

N° d'ordre : 42278

Université des Sciences et Technologies de Lille  
Ecole Doctorale des Sciences pour l'Ingénieur

## **THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lille 1**

Spécialité : Micro et Nanotechnologies

présenté par

**Moussa BIAYE**

---

**Caractérisation de Propriétés électroniques et électromécaniques  
de nanocristaux colloïdaux par Microscopie à Force Atomique en  
ultravide**

---

Soutenue le 08 Décembre 2016 devant le jury composé de :

Christian LOPPACHER	Professeur, Université Aix-Marseille	Rapporteur
Brice GAUTIER	Professeur, INSA Lyon	Rapporteur
Benjamin GREVIN	Chargé de Recherche, SPrAM Grenoble	Examineur
Łukasz BOROWIK	Ingénieur de Recherche, CEA-LETI Grenoble	Examineur
Laurence RESSIER	Professeur, INSA Toulouse	Examineur
Thierry MÉLIN	Directeur de Recherche, IEMN-CNRS	Directeur de Thèse



## Remerciements

---

Cette thèse a été effectuée à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN-CNRS) entre 2013 et 2016. Je tiens à remercier Monsieur Lionel Buchailot, directeur de l'IEMN, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans le laboratoire et d'avoir mis à disposition tous les moyens nécessaires pour le bon déroulement de ces travaux de recherche.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse Thierry Mélin, pour m'avoir apporté un grand appui durant ces années de recherche. Sa rigueur scientifique et son sens de l'écoute m'ont rendu très fier de lui et je suis content d'avoir travaillé sous sa direction.

J'aimerais remercier mes deux rapporteurs Christian Loppacher et Brice Gautier pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce