelles une grande maîtrise dans leur synthèse chimique laissait penser que des mesures sous rayonnement synchrotron permettraient de déterminer les discontinuités de bande de nano-cristaux coeur-coquille. Malheureusement les hétéro-structures PbSe/CdSe ne cristallisent pas suivant le même réseau atomique et ceci conduit à une transformation de phase dès que les nano-cristaux sont caractérisés par des sources de photons ou d'électrons en ultraviolet.

Par conséquent, ce travail de thèse illustre la grande difficulté de travailler avec des nanomatériaux. Une interprétation correcte des mesures pour aboutir à une bonne compréhension des propriétés physiques nécessite aujourd'hui l'emploi de techniques variées et complémentaires. Ainsi dans le cas des nano-fils à hétéro-structures GaAs/GaAsSb qui présentent un poly-typisme dans un des segments GaAs, des controverses existent quant à la discontinuité de bande à l'interface entre le réseau Zinc-Blende et le réseau Wurtzite. Cependant tout le monde s'accorde pour dire que ces discontinuités de bande en volume sont minimales, inférieures à 100meV. Sans une analyse de surface en complément de la caractérisation volumique des fils, il est impossible de prévoir quel sera le comportement des porteurs de charge dans ces homo-jonctions. En effet, de par le piégeage différent du niveau de Fermi en surface, les porteurs de charge sous la surface ressentiront des variations de potentiel beaucoup plus grandes que 100

meV, ce qui devrait considérablement réduire leur mobilité. De la même manière ce n'est qu'en combinant analyses chimique et structurale, qu'il a été possible de comprendre pourquoi les signaux mesurés par rayonnement synchrotron changeaient avec le temps. Une fois la transformation de phase des nano-cristaux établie, l'analyse des mesures des états de valence a permis de remonter aux décalages des états de bande de valence pour des nano-cristaux PbSe/CdSe de structure Janus.

Parallèlement à l'objectif premier de déterminer la discontinuité de bande dans les nanomatériaux à hétéro-structures, la ruée vers les matériaux 2D nous a incité à utiliser le savoir-faire que nous avons dans la caractérisation multi-techniques de nanomatériaux pour étudier deux exemples de matériaux 2D nouveaux : le Silicène et les super-réseaux de nano-cristaux semi-conducteurs.

L'étude sur le Silicène a porté sur la croissance de plans multiples de Silicium à partir d'un plan de Silicène formé sur un cristal d'argent. Bien que nous n'ayons pas pu démontrer l'existence certaine de l'équivalent du graphite à partir d'atomes de Silicium, notre étude a mis en évidence une croissance de type Stranski-Krastanov où le nouveau cristal ainsi fabriqué est découplé électroniquement du cristal d'argent. Grâce à la technique STM à pointes multiples, une résistivité assez faible a été mesurée, qui se démarque de celle généralement obtenue avec des films minces de Silicium. Est-ce-qu'une telle conductivité peut avoir un intérêt en microélectronique ? Rien n'est moins sûr, mais la croissance d'un cristal de Silicium (fait de liaisons sp_3 ou sp_2) sur un substrat d'argent offre une alternative à la production de films minces de Silicium en faisant l'économie d'un substrat de Silicium et en étant compatible avec l'électronique souple.

Les récents progrès en matière de synthèse chimique permettent dorénavant de créer des structures 2D en utilisant des nano-cristaux semi-conducteurs comme brique élémentaire. Ces structures présentent des avantages évidents en termes de coût et de flexibilité de synthèse. Elles offrent en outre la possibilité de réaliser des modifications impossibles à effectuer avec tous les autres systèmes 2D. En effet, il est par exemple possible de modifier le pas du réseau en nid d'abeille en changeant la taille des nano-cristaux ou de changer le gap énergétique en procédant à un échange d'atomes au sein des nano-cristaux. Cette flexibilité dans les paramètres de la synthèse a permis d'organiser ces super-réseaux pour obtenir des géométries très variées comme l'a montré le dernier chapitre de cette thèse. La structure carrée, actuellement la mieux contrôlée à grande échelle, a de plus été caractérisée électriquement. Un modèle simple de conduction par saut prédit que les mobilités mesurées ne sont pas loin de la mobilité maximum attendue pour ces structures. Ces mobilités étant plus grandes que dans le cas de réseaux auto-assemblés de nano-cristaux, dans lesquels les nano-cristaux restent malgré tout non fusionnés, ces nouveaux solides artificiels 2D semblent très prometteurs pour élargir le champ d'applications des nano-cristaux qui se limitait jusqu'à présent à l'optique.

Bibliographie

- [1] R. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science*, 23 :5 :22–36, 1960. (Cité en page 1.)
- [2] E. Yilmaz, C. Yogi, K. Yamanaka, T. Ohta, and H. R. Byon. Promoting Formation of Noncrystalline Li_2O_2 in the Li- O_2 Battery with RuO_2 Nanoparticles. *Nano Letters*, 13(10) :4679–4684, 2013. PMID : 24024674. (Cité en page 1.)
- [3] L. Tsakalakos. *Nanotechnology for photovoltaics*. CRC Press, Hoboken, NJ, 2010. (Cité en page 1.)
- [4] K. Hiruma, K. Tomioka, P. Mohan, L. Yang, J. Noborisaka, B. Hua, A. Hayashida, S. Fujisawa, S. Hara, J. Motohisa, and T. Fukui. Fabrication of Axial and Radial Heterostructures for Semiconductor Nanowires by Using Selective-Area Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy. *Journal of Nanotechnology*, 2012 :29, 2012. (Cité en page 1.)
- [5] Y. Wu, R. Fan, and P. Yang. Block-by-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires. *Nano Letters*, 2(2) :83–86, 2002. (Cité en page 1.)
- [6] A. Fuhrer, L. E. Froberg, J. N. Pedersen, M. W. Larsson, A. Wacker, M.-E. Pistol, and L. Samuelson. Few Electron Double Quantum Dots in InAs/InP Nanowire Heterostructures. *Nano Letters*, 7(2) :243–246, 2007. PMID : 17297985. (Cité en page 1.)
- [7] S. Conesa-Boj, S. Dunand, E. Russo-Averchi, M. Heiss, D. Ruffer, N. Wyrsh, C. Ballif, and A. Fontcuberta i Morral. Hybrid axial and radial Si-GaAs heterostructures in nanowires. *Nanoscale*, 5 :9633–9639, 2013. (Cité en page 1.)
- [8] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, and Charles M. Lieber. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420(6911) :57–61, November 2002. (Cité en page 1.)
- [9] X. Jiang, Q. Xiong, S. Nam, F. Qian, Y. Li, and C. M. Lieber. InAs/InP Radial Nanowire Heterostructures as High Electron Mobility Devices. *Nano Letters*, 7(10) :3214–3218, 2007. PMID : 17867718. (Cité en page 1.)
- [10] J. Zhang, F. Huang, and Z. Lin. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale*, 2 :18–34, 2010. (Cité en page 1.)
- [11] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron. Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion. *Nano Letters*, 2(7) :781–784, 2002. (Cité en page 1.)
- [12] C. YunWei and U. Banin. Growth and Properties of Semiconductor Core/Shell Nanocrystals with InAs Cores. *Journal of the American Chemical Society*, 122(40) :9692–9702, 2000. (Cité en page 1.)

- [13] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, and X. Peng. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(41) :12567–12575, 2003. PMID : 14531702. (Cit  en page 1.)
- [14] J. Tersoff. Theory of semiconductor heterojunctions : The role of quantum dipoles. *Physical Review B*, 30 :4874–4877, Oct 1984. (Cit  en page 1.)
- [15] C. G. Van de Walle and R. M. Martin. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system. *Physical Review B*, 34 :5621–5634, Oct 1986. (Cit  en page 1.)
- [16] C. G. Van de Walle. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. *Physical Review B*, 39 :1871–1883, Jan 1989. (Cit  en page 1.)
- [17] W. R. Frensley and H. Kroemer. Theory of the energy-band lineup at an abrupt semiconductor heterojunction. *Physical Review B*, 16 :2642–2652, Sep 1977. (Cit  en page 1.)
- [18] Y.-M. Niquet and C. Delerue. Band offsets, wells, and barriers at nanoscale semiconductor heterojunctions. *Physical Review B*, 84 :075478, Aug 2011. (Cit  en page 1.)
- [19] Z. Zhu, G. Ouyang, and G. Yang. The interface effect on the band offset of semiconductor nanocrystals with type-I core-shell structure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 :5472–5476, 2013. (Cit  en page 1.)
- [20] V. I Fal’ko. Introducing 2D Materials, a new multidisciplinary journal devoted to all aspects of graphene and related two-dimensional materials. *2D Materials*, 1(1) :010201, 2014. (Cit  en page 2.)
- [21] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay. Silicene : Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon. *Physical Review Letters*, 108 :155501, Apr 2012. (Cit  en pages 2, 104, 105 et 106.)
- [22] M. Houssa, G. Pourtois, V. V. Afanasev, and A Stesmans. Can silicon behave like graphene? a first-principles study. *Applied Physics Letters*, 97(11) :112106–112106–3, Sep 2010. (Cit  en page 3.)
- [23] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu. Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111). *Nano Letters*, 12(7) :3507–3511, 2012. PMID : 22658061. (Cit  en page 3.)
- [24] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura. Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films. *Physical Review Letters*, 108 :245501, Jun 2012. (Cit  en page 3.)
- [25] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, 97(22) :223109, 2010. (Cit  en pages 3, 103 et 104.)

- [26] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, and G. Le Lay. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110) : A possible formation of silicene. *Applied Physics Letters*, 96(18) :183102, 2010. (Cité en pages 3 et 103.)
- [27] P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. M. Sheverdyaeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. Le Lay. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 96(26) :261905, 2010. (Cité en pages 3 et 103.)
- [28] Y. Makoudi, B. Baris, J. Jeannoutot, F. Palmino, B. Grandidier, and F. Cherioux. Tailored Molecular Design for Supramolecular Network Engineering on a Silicon Surface. *ChemPhysChem*, 14(5) :900–904, 2013. (Cité en page 3.)
- [29] W. H. Evers, B. Goris, S. Bals, M. Casavola, J. de Graaf, R. van Roij, M. Dijkstra, and D. Vanmaekelbergh. Low-Dimensional Semiconductor Superlattices Formed by Geometric Control over Nanocrystal Attachment. *Nano Letters*, 13(6) :2317–2323, 2013. PMID : 23050516. (Cité en pages 3, 125, 127 et 130.)
- [30] J. Ruste. *Les Techniques du vide*. GN-MEBA, 2006. (Cité en pages 9 et 10.)
- [31] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40 :178–180, Jan 1982. (Cité en pages 12 et 13.)
- [32] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review B*, 31 :805–813, Jan 1985. (Cité en page 15.)
- [33] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, 50 :1998–2001, Jun 1983. (Cité en page 15.)
- [34] N. D. Lang. Resistance of a one-atom contact in the Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review B*, 36 :8173–8176, Nov 1987. (Cité en page 15.)
- [35] N. D. Lang, A. Yacoby, and Y. Imry. Theory of a single-atom point source for electrons. *Physical Review Letters*, 63 :1499–1502, Oct 1989. (Cité en page 15.)
- [36] G. Binnig and D. P. E. Smith. Single-tube three-dimensional scanner for Scanning Tunneling Microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 57(8) :1688–1689, 1986. (Cité en page 15.)
- [37] F. Mugele, A. Rettenberger, J. Boneberg, and P. Leiderer. Step roughness on Ag(111) investigated by STM : a systematic study of tip influence . *Surface Science*, 377-379(0) :62–65, 1997. European Conference on Surface Science. (Cité en page 15.)
- [38] R. M. Feenstra, W. A. Thompson, and A. P. Fein. Real-space observation of π -bonded chains and surface disorder on *Si*(111) – 2×1 . *Physical Review Letters*, 56 :608–611, Feb 1986. (Cité en page 16.)
- [39] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen. Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface : Graphite. *Physical Review B*, 31 :2602–2605, Feb 1985. (Cité en page 16.)

- [40] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth. *Si(001) dimer structure observed with scanning tunneling microscopy*. *Physical Review Letters*, 55 :1303–1306, Sep 1985. (Cité en page 16.)
- [41] Y. Hasegawa and Ph. Avouris. Direct observation of standing wave formation at surface steps using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 71 :1071–1074, Aug 1993. (Cité en page 16.)
- [42] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta, and M. Weinert. Tunneling Spectroscopy of bcc (001) Surface States. *Physical Review Letters*, 75 :2960–2963, Oct 1995. (Cité en page 16.)
- [43] K. Nagaoka, M. J. Comstock, A. Hammack, and M. F. Crommie. Observation of spatially inhomogeneous electronic structure of *Si(100)* using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Physical Review B*, 71 :121304, Mar 2005. (Cité en page 16.)
- [44] M. Berthe, A. Urbieto, L. Perdigão, B. Grandidier, D. Deresmes, C. Deleue, D. Stiévenard, R. Rurali, N. Lorente, L. Magaud, and P. Ordejón. Electron transport via local polarons at interface atoms. *Physical Review Letters*, 97 :206801, Nov 2006. (Cité en page 16.)
- [45] 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. *Applied Physics Letters*, 61(7) :795–797, 1992. (Cité en page 16.)
- [46] 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. *Applied Physics Letters*, 74(10) :1439–1441, 1999. (Cité en page 16.)
- [47] R. M. Feenstra. Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of gold on the *GaAs(110)* surface. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 7(4) :925–930, 1989. (Cité en page 16.)
- [48] H. Paqueton and J. Ruste. *Microscopie électronique à Balayage. Principe et fonctionnement*. Technique de l'ingénieur, 2006. (Cité en pages 21 et 27.)
- [49] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer Series in Optical Sciences, 1985. (Cité en page 21.)
- [50] F. Roussel-Dherbey. *Les canon à électrons en Microscopie électronique à balayage*. Ecole d'été GN-MEBA, 2006. (Cité en page 24.)
- [51] B. Vu Thien. *Les sources d'électrons*. Réunion GN-MEBA, 2004. (Cité en pages 24, 25, 26 et 27.)
- [52] J. I Goldstein, D. A. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, 1992. (Cité en pages 24, 26, 27 et 37.)
- [53] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Dunod, 2004. (Cité en pages 24, 25, 26 et 27.)

- [54] H. Stocker, F. Jundt, and G. Guillaume. *Toute la physique*. Dunod, 1999. (Cité en page 25.)
- [55] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 1976. (Cité en pages 25, 51 et 52.)
- [56] Y. Segui. *Diélectriques. Courants de conduction*. Technique de l'ingénieur, 2000. (Cité en pages 25, 26 et 27.)
- [57] J. Cazaux. *Introduction à la physique du solide*. Masson, 1996. (Cité en pages 25 et 52.)
- [58] J. Garden, J. Ruste, and M. Troyon. *Microscopie électronique à Balayage : technologie et fonctionnement des colonnes*. Ecole d'été ANRT, 2001. (Cité en pages 26, 27 et 34.)
- [59] J. I Goldstein, D. A. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael. *Electron Guns. Scanning Electron Microscopy and X-Ray MicroaElectron*. Plenum Press, 2003. (Cité en pages 26 et 27.)
- [60] M. Champigny and J. Ruste. *Optique électronique, pprincipe et réglages pratiques*. Edition ANRT, 1985. (Cité en page 27.)
- [61] G. Fontaine. *Optique électronique, Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage*. Les Editions de Physique, 1978. (Cité en page 27.)
- [62] F. Charlot, L. Maniguet, F. Robaut, and F. Roussel-Dherbey. *Le point sur la microscopie électronique à balayage*. Spectra Analyse, 2004. (Cité en page 27.)
- [63] S. Yamamoto. Fundamentals physics of vacuum electron sources. *Reports on Progress in Physics*, 69 :181–232, 2006. (Cité en page 27.)
- [64] L. W. Swanson and G. A. Schwind. *Handbook of Charged Particle Optics, A review of ZrO/W Schottky Cathode*. CRC Press, 1997. (Cité en page 27.)
- [65] I. F. Everhart and R. F. M. Thornley. Wide-band detector for micro-ampere low energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments*, 37 :246–248, 1960. (Cité en page 30.)
- [66] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009. (Cité en pages 31, 32, 38, 39, 41 et 42.)
- [67] O. Scherzer. Sphärische und chromatische Korrektur von Elektronenlinsen. *Optik 2*, pages 114–132, 1947. (Cité en page 36.)
- [68] A. T. J. van Helvoort, D. L. Dheeraj, H. Zhouf, S. Gronsberg, G. Patriarche, B. Fimland, and H. Weman. Dark field transmission electron microscopy techniques for structural characterization of nanowire heterostructures. *Journal of Physics : Conference Series*, 241(1) :012084, 2010. (Cité en page 43.)
- [69] H. Robinson and W. F Rawlinson. The Magnetic Spectrum of the Beta-Rays Excited in MMetal by Soft X-Rays. *Philosophical Magazine*, 28 :277, 1914. (Cité en page 44.)

- [70] R. G. Steinhardt and E. J. Serfass. Surface Analysis with X-Ray Photoelectron Spectrometer. *Analytical Chemistry*, 25 :697–700, 1953. (Cit  en page 44.)
- [71] E. Sokolowski, C. Nordling, and K. Siegbahn. Chemical Shift Effect in Inner Electronic Levels of Cu Due to Oxidation. *Physical Review*, 110 :776, 1958. (Cit  en page 44.)
- [72] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, B. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg. *Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist and Wiksells, 1967. (Cit  en pages 44, 45 et 46.)
- [73] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P-F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. Werme, R. Manne, and Y. Baer. ESCA Applied to Free Molecules. *Amsterdam, North-Holland*, 1 :200, 1969. (Cit  en pages 44 et 45.)
- [74] T. A. Carlson. *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. Plenum Press, 1975. (Cit  en page 44.)
- [75] A. H. Compton and A. K. Allison. *X-Rays in Theory and Experiment*. Macmillan and Co., 1935. (Cit  en page 45.)
- [76] B. L. Henke. *Advances In X-Ray Analysis*. Plenum Press, 1962. (Cit  en page 45.)
- [77] C. S. Fadley. *Core and Valence Electronic States Studied with X-ray Photoelectron Spectroscopy*. PhD thesis, University of California at Berkely, 1970. (Cit  en page 45.)
- [78] M. O. Krause. The $M\epsilon$ X rays of Y to Rh in photoelectron spectrometry. *Chemical Physics Letters*, 10 :65, 1971. (Cit  en page 45.)
- [79] M. S. Banna and D. A. Shirley. Molecular photoelectron spectroscopy at 132.3 eV : N₂, CO, C₂H₄ and O₂. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8 :255, 1976. (Cit  en page 45.)
- [80] R. Nilsson, R. Nyholm, A. Berndtsson, J. Hedman, and C. Nordling. An yttrium $M\epsilon$ source for ESCA. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 9(4) :337–353, 1976. (Cit  en page 45.)
- [81] M. O. Krause and J. G. Ferreira. K X-ray emission spectra of Mg and Al. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 8 :2007, 1975. (Cit  en page 46.)
- [82] E. Kallne and T Aberg. Decomposition of the aluminium Ka_{1, 2} doublet. *X-Ray Spectrometry*, 4(1) :26–27, 1975. (Cit  en page 46.)
- [83] L. B. Leder and J. A. Simpson. Improved Electrical Differentiation of Retarding Potential Measurements. *Review of Scientific Instruments*, 29(7) :571–574, 1958. (Cit  en page 46.)
- [84] W. E. Spicer and C. N. Berglund. Measurement of Photoemitted Electron Energy Distributions by an ac Method. *Review of Scientific Instruments*, 35(12) :1665–1667, 1964. (Cit  en page 46.)

- [85] D.A. Huchital and J.Dane Rigden. High sensitivity electron spectrometer. *Applied Physics Letters*, 16(9) :348–351, 1970. (Cit  en page 46.)
- [86] K. D. Sevier. *Low Energy Electron Spectrometry*. Wiley, 1972. (Cit  en page 46.)
- [87] E. M. Purcell. The Focusing of Charged Particles by a Spherical Condenser. *Physical Review*, 54 :818–826, Nov 1938. (Cit  en page 46.)
- [88] H. Fellner-Feldegg, U. Gelius, B. Wannberg, A. G. Nilsson, E. Basilier, and K. Siegbahn. New developments in ESCA-instrumentation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 5(1) :643–689, 1974. (Cit  en page 46.)
- [89] W. C. Wiley and C. F. Hendee. Electron multipliers utilizing continuous strip surfaces. *Nuclear Science, IRE Transactions on*, 9(3) :103–106, 1962. (Cit  en page 46.)
- [90] K. Siegbahn, D. Hammond, H. Fellner-Feldegg, and E. F. Barnett. Electron Spectroscopy with Monochromatized X-rays. *Science*, 176(4032) :245–252, 1972. (Cit  en page 46.)
- [91] C.J. Davisson and L. Germer. The Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Bell System Technical Journal*, 7 :90–105, 1928. (Cit  en page 50.)
- [92] T. Hahn, D. S. Fokkema, M. I. Aroyo, and P. B. Konstantinov. *International tables for crystallography*. Acta Cryst., 1995. (Cit  en page 50.)
- [93] L. J. Clarke. *Surface Crystallography*. Wiley, 1985. (Cit  en pages 51 et 54.)
- [94] M. G. Lagally and J. A. Martin. Instrumentation for Low-Energy Electron Diffraction. *Review of Scientific Instruments*, 54 :1273, 1983. (Cit  en pages 54 et 55.)
- [95] K. G. Predko and M. P. Znachenok. Optical methods for finding the quality parameters of images produced on crystal phosphor screens. *Journal of Applied Spectroscopy*, 10(6) :694–696, 1969. (Cit  en page 54.)
- [96] D. G. Welkie and M. G. Lagally. Investigation of the instrument response of a vidicon-based low-energy electron diffraction system . *Applications of Surface Science*, 3(2) :272 – 292, 1979. (Cit  en page 54.)
- [97] K. D. Gronwald and M. Henzler. Epitaxy of Si(111) as studied with a new high resolving LEED system. *Surface Science*, 117(1&3) :180–187, 1982. (Cit  en page 56.)
- [98] P. Yang, R. Yan, and M. Fardy. Semiconductor Nanowire : What’s Next ? *Nano Letters*, 10(5) :1529–1536, 2010. (Cit  en page 59.)
- [99] M. Egard, S. Johansson, A.-C. Johansson, K.-M. Persson, A. W. Dey, B. M. Borg, C. Thelander, L.-E. Wernersson, and E. Lind. Vertical InAs Nanowire Wrap Gate Transistors with $f_t > 7$ GHz and $f_{max} > 20$ GHz. *Nano Letters*, 10(3) :809–812, 2010. PMID : 20131812. (Cit  en page 59.)
- [100] R. X. Yan, D. Gargas, and P. D. Yang. Nanowire photonics. *Nature Photonics*, 3 :569 – 576, 2009. (Cit  en page 59.)

- [101] M. Curreli, R. Zhang, F. N. Ishikawa, H. K. Chang, R. J. Cote, C. Zhou, and M. E. Thompson. Real-Time, Label-Free Detection of Biological Entities Using Nanowire-Based FETs. *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, 7(6) :651–667, Nov 2008. (Cit  en page 59.)
- [102] W. H llstr m, M. Lexholm, D. B. Suyatin, G. Hammarin, D. Hessman, L. Samuelson, L. Montelius, M. Kanje, and C. N. Prinz. Fifteen-Piconewton Force Detection from Neural Growth Cones Using Nanowire Arrays. *Nano Letters*, 10(3) :782–787, 2010. PMID : 20102185. (Cit  en page 59.)
- [103] L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N. P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, and S. Crankshaw. Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates. *Applied Physics Letters*, 90(4) :043115, 2007. (Cit  en page 59.)
- [104] G. E. Cirlin, V. G. Dubrovskii, I. P. Soshnikov, N. V. Sibirev, Yu. B. Samsonenko, A. D. Bouravleuv, J. C. Harmand, and F. Glas. Critical diameters and temperature domains for MBE growth of III-V nanowires on lattice mismatched substrates. *Physica Status Solidi (RRL) Rapid Research Letters*, 3(4) :112–114, 2009. (Cit  en page 59.)
- [105] D. R. Baer, M. H. Engelhard, G. E. Johnson, J. Laskin, J. Lai, K. Mueller, P. Munusamy, S. Thevuthasan, H. Wang, N. Washton, A. Elder, B. L. Baisch, A. Karakoti, S. V. Kuchibhatla, and D. Moon. Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles : Important needs and challenging opportunities. *Journal of Vacuum Science & Technology, A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(5) :050820, 2013. (Cit  en page 59.)
- [106] M. D. Pashley and K. W. Haberern. Compensating surface defects induced by Si doping of GaAs. *Physical Review Letters*, 67 :2697–2700, Nov 1991. (Cit  en pages 59 et 72.)
- [107] E. F. Schubert, J. M. Kuo, R. F. Kopf, A. S. Jordan, H. S. Luftman, and L. C. Hopkins. Fermi-level-pinning-induced impurity redistribution in semiconductors during epitaxial growth. *Physical Review B*, 42 :1364–1368, Jul 1990. (Cit  en pages 59 et 72.)
- [108] J. Motohisa, J. Noborisaka, J. Takeda, M. Inari, and T. Fukui. Catalyst-free selective-area MOVPE of semiconductor nanowires on (111)B oriented substrates. *Journal of Crystal Growth*, 272(1 4) :180 – 185, 2004. The Twelfth International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. (Cit  en page 60.)
- [109] W. Seifert, M. Borgstr m, K. Deppert, K. A. Dick, K. A. JoDick, Magnus W. L., T. Martensson, N. Sk ld, C. P. T. Svensson, Brent A. W., Reine Wallenberg L., and L. Samuelson. Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 272(1 4) :211 – 220, 2004. The Twelfth International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. (Cit  en pages 60 et 62.)

- [110] T. T. T. Vu, T. Zehender, M. A. Verheijen, S. Plissard, G. W. G. Immink, J. E. M. Haverkort, and E. P. A. M. Bakkers. High optical quality single crystal phase wurtzite and zincblende InP nanowires. *Nanotechnology*, 24(11) :115705, 2013. (Cité en page 60.)
- [111] R. Adelung, O. C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, J. Kanzow, U. Schurmann, and F. Faupel. Strain-controlled growth of nanowires within thin-film cracks. *Nature Materials*, 3 :375–379, 2004. (Cité en page 60.)
- [112] A. Gustafsson, F. Reinhardt, G. Biasiol, and E. Kapon. Low-pressure organometallic chemical vapor deposition of quantum wires on V-grooved substrates. *Applied Physics Letters*, 67(25) :3673–3675, 1995. (Cité en page 60.)
- [113] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro. Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors : An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth. *Science*, 270(5243) :1791–1794, 1995. (Cité en page 61.)
- [114] A. M. Morales and C. M. Lieber. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science*, 279(5348) :208–211, 1998. (Cité en page 61.)
- [115] K. A. Dick. A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III-V nanowires. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 54(3&4) :138–173, 2008. (Cité en page 61.)
- [116] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-Liquid-Solid Mechanism Of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89–90, 1964. (Cité en pages 61 et 62.)
- [117] P. Krogstrup, R. Popovitz-Biro, E. Johnson, M. H. Madsen, J. Nygard, and H. Shtrikman. Structural Phase Control in Self-Catalyzed Growth of GaAs Nanowires on Silicon (111). *Nano Letters*, 10(11) :4475–4482, 2010. (Cité en page 61.)
- [118] S. Plissard, K. A. Dick, X. Wallart, and P. Caroff. Gold-free GaAs/GaAsSb heterostructure nanowires grown on silicon. *Applied Physics Letters*, 96(12) :121901, 2010. (Cité en pages 61, 67, 69, 70 et 71.)
- [119] E. I. Givargizov. *Growth of Whiskers and Lamellar Crystals from Vapor*. Nauka, 1977. (Cité en pages 62 et 63.)
- [120] B. J. Ohlsson, M. T. Björk, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg. Size-, shape-, and position-controlled GaAs nano-whiskers. *Applied Physics Letters*, 79(20) :3335–3337, 2001. (Cité en page 62.)
- [121] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, N. V. Sibirev, Yu. B. Samsonenko, and V. M. Ustinov. Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy : Theory and experiment. *Physical Review B*, 71 :205325, May 2005. (Cité en page 62.)

- [122] J. C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, and G. Cirlin. GaAs nanowires formed by Au-assisted molecular beam epitaxy : Effect of growth temperature. *Journal of Crystal Growth*, 301â302(0) :853 – 856, 2007. 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy {MBE} {XIV}. (Cit  en page 62.)
- [123] A. I. Persson, L. E. Fr berg, S. Jeppesen, M. T. Bj rk, and L. Samuelson. Surface diffusion effects on growth of nanowires by chemical beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 101(3) :034313, 2007. (Cit  en page 63.)
- [124] L. E. Fr berg, W. Seifert, and J. Johansson. Diameter-dependent growth rate of InAs nanowires. *Physical Review B*, 76 :153401, Oct 2007. (Cit  en page 63.)
- [125] V. G. Dubrovskii and N. V. Sibirev. General form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius. *Journal of Crystal Growth*, 304(2) :504 – 513, 2007. (Cit  en page 63.)
- [126] E.I. Givargizov. Controlled growth of filamentary crystals and fabrication of single-crystal whisker probes. *Crystallography Reports*, 51(5) :888–894, 2006. (Cit  en page 63.)
- [127] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, and G. E. Cirlin. Kinetic model of the growth of nanodimensional whiskers by the vapor-liquid-crystal mechanism. *Technical Physics Letters*, 30(8) :682–686, 2004. (Cit  en page 63.)
- [128] V. G. Dubrovskii and N. V. Sibirev. Growth rate of a crystal facet of arbitrary size and growth kinetics of vertical nanowires. *Physical Review E*, 70 :031604, Sep 2004. (Cit  en page 63.)
- [129] E. I. Givargizov. *ighly anisotropic crystals*. Materials science of minerals and rocks. D. Reidel Pub. Co., 1987. (Cit  en page 63.)
- [130] T. Y. Tan, N. Li, and U. G sele. Is there a thermodynamic size limit of nanowires grown by the vapor-liquid-solid process? *Applied Physics Letters*, 83(6) :1199–1201, 2003. (Cit  en page 63.)
- [131] A. A. Tonkikh, G. E. Cirlin, V. G. Dubrovskii, V. M. Ustinov, and P. Werner. Suppression of dome-shaped clusters during molecular beam epitaxy of Ge on Si(100). *Semiconductors*, 38(10) :1202–1206, 2004. (Cit  en page 63.)
- [132] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, and V. M. Ustinov. Semiconductor nanowhiskers : Synthesis, properties, and applications. *Semiconductors*, 43(12) :1539–1584, 2009. (Cit  en pages 64 et 66.)
- [133] K. Ploog. Microscopical Structuring of Solids by Molecular Beam Epitaxy-Spatially Resolved Materials Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(5) :593–621, 1988. (Cit  en page 64.)
- [134] R. A. Stradling and P. C. Klipstein. *Growth and Characterisation of Semiconductors : Papers Contributing to a Short Course*. Adam Hilger, 1990. (Cit  en page 64.)
- [135] M. I. McMahon and R. J. Nelmes. Observation of a Wurtzite Form of Gallium Arsenide. *Physical Review Letters*, 95 :215505, Nov 2005. (Cit  en page 65.)

- [136] T. ITO. Simple Criterion for Wurtzite-Zinc-Blende Polytypism in Semiconductors. *Japanese journal of applied physics. Pt. 2, Letters*, 37(10) :L1217–L1220, oct 1998. (Cité en page 65.)
- [137] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, and T. Ito. An Empirical Potential Approach to Wurtzite-Zinc-Blende Polytypism in Group III-V Semiconductor Nanowires. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(3L) :L275, 2006. (Cité en page 65.)
- [138] P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui. Controlled growth of highly uniform, axial/radial direction-defined, individually addressable InP nanowire arrays. *Nanotechnology*, 16(12) :2903, 2005. (Cité en page 65.)
- [139] J. Johansson, L. S. Karlsson, C. P. T. Svensson, T. Martensson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, and W. Seifert. Structural properties of 111B -oriented III-V nanowires. *Nature Materials*, 5 :574–580, 2006. (Cité en page 65.)
- [140] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenstrom, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. *Nature Materials*, 3 :677–681, 2004. (Cité en page 65.)
- [141] J. C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M-N. Mérat-Combes, L. Travers, and F. Glas. Analysis of vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth. *Applied Physics Letters*, 87(20) :203101, 2005. (Cité en page 65.)
- [142] M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche, F. Glas, J.C. Harmand, G. E. Cirlin, and V. G. Dubrovskii. Au-assisted molecular beam epitaxy of InAs nanowires : Growth and theoretical analysis. *Journal of Applied Physics*, 102(9) :094313, 2007. (Cité en page 65.)
- [143] I. P. Soshnikov, G. Cirlin, A. A. Tonkikh, Y. u. B. Samsonenko, V. G. Dubrovskii, V. M. Ustinov, O. M. Gorbenko, D. Litvinov, and D. Gerthsen. Atomic structure of MBE-grown GaAs nanowhiskers. *Physics of the Solid State*, 47(12) :2213–2218, 2005. (Cité en pages 65 et 67.)
- [144] L. C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, and C. Chang-Hasnain. Optical properties of InP nanowires on Si substrates with varied synthesis parameters. *Applied Physics Letters*, 92(1) :013121, 2008. (Cité en page 65.)
- [145] S.-G. Ihn, J.-I. Song, Y.-H. Kim, and J. Y. Lee. GaAs nanowires on Si substrates grown by a solid source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 89(5) :053106, 2006. (Cité en page 65.)
- [146] A. Kelly, G. W. Groves, and P. Kidd. *Crystallography and Crystal Defects*. Wiley, 2000. (Cité en page 66.)
- [147] J. Bolinsson. *The Crystal Structure of III-V Semiconductor Nanowires : Growth and Characterization*. PhD thesis, Faculty of Engineering at Lung University, 2010. (Cité en pages 66, 67 et 68.)
- [148] W. Kleber. Polymorphism and polytypism in crystals. *Kristall und Technik*, 1(4) :665–666, 1966. (Cité en page 67.)

- [149] D. L. Dheeraj, G. Patriarche, H. Zhou, T. B. Hoang, A. F. Moses, S. Grönsberg, A. T. J. van Helvoort, B.-O. Fimland, and H. Weman. Growth and Characterization of Wurtzite GaAs Nanowires with Defect-Free Zinc Blende GaAsSb Inserts. *Nano Letters*, 8(12) :4459–4463, 2008. (Cité en pages 67 et 69.)
- [150] S. O. Mariager, C. B. Sørensen, M. Aagesen, J. Nygard, R. Feidenhans'l, and P. R. Willmott. Facet structure of GaAs nanowires grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 91(8) :083106, 2007. (Cité en page 67.)
- [151] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, and J. R. Morante. Nucleation mechanism of gallium-assisted molecular beam epitaxy growth of gallium arsenide nanowires. *Applied Physics Letters*, 92(6) :063112, 2008. (Cité en page 67.)
- [152] F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini, and F. Martelli. Self-catalyzed growth of GaAs nanowires on cleaved Si by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 19(27) :275711, 2008. (Cité en page 67.)
- [153] K. L. Kavanagh. Misfit dislocations in nanowire heterostructures. *Semiconductor Science and Technology*, 25(2) :024006, 2010. (Cité en page 69.)
- [154] J. Bauer, U. Pietsch, A. Davydok, A. Biermanns, J. Grenzer, V. Gottschalch, and G. Wagner. X-ray investigation of the interface structure of free standing InAs nanowires grown on GaAs $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_B$. *Applied Physics A*, 96(4) : 851 – –859, 2009. (Citenpage 69.)
- [155] F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche. Why Does Wurtzite Form in Nanowires of III-V Zinc Blende Semiconductors? *Physical Review Letters*, 99 :146101, Oct 2007. (Cité en page 72.)
- [156] K. A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M. E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. Control of III-V nanowire crystal structure by growth parameter tuning. *Semiconductor Science and Technology*, 25(2) :024009, 2010. (Cité en page 72.)
- [157] Y. N. Guo, J. Zou, M. Paladugu, H. Wang, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish. Structural characteristics of GaSb-GaAs nanowire heterostructures grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 89(23) :231917, 2006. (Cité en page 72.)
- [158] M. Jeppsson, K. A. Dick, J. B. Wagner, P. Caroff, K. Deppert, L. Samuelson, and L.-E Wernersson. GaAs/GaSb nanowire heterostructures grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 310(18) :4115 – 4121, 2008. (Cité en page 72.)
- [159] D. L. Dheeraj, G. Patriarche, L. Largeau, H. L. Zhou, A. T. J. van Helvoort, F. Glas, J. C. Harmand, B. O. Fimland, and H. Weman. Zinc blende GaAsSb nanowires grown by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 19(27) :275605, 2008. (Cité en page 72.)

- [160] P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer. Point defects and dopant diffusion in silicon. *Review of Modern Physics*, 61 :289–384, Apr 1989. (Cité en page 72.)
- [161] R. Ditchfield, D. Llera-Rodríguez, and E. G. Seebauer. Semiconductor surface diffusion : Nonthermal effects of photon illumination. *Physical Review B*, 61 :13710–13720, May 2000. (Cité en page 72.)
- [162] J. Slotte, M. Gonzalez-Debs, T. F. Kuech, and J. G. Cederberg. Influence of substrate doping and point defects on Al and Ga interdiffusion in AlSb/GaSb superlattice structures. *Journal of Applied Physics*, 102(2) :023511, 2007. (Cité en page 72.)
- [163] P. Ebert, S. Landrock, Y. P. Chiu, U. Breuer, and R. E. Dunin-Borkowski. Dopant mapping of Be δ -doped layers in GaAs tailored by counterdoping using scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters*, 101(19) :192103, 2012. (Cité en page 72.)
- [164] M. H. M. van Weert, O. Wunnicke, A. L. Roest, T. J. Eijkemans, A. Yu Silov, J. E. M. Haverkort, G. W. 't Hooft, and E. P. A. M. Bakkers. Large redshift in photoluminescence of p-doped InP nanowires induced by Fermi-level pinning. *Applied Physics Letters*, 88(4) :043109, 2006. (Cité en page 72.)
- [165] D. Wang, Y.-L. Chang, Q. Wang, J. Cao, D. B. Farmer, R. G. Gordon, and H. Dai. Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 126(37) :11602–11611, 2004. PMID : 15366907. (Cité en page 72.)
- [166] 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 Letters*, 9(9) :3268–3274, 2009. PMID : 19658399. (Cité en page 72.)
- [167] R. E. Algra, M. A. Verheijen, M. T. Borgstrom, L.-F. Feiner, G. Immink, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers. Twinning superlattices in Indium phosphide nanowires. *Nature*, 456 :369–372, 2008. (Cité en page 72.)
- [168] P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messing, K. Deppert, and L. Samuelson. Controlled polytypic and twin-plane superlattices in III-V nanowires. *Nature Nanotechnology*, 4 :50–55, 2009. (Cité en page 72.)
- [169] K. A. Dick, C. Thelander, L. Samuelson, and P. Caroff. Crystal Phase Engineering in Single InAs Nanowires. *Nano Letters*, 10(9) :3494–3499, 2010. (Cité en page 72.)
- [170] S. Assali, I. Zardo, S. Plissard, D. Kriegner, M. A. Verheijen, G. Bauer, A. Meijerink, A. Belabbes, F. Bechstedt, J. E. M. Haverkort, and E. P. A. M. Bakkers. Direct Band Gap Wurtzite Gallium Phosphide Nanowires. *Nano Letters*, 13(4) :1559–1563, 2013. (Cité en page 72.)
- [171] S. A. Dayeh, D. Susac, K. L. Kavanagh, E. T. Yu, and D. Wang. Structural and Room-Temperature Transport Properties of Zinc Blende and Wurtzite InAs

- Nanowires. *Advanced Functional Materials*, 19(13) :2102–2108, 2009. (Cit  en page 72.)
- [172] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand, and V. Zwiller. Crystal Phase Quantum Dots. *Nano Letters*, 10(4) :1198–1201, 2010. PMID : 20205446. (Cit  en page 72.)
- [173] 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 Letters*, 11(6) :2424–2429, 2011. (Cit  en page 72.)
- [174] A. De and Craig E. Pryor. Predicted band structures of III-V semiconductors in the wurtzite phase. *Physical Review B*, 81 :155210, Apr 2010. (Cit  en page 72.)
- [175] M. Heiss, S. Conesa-Boj, J. Ren, H. . H. Tseng, A. Gali, A. Rudolph, E. Uccelli, F. Peiro, J. R. Morante, D. Schuh, E. Reiger, E. Kaxiras, J. Arbiol, and A. Fontcuberta i Morral. Direct correlation of crystal structure and optical properties in Wurtzite/Zinc-blende GaAs nanowire heterostructures. *Physical Review B*, 83 :045303, Jan 2011. (Cit  en pages 72 et 81.)
- [176] P. Kusch, S. Breuer, M. Ramsteiner, L. Geelhaar, H. Riechert, and S. Reich. Band gap of wurtzite GaAs : A resonant Raman study. *Physical Review B*, 86 :075317, Aug 2012. (Cit  en pages 72 et 81.)
- [177] R. Gurwitz, A. Tavor, L. Karpeles, I. Shalish, W. Yi, G. Seryogin, and V. Narayanamurti. Bandgap and band discontinuity in Wurtzite/Zinc-blende GaAs homomaterial heterostructure. *Applied Physics Letters*, 100(19) :191602, 2012. (Cit  en pages 72 et 81.)
- [178] I. Karpov, N. Venkateswaran, G. Bratina, W. Gladfelter, A. Franciosi, and L. Sorba. Arsenic cap layer desorption and the formation of GaAs(001)c(4x4) surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 13(5) :2041–2048, 1995. (Cit  en page 73.)
- [179] A. M. Munshi, Dasa L. D., J. Todorovic, Antonius T.J. van H., H. Weman, and Bjorn-Ove F. Crystal phase engineering in self-catalyzed GaAs and GaAs/GaAsSb nanowires grown on Si(111). *Journal of Crystal Growth*, 372(0) :163 – 169, 2013. (Cit  en page 76.)
- [180] 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. (Cit  en page 76.)
- [181] B. Siemens, C. Domke, P. Ebert, and K. Urban. Steps on CdSe (11 $\bar{2}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 0) cleavage surfaces : Evidence for crack propagation in competing cleavage planes. *Physical Review B*, 59 :3000–3007, Jan 1999. (Cit  en page 76.)
- [182] E. Hilner, U. Hakanson, L. E. Fr berg, M. Karlsson, P. Kratzer, E. Lundgren, L. Samuelson, and A. Mikkelsen. Direct Atomic Scale Imaging of III-V Nanowire Surfaces. *Nano Letters*, 8(11) :3978–3982, 2008. (Cit  en page 76.)

- [183] S. Gaan, R. M. Feenstra, P. Ebert, R. E. Dunin-Borkowski, J. Walker, and E. Towe. Structure and electronic spectroscopy of steps on GaAs(110) surfaces. *Surface Science*, 606(1&2) :28 – 33, 2012. (Cité en pages 78 et 80.)
- [184] G. Brammertz, Y. Mols, S. Degroote, V. Motsnyi, M. Leys, G. Borghs, and M. Caymax. Low-temperature photoluminescence study of thin epitaxial GaAs films on Ge substrates. *Journal of Applied Physics*, 99(9) :093514, 2006. (Cité en page 78.)
- [185] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47 :558–561, Jan 1993. (Cité en page 78.)
- [186] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18) :8207–8215, 2003. (Cité en page 78.)
- [187] Y.-S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha. Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V direct band-gap semiconductors. *Physical Review B*, 82 :205212, Nov 2010. (Cité en page 78.)
- [188] B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, Ph. Ebert, and K. Urban. Comparison between ab initio theory and scanning tunneling microscopy for (110) surfaces of III-V semiconductors. *Physical Review B*, 58 :7799–7815, Sep 1998. (Cité en page 78.)
- [189] N. D. Jager, P. Ebert, K. Urban, R. Krause-Rehberg, and E. R. Weber. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of semi-insulating GaAs. *Physical Review B*, 65 :195318, May 2002. (Cité en page 80.)
- [190] P. Ebert, S. Landrock, Y. Jiang, K. H. Wu, E. G. Wang, and R. E. Dunin-Borkowski. Electronically Nonalloyed State of a Statistical Single Atomic Layer Semiconductor Alloy. *Nano Letters*, 12(11) :5845–5849, 2012. (Cité en page 80.)
- [191] A. Sabitova, P. Ebert, A. Lenz, S. Schaafhausen, L. Ivanova, M. Dahne, A. Hoffmann, R. E. Dunin-Borkowski, A. Förster, B. Grandidier, and H. Eisele. Intrinsic bandgap of cleaved ZnO(11 $\bar{2}$ 0) surfaces. *Applied Physics Letters*, 102(2) :021608, 2013. (Cité en page 80.)
- [192] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, and S. Iijima. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 430(7002) :870–873, 2004. (Cité en page 83.)
- [193] L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, D. J. Fu, and Y. L. Liu. The sensitivity of gas sensor based on single ZnO nanowire modulated by helium ion radiation. *Applied Physics Letters*, 91(17) :173110, 2007. (Cité en page 83.)
- [194] J. Kotakoski, C. H. Jin, O. Lehtinen, K. Suenaga, and A. V. Krasheninnikov. Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers. *Physical Review B*, 82 :113404, Sep 2010. (Cité en page 83.)
- [195] A. V. Krasheninnikov and F. Banhart. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. *Nat Mater*, 6(10) :723–733, October 2007. (Cité en page 83.)

- [196] F. Börrnert, L. Fu, S. Gorantla, M. Knupfer, B. Büchner, and M. H. Rümmeli. Programmable Sub-nanometer Sculpting of Graphene with Electron Beams. *ACS Nano*, 6(11) :10327–10334, 2012. (Cité en page 83.)
- [197] E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C. M. van Kats, M. L. Brongersma, and A. Polman. Colloidal Ellipsoids with Continuously Variable Shape. *Advanced Materials*, 12(20) :1511–1514, 2000. (Cité en page 83.)
- [198] L. Sun, A. V. Krashennnikov, T. Ahlgren, K. Nordlund, and F. Banhart. Plastic Deformation of Single Nanometer-Sized Crystals. *Physical Review Letters*, 101 :156101, Oct 2008. (Cité en page 83.)
- [199] S. Dai, J. Zhao, L. Xie, Y. Cai, N. Wang, and J. Zhu. Electron-Beam-Induced Elastic-Plastic Transition in Si Nanowires. *Nano Letters*, 12(5) :2379–2385, 2012. (Cité en page 83.)
- [200] M. Meyns, N. G. Bastus, Y. Cai, A. Kornowski, B. H. Juárez, H. Weller, and C. Klinke. Growth and reductive transformation of a gold shell around pyramidal cadmium selenide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 20 :10602–10605, 2010. (Cité en page 83.)
- [201] M. A. van Huis, A. Figuerola, C. Fang, A. Béché, H. W. Zandbergen, and L. Manna. Chemical Transformation of Au-Tipped CdS Nanorods into AuS/Cd Core/Shell Particles by Electron Beam Irradiation. *Nano Letters*, 11(11) :4555–4561, 2011. (Cité en page 83.)
- [202] E. Frydman, H. Cohen, R. Maoz, and J. Sagiv. Monolayer Damage in XPS Measurements As Evaluated by Independent Methods. *Langmuir*, 13(19) :5089–5106, 1997. (Cité en page 83.)
- [203] H. Döllefeld, C. McGinley, S. Almousalami, T. Möller, H. Weller, and A. Eychmüller. Radiation-induced damage in x-ray spectroscopy of CdS nanoclusters. *The Journal of Chemical Physics*, 117(19) :8953–8958, 2002. (Cité en page 83.)
- [204] C. Miko, M. Milas, J. W. Seo, R. Gaal, A. Kulik, and L. Forro. Effect of ultraviolet light irradiation on macroscopic single-walled carbon nanotube bundles. *Applied Physics Letters*, 88(15) :151905, 2006. (Cité en page 83.)
- [205] F. Tao, Michael E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron, and G. A. Somorjai. Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles. *Science*, 322(5903) :932–934, 2008. (Cité en page 83.)
- [206] H. Borchert, D. V. Talapin, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, A. R. B. de Castro, T. Möller, and H. Weller. High resolution photoemission study of CdSe and CdSe/ZnS core-shell nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, 119(3) :1800–1807, 2003. (Cité en page 83.)
- [207] C. McGinley, H. Borchert, D. V. Talapin, S. Adam, A. Lobo, A. R. B. de Castro, M. Haase, H. Weller, and T. Moller. Core-level photoemission study of the InAs/CdSe nanocrystalline system. *Physical Review B*, 69 :045301, Jan 2004. (Cité en page 83.)

- [208] K. Huang, R. Demadrille, M. G. Silly, F. Sirotti, P. Reiss, and O. Renault. Internal Structure of InP/ZnS Nanocrystals Unraveled by High-Resolution Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy. *ACS Nano*, 4(8) :4799–4805, 2010. (Cité en page 83.)
- [209] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Böberl, G. Springholz, F. Schäffler, K. Koike, H. Harada, and M. Yano. Centrosymmetric PbTe-CdTe quantum dots coherently embedded by epitaxial precipitation. *Applied Physics Letters*, 88(19) :192109, 2006. (Cité en page 84.)
- [210] J. M. Pietryga, D. J. Werder, D. J. Williams, J. L. Casson, R. D. Schaller, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth. Utilizing the Lability of Lead Selenide to Produce Heterostructured Nanocrystals with Bright, Stable Infrared Emission. *Journal of the American Chemical Society*, 130(14) :4879–4885, 2008. (Cité en page 84.)
- [211] B. De Geyter, Y. Justo, I. Moreels, K. Lambert, P. F. Smet, D. Van Thourhout, A. J. Houtepen, D. Grodzinska, C. de Mello Donega, A. Meijerink, D. Vanmaekelbergh, and Z. Hens. The Different Nature of Band Edge Absorption and Emission in Colloidal PbSe/CdSe Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano*, 5(1) :58–66, 2011. (Cité en page 84.)
- [212] J. Habinshuti. *Du nano-cristal de PbSe à l'hétéro-structure PbSe/CdSe : Synthèse chimique et caractérisation des propriétés physiques*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille1, 2011. (Cité en page 84.)
- [213] I. Moreels, K. Lambert, D. De Muynck, F. Vanhaecke, D. Poelman, J. C. Martins, G. Allan, and Z. Hens. Composition and Size-Dependent Extinction Coefficient of Colloidal PbSe Quantum Dots. *Chemistry of Materials*, 19(25) :6101–6106, 2007. (Cité en page 84.)
- [214] K. Lambert, B. De Geyter, I. Moreels, and Z. Hens. PbTe/CdTe Core/Shell Particles by Cation Exchange, a HR-TEM study. *Chemistry of Materials*, 21(5) :778–780, 2009. (Cité en pages 84, 91 et 98.)
- [215] Y. Justo, I. Moreels, K. Lambert, and Z. Hens. Langmuir-Blodgett monolayers of colloidal lead chalcogenide quantum dots : morphology and photoluminescence. *Nanotechnology*, 21(29) :295606, 2010. (Cité en page 84.)
- [216] J. W. Stouwdam, J. Shan, F. C. J. M. van Veggel, A. G. Pattantyus-Abraham, J. F. Young, and M. Raudsepp. Photostability of Colloidal PbSe and PbSe/PbS Core/Shell Nanocrystals in Solution and in the Solid State. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(3) :1086–1092, 2007. (Cité en page 85.)
- [217] A. Osherov, M. Shandalov, V. Ezersky, and Y. Golan. Epitaxy and orientation control in chemical solution deposited PbS and PbSe monocrystalline films. *Journal of Crystal Growth*, 304(1) :169 – 178, 2007. (Cité en page 86.)
- [218] Y. M. Park, R. Andre, J. Kasprzak, Le S. Dang, and E. Bellet-Amalric. Molecular beam epitaxy of CdSe epilayers and quantum wells on ZnTe substrate. *Applied Surface Science*, 253(16) :6946 – 6950, 2007. The 4th International

- Workshop on Basic Aspects of Nonequilibrium Plasmas Interacting with Surfaces; Negative ions, their function & designability, and 4th EU-Japan Joint Symposium on plasma Processes 4th {BANPIS}. (Cit  en page 86.)
- [219] Collaboration : Authors and editors of the volumes III/17E-17F-41C. Lead selenide (PbSe) energy gap and band structure. In O. Madelung, U. R ssler, and M. Schulz, editors, *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, volume 41C of *Landolt-B rnstein - Group III Condensed Matter*, pages 1–8. Springer Berlin Heidelberg, 1998. (Cit  en page 87.)
- [220] T. Dietl, J. Gutowski, B. H nerlage, F. Matsukara, B. K. Meyer, and D. Strauch. *New Data and Updates for IV-IV, III-V, II-VI and I-VII Compounds, their Mixed Crystals and Diluted Magnetic Semiconductors*. Springer Berlin, 2011. (Cit  en page 87.)
- [221] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, and D. A. Shirley. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 9 :600–621, Jan 1974. (Cit  en page 87.)
- [222] R. W. Meulenbergh, J. R.I. Lee, A. Wolcott, J. Z. Zhang, L. J. Terminello, and T. van Buuren. Determination of the Exciton Binding Energy in CdSe Quantum Dots. *ACS Nano*, 3(2) :325–330, 2009. PMID : 19236067. (Cit  en page 87.)
- [223] H. B. Michaelson. Relation Between an Atomic Electronegativity Scale and the Work Function. *IBM Journal of Research and Development*, 22(1) :72–80, Jan 1978. (Cit  en page 87.)
- [224] I. Swart, Z. Sun, D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth. Hole-Induced Electron Transport through Core-Shell Quantum Dots : A Direct Measurement of the Electron-Hole Interaction. *Nano Letters*, 10(5) :1931–1935, 2010. (Cit  en page 87.)
- [225] G. Allan and C. Delerue. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals. *Physical Review B*, 70 :245321, Dec 2004. (Cit  en pages 87 et 126.)
- [226] K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, P. Liljeroth, G. Mahieu, B. Grandidier, C. Delerue, and G. Allan. Electron-phonon coupling and intervalley splitting determine the linewidth of single-electron transport through PbSe nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, 131(22) :224510, 2009. (Cit  en page 87.)
- [227] G. Paolucci and K. C. Prince. Surface core-level shift of lead sulfide. *Physical Review B*, 41 :3851–3853, Feb 1990. (Cit  en page 87.)
- [228] J. A. Leiro, K. Laajalehto, I. Kartio, and M. H. Heinonen. Surface core-level shift and phonon broadening in PbS(100). *Surface Science*, 412–413(0) :L918 – L923, 1998. (Cit  en page 87.)

- [229] F. Maeda, Y. Watanabe, T. Scimeca, and M. Oshima. Surface structure of Se-treated GaAs(001) from angle-resolved analysis of core-level photoelectron spectra. *Physical Review B*, 48 :4956–4959, Aug 1993. (Cit  en page 89.)
- [230] W. Chen, A. Kahn, P. Soukiassian, P. S. Mangat, J. Gaines, C. Ponzoni, and D. Olego. ZnSe(100) surface : Atomic configurations, composition, and surface dipole. *Physical Review B*, 49 :10790–10793, Apr 1994. (Cit  en page 89.)
- [231] A. J. Nelson, G. Berry, Angus Rockett, D. K. Shuh, J. A. Carlisle, D. G. J. Sutherland, and L. J. Terminello. Observation of core-level binding energy shifts between (100) surface and bulk atoms of epitaxial CuInSe₂. *Applied Physics Letters*, 70(14) :1873–1875, 1997. (Cit  en page 89.)
- [232] T. Deniozou, N. Esser, T. Schulmeyer, and R. Hunger. A (4x2) reconstruction of CuInSe₂ (001) studied by low-energy electron diffraction and soft x-ray photoemission spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(5) :052102, 2006. (Cit  en page 89.)
- [233] P. John, T. Miller, T. C. Hsieh, A. P. Shapiro, A. L. Wachs, and T. C. Chiang. Photoemission studies of CdTe(100) and the Ag-CdTe(100) interface : Surface structure, growth behavior, Schottky barrier, and surface photovoltage. *Physical Review B*, 34 :6704–6712, Nov 1986. (Cit  en page 89.)
- [234] A. Wall, Y. Gao, A. Raisanen, A. Franciosi, and J. R. Chelikowsky. Electron density of states of CdTe. *Physical Review B*, 43 :4988–4993, Feb 1991. (Cit  en page 89.)
- [235] A. P. J. Stampfl, P. Hofmann, O. Schaff, and A. M. Bradshaw. Valence-band structure of cubic CdS as determined by angle-resolved photoemission. *Physical Review B*, 55 :9679–9684, Apr 1997. (Cit  en page 89.)
- [236] S. Evans and J. M. Thomas. Electronic structure of the oxides of lead. Part 1.-A study using X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy of the oxidation of polycrystalline lead. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 71 :313–328, 1975. (Cit  en page 89.)
- [237] A. L. Hagstr m and A. Fahlman. The Electronic Structure of PbSe and Its Interaction with O₂ Adsorbate Layers. *Physica Scripta*, 16(5-6) :432, 1977. (Cit  en page 89.)
- [238] B. A. Orłowski, E. Guziewicz, B. J. Kowalski, T. Story, S. Mickevicius, A. Y. Sipatov, M. Chernyshova, I. N. Demchenko, N. Barrett, M. Taniguchi, A. Kimura, H. Sato, C. A. Sebenne, J. P. Lacharme, R. Medicherla, and W. Drube. Photoemission study of EuS/PbS electronic structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 362(1&2) :198 – 201, 2004. Proceedings of the Sixth International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS). (Cit  en page 90.)
- [239] I. Moreels, B. Fritzing, J. C. Martins, and Z. Hens. Surface Chemistry of Colloidal PbSe Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 130(45) :15081–15086, 2008. (Cit  en page 90.)

- [240] V. Petkov, I. Moreels, Z. Hens, and Y. Ren. PbSe quantum dots : Finite, off-stoichiometric, and structurally distorted. *Physical Review B*, 81 :241304, Jun 2010. (Cit  en page 90.)
- [241] K. A. Abel, P. A. FitzGerald, T.-Y. Wang, T. Z. Regier, M. Raudsepp, S. P. Ringer, G. G. Warr, and F. C. J. M. van Veggel. Probing the Structure of Colloidal Core/Shell Quantum Dots Formed by Cation Exchange. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(6) :3968–3978, 2012. (Cit  en pages 90, 92 et 98.)
- [242] P. Liljeroth, P. A. Z. 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. *Physical Review Letters*, 95 :086801, Aug 2005. (Cit  en page 91.)
- [243] D. Grodzinska, F. Pietra, M. A. van Huis, D. Vanmaekelbergh, and C. de Mello Donega. Thermally induced atomic reconstruction of PbSe/CdSe core/shell quantum dots into PbSe/CdSe bi-hemisphere hetero-nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 21 :11556–11565, 2011. (Cit  en pages 91, 98, 99 et 100.)
- [244] T. H. Nguyen, J. Habinshuti, Y. Justo, R. Gomes, G. Mahieu, S. Godey, J. P. Nys, S. Carrillo, Z. Hens, O. Robbe, S. Turrell, and B. Grandidier. Charge carrier identification in tunneling spectroscopy of core-shell nanocrystals. *Physical Review B*, 84 :195133, Nov 2011. (Cit  en page 91.)
- [245] A. Ebina, K. Asano, and T. Takahashi. Surface properties of clean, and with adsorbed oxygen, surfaces of CdTe (110), 111, and (100) and of CdSe 0001 studied by electron-energy-loss spectroscopy and Auger-electron spectroscopy. *Physical Review B*, 22 :1980–1991, Aug 1980. (Cit  en page 91.)
- [246] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, and A. P. Alivisatos. X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(15) :4109–4117, 1994. (Cit  en page 91.)
- [247] C. J. Vesely and D. W. Langer. Electronic Core Levels of the IIB – VIA Compounds. *Physical Review B*, 4 :451–462, Jul 1971. (Cit  en page 91.)
- [248] V. Leute and R. Schmidt. *Zeitschrift f r Physikalische Chemie*, 172 :81, 1991. (Cit  en page 92.)
- [249] M. A. Pietrzyk, K. Gas, A. Szczerbakow, W. Szuszkiewicz, P. Dziawa, B. A. Orłowski, B. J. Kowalski, and R. L. Johnson. Annual report DESY. 2009, 2009. (Cit  en page 92.)
- [250] B. A. Orłowski, M. A. Pietrzyk, A. Szczerbakow, B. J. Kowalski, A. Reszka, K. Gas, W. Szuszkiewicz, V. Domukhovski, S. Mickevicius, R. L. Johnson, S. Thiess, and W. Drube. Annual report DESY. 2010, 2010. (Cit  en page 92.)
- [251] S. Bals, M. Casavola, M. A. van Huis, S. Van Aert, K. J. Batenburg, G. Van Tendeloo, and D. Vanmaekelbergh. Three-Dimensional Atomic Ima-

- ging of Colloidal Core/Shell Nanocrystals. *Nano Letters*, 11(8) :3420–3424, 2011. (Cité en page 92.)
- [252] M. Casavola, M. A. van Huis, S. Bals, K. Lambert, Z. Hens, and D. Vanmaekelbergh. Anisotropic Cation Exchange in PbSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals of Different Geometry. *Chemistry of Materials*, 24(2) :294–302, 2012. (Cité en pages 92 et 99.)
- [253] M. A. van Huis, L. T. Kunneman, K. Overgaag, Q. Xu, G. Pandraud, H. W. Zandbergen, and D. Vanmaekelbergh. Low-Temperature Nanocrystal Unification through Rotations and Relaxations Probed by in Situ Transmission Electron Microscopy. *Nano Letters*, 8(11) :3959–3963, 2008. (Cité en page 96.)
- [254] W. Heiss, E. Kaufmann, M. Böberl, T. Schwarzl, G. Springholz, G. Hesser, F. Schaffler, K. Koike, H. Harada, M. Yano, R. Leitsmann, L. E. Ramos, and F. Bechstedt. Highly luminescent nanocrystal quantum dots fabricated by lattice-type mismatched epitaxy. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 35(2) :241 – 245, 2006. Proceedings of the 14th International Winterschool on New Developments in Solid State Physics -Charges and spins in nanostructures : basics and devices. (Cité en page 99.)
- [255] M. Law, J. M. Luther, Q. Song, B. K. Hughes, C. L. Perkins, and A. J. Nozik. Structural, Optical, and Electrical Properties of PbSe Nanocrystal Solids Treated Thermally or with Simple Amines. *Journal of the American Chemical Society*, 130(18) :5974–5985, 2008. (Cité en page 99.)
- [256] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004. (Cité en page 101.)
- [257] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Ultrathin Epitaxial Graphite : 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52) :19912–19916, 2004. (Cité en page 101.)
- [258] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438 :197–200, 2005. (Cité en pages 101 et 102.)
- [259] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature*, 438 :201–204, 2005. (Cité en page 101.)
- [260] X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, and E. Y. Andrei. Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. *Nature*, 462 :192–195, 2009. (Cité en page 101.)
- [261] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9â10) :351 – 355, 2008. (Cité en page 101.)

- [262] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30) :10451–10453, 2005. (Cité en page 101.)
- [263] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of Graphene. *Nature Mat*, 6 :183–191, 2007. (Cité en page 101.)
- [264] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Review of Modern Physics*, 81 :109–162, Jan 2009. (Cité en pages 101 et 102.)
- [265] M. Pumera. Electrochemistry of graphene : new horizons for sensing and energy storage. *The Chemical Record*, 9(4) :211–223, 2009. (Cité en page 101.)
- [266] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457 :706–710, 2009. (Cité en page 101.)
- [267] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters*, 100 :016602, Jan 2008. (Cité en page 102.)
- [268] A. Venugopal, J. Chan, X. Li, C. W. Magnuson, W. P. Kirk, L. Colombo, R. S. Ruoff, and E. M. Vogel. Effective mobility of single-layer graphene transistors as a function of channel dimensions. *Journal of Applied Physics*, 109(10) :104511, 2011. (Cité en page 103.)
- [269] S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc, and S. K. Banerjee. Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric. *Applied Physics Letters*, 94(6) :062107, 2009. (Cité en page 103.)
- [270] L. Tao, J. Lee, H. Li, R. D. Piner, R. S. Ruoff, and D. Akinwande. Inductively heated synthesized graphene with record transistor mobility on Oxidized Silicon substrates at room temperature. *Applied Physics Letters*, 103(18) :183115, 2013. (Cité en page 103.)
- [271] Z. Chen and J. Appenzeller. Mobility extraction and quantum capacitance impact in high performance graphene field-effect transistor devices. In *Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International*, pages 1–4, Dec 2008. (Cité en page 103.)
- [272] Z. Zhang, H. Xu, H. Zhong, and L.-M. Peng. Direct extraction of carrier mobility in graphene field-effect transistor using current-voltage and capacitance-voltage measurements. *Applied Physics Letters*, 101(21) :213103, 2012. (Cité en page 103.)
- [273] C.-C. Liu, W. Feng, and Y. Yao. Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium. *Physical Review Letters*, 107 :076802, Aug 2011. (Cité en pages 103 et 104.)

- [274] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, and S. Ciraci. Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium. *Physical Review Letters*, 102 :236804, Jun 2009. (Cit  en pages 103 et 104.)
- [275] Y. Ding and J. Ni. Electronic structures of silicon nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 95(8) :083115, 2009. (Cit  en page 103.)
- [276] G. G. Guzman-Verri and L. C. Lew Yan Voon. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Physical Review B*, 76 :075131, Aug 2007. (Cit  en page 104.)
- [277] C. Joachim. *Atomic Scale Interconnection Machines : Proceedings of the 1st AtMol European Workshop Singapore 28th-29th June 2011*. Advances in Atom and Single Molecule Machines. Springer, 2012. (Cit  en page 106.)
- [278] D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli, and A. Molle. Local Electronic Properties of Corrugated Silicene Phases. *Advanced Materials*, 24(37) :5088–5093, 2012. (Cit  en page 106.)
- [279] R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai. Structural transition of silicene on Ag(111). *Surface Science*, 608(0) :297 – 300, 2013. (Cit  en page 106.)
- [280] P. De Padova, P. Vogt, A. Resta, J. Avila, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn, T. Hirahara, T. Shirai, S. Hasegawa, M. Carmen Asensio, and G. Le Lay. Evidence of Dirac fermions in multilayer silicene. *Applied Physics Letters*, 102(16) :163106, 2013. (Cit  en pages 109 et 114.)
- [281] A. Resta, T. Leoni, C. Barth, A. Ranguis, C. Becker, T. Bruhn, and P. Vogt. Atomic Structures of Silicene Layers Grown on Ag(111) : Scanning Tunneling Microscopy and Noncontact Atomic Force Microscopy Observations. *Science Reports*, 3 :1, 2013. (Cit  en page 109.)
- [282] K. Yagi, H. Minoda, and M. Degawa. Step bunching, step wandering and faceting : self-organization at Si surfaces. *Surface Science Reports*, 43(2â4) :45 – 126, 2001. (Cit  en page 111.)
- [283] H. Minoda, T. Shimakura, K. Yagi, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn von Hoegen. Formation of hill and valley structures on Si(001) vicinal surfaces studied by spot-profile-analyzing LEED. *Physical Review B*, 61 :5672–5678, Feb 2000. (Cit  en page 111.)
- [284] T. David, J. K. Gimzewski, D. Purdie, B. Reihl, and R. R. Schlittler. Epitaxial growth of C60 on Ag(110) studied by scanning tunneling microscopy and tunneling spectroscopy. *Physical Review B*, 50 :5810–5813, Aug 1994. (Cit  en page 111.)
- [285] K. Gl ockler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. B ohringer, R. Berndt, and W.-D Schneider. Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of {PTCDA} and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110). *Surface Science*, 405(1) :1 – 20, 1998. (Cit  en page 111.)

- [286] P. D. Padova, J. Avila, A. Resta, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn, P. Vogt, M. C. Asensio, and G. Le Lay. The quasiparticle band dispersion in epitaxial multilayer silicene. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(38) :382202, 2013. (Cité en page 113.)
- [287] M. X. Chen and M. Weinert. Revealing the Substrate Origin of the Linear Dispersion of Silicene/Ag(111). *Nano Letters*, 14(9) :5189–5193, 2014. PMID : 25115310. (Cité en page 113.)
- [288] L. B. Valdes. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2) :420–427, Feb 1954. (Cité en page 115.)
- [289] F. M. Smits. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell System Technical Journal*, 37(3) :711–718, 1958. (Cité en page 115.)
- [290] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobarra, T. Kanagawa, T. Tanikawa, I. Matsuda, C. I. Petersen, T. M. Hansen, P. Boggild, and F. Grey. Electrical conduction through surface superstructures measured by microscopic four-point probes. *Surface Review and Letters*, 10(06) :963–980, 2003. (Cité en page 116.)
- [291] I. Matsuda, C. Liu, T. Hirahara, M. Ueno, T. Tanikawa, T. Kanagawa, S. Hobarra, R. and Yamazaki, S. Hasegawa, and K. Kobayashi. Electron-Phonon Interaction and Localization of Surface-State Carriers in a Metallic Monolayer. *Physical Review Letters*, 99 :146805, Oct 2007. (Cité en page 117.)
- [292] L. Hao. *STM Point Contacts to Silicon : Role of Surface Recombination and Generation*. Arizona State University, 2008. (Cité en page 116.)
- [293] B. Bourlon, C. Miko, L. Forro, D. C. Glattli, and A. Bachtold. Determination of the Intershell Conductance in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 93 :176806, Oct 2004. (Cité en page 117.)
- [294] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, 7 :406–411, 2008. (Cité en page 117.)
- [295] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21 :3324–3334, 2011. (Cité en page 119.)
- [296] W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner, and R. S. Ruoff. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters*, 95(12) :261905, 2009. (Cité en page 119.)
- [297] Y. Miyasaka, A. Nakamura, and J. Temmyo. Graphite Thin Films Consisting of Nanograins of Multilayer Graphene on Sapphire Substrates Directly Grown by Alcohol Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(4S) :04DH12, 2011. (Cité en page 119.)
- [298] P. Zhang, E. Tevaarwerk, B. Park, D. E. Savage, G. K. Celler, I. Knezevic, P. G. Evans, M. A. Eriksson, and Max G. Lagally. Electronic transport in nanometre-scale silicon-on-insulator membranes. *Nature*, 439(7077) :703–706, February 2006. (Cité en page 120.)

- [299] W. H. Evers, B. D. Nijs, L. Filion, S. Castillo, M. Dijkstra, and D. Vanmaekelbergh. Entropy-Driven Formation of Binary Semiconductor-Nanocrystal Superlattices. *Nano Letters*, 10(10) :4235–4241, 2010. (Cité en page 123.)
- [300] A. Dong, J. Chen, P. M. Vora, J. M. Kikkawa, and C. B. Murray. Binary nanocrystal superlattice membranes self-assembled at the liquid-air interface. *Nature*, 466 :474–477, 2010. (Cité en page 124.)
- [301] M. A. Boles and D. V. Talapin. Connecting the dots. *Science*, 344(6190) :1340–1341, 2014. (Cité en page 124.)
- [302] M. P. Boneschanscher, W. H. Evers, J. J. Geuchies, T. Altantzis, B. Goris, F. T. Rabouw, S. A. P. van Rossum, H. S. J. van der Zant, L. D. A. Siebbeles, G. Van Tendeloo, I. Swart, J. Hilhorst, A. V. Petukhov, S. Bals, and D. Vanmaekelbergh. Long-range orientation and atomic attachment of nanocrystals in 2D honeycomb superlattices. *Science*, 344(6190) :1377–1380, 2014. (Cité en page 124.)
- [303] C. Fang, M. A. van Huis, D. Vanmaekelbergh, and H. W. Zandbergen. Energetics of Polar and Nonpolar Facets of PbSe Nanocrystals from Theory and Experiment. *ACS Nano*, 4(1) :211–218, 2010. PMID : 20099911. (Cité en page 126.)
- [304] E. Kalesaki, C. Delerue, C. Morais Smith, W. Beugeling, G. Allan, and D. Vanmaekelbergh. Dirac Cones, Topological Edge States, and Nontrivial Flat Bands in Two-Dimensional Semiconductors with a Honeycomb Nanogeometry. *Physical Review X*, 4 :011010, Jan 2014. (Cité en page 128.)
- [305] C. Wu, D. Bergman, L. Balents, and S. Das Sarma. Flat Bands and Wigner Crystallization in the Honeycomb Optical Lattice. *Physical Review Letters*, 99 :070401, Aug 2007. (Cité en page 129.)
- [306] K. Sun, Z. Gu, H. Katsura, and S. Das Sarma. Nearly Flatbands with Nontrivial Topology. *Physical Review Letters*, 106 :236803, Jun 2011. (Cité en page 129.)
- [307] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium : Topological insulators. *Review of Modern Physics*, 82 :3045–3067, Nov 2010. (Cité en page 129.)
- [308] X.-L. Qi and S.-C. Zhang. Topological insulators and superconductors. *Review of Modern Physics*, 83 :1057–1110, Oct 2011. (Cité en page 129.)
- [309] W. Beugeling, N. Goldman, and C. M. Smith. Topological phases in a two-dimensional lattice : Magnetic field versus spin-orbit coupling. *Physical Review B*, 86 :075118, Aug 2012. (Cité en page 129.)
- [310] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. *Physical Review Letters*, 95 :226801, Nov 2005. (Cité en page 129.)
- [311] D. V. Talapin and C. B. Murray. PbSe Nanocrystal Solids for n- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors. *Science*, 310(5745) :86–89, 2005. (Cité en pages 129, 130, 132 et 134.)

-
- [312] R. Parthasarathy, X.-M. Lin, and H. M. Jaeger. Electronic Transport in Metal Nanocrystal Arrays : The Effect of Structural Disorder on Scaling Behavior. *Physical Review Letters*, 87 :186807, Oct 2001. (Cité en page 133.)
- [313] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chemical Reviews*, 110(1) :389–458, 2010. PMID : 19958036. (Cité en page 133.)
- [314] M. A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, Shigeyasu Uno, Z. A. K. Durani, and W. I. Milne. Hopping conduction in size-controlled Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 100(1) :014303, 2006. (Cité en page 134.)
- [315] Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse, and M. Law. Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids. *Nano Letters*, 10(5) :1960–1969, 2010. (Cité en page 134.)
- [316] C. Durand, M. Berthe, Y. Makoudi, J.-P. Nys, R. Leturcq, P. Caroff, and B. Grandidier. Persistent enhancement of the carrier density in electron irradiated InAs nanowires. *Nanotechnology*, 24(27) :275706, 2013. (Cité en page 137.)

Résumé :

Le développement de nanomatériaux semi-conducteurs s'accompagne d'une complexification de leur structure cristalline et de leur composition chimique. Les interfaces y constituent un élément essentiel, qu'il est nécessaire d'étudier. Pour cela, il faut disposer d'outils de caractérisation adaptés, qui sont décrits dans le premier chapitre de ce mémoire. Ces instruments ont tout d'abord servi à explorer des nano-fils semi-conducteurs à hétéro-structures (chapitre 2), dans lesquels des inclusions poly-types présentent un piégeage du niveau de Fermi en surface, conduisant ainsi à la formation de jonctions surfaciques i-p. Dans un second temps, des nano-cristaux à hétéro-structures ont été analysés (chapitre 3). Les mesures ont révélé une transformation de phase des nano-cristaux sous excitation lumineuse, qui a pour origine une différence de structure cristalline des deux matériaux de base. En parallèle, des études ont été menées sur de nouveaux matériaux à deux dimensions constitués de pores : le silicène (chapitre 4), l'équivalent du graphène à base d'atomes de silicium uniquement, et des super-réseaux de nano-cristaux semi-conducteurs fusionnés, possédant une structure poreuse (chapitre 5). Dans les deux cas, après avoir étudié la structure cristalline des matériaux, des mesures de transport ont été effectuées grâce à la technique de mesure par microscopie à effet tunnel à pointe multiple. De par la faible résistivité mesurée, ces matériaux servent de système modèle unique pour comprendre le transport dans des réseaux poreux à deux dimensions.

Mots clés : Caractérisation physique, Microscopie à Effet Tunnel, Microscopie Electronique, Interfaces, Hétéro-structures, Discontinuité de bande, Nano-fils, Nano-cristaux, Réseaux bidimensionnels.

Abstract : The development of semi-conductor nanomaterials takes along with an increase of the complexity regarding their crystalline structure and chemical composition. Interfaces are essential in accounting for the physical properties of the materials and require a thorough investigation. It relies on the use of specific instruments, that are described in the first section of this work. These instruments are then used to explore hetero-structure nanowires, that contain poly-types segments with different Fermi level pinnings at the surface, leading to $i - p$ junctions (section 2). Hetero-structure nanocrystals have also been characterized (section 3). Their study has revealed a phase transformation under light irradiation, that is attributed to the different crystalline structures between their core and their shell. Along with these investigations, novel two-dimensional semi-conductor crystals have been explored due to the exotic electronic structures that they could exhibit. Silicene, the Graphene analog, and porous networks of semi-conductor nanocrystals have been studied (section 4 and 5 respectively). The transport properties have been characterized with multiple probes Scanning Tunneling Microscopy and have revealed the uniqueness of these systems to improve our understanding of the electrical transport in two-dimensional crystals.

Keywords : Physical characterization, Scanning Tunneling Microscopy, Electron Microscopy, Interfaces, Hetero-structures, Band offsets, Nanowires, Nanocrystals, Two-dimensional Super-lattices.
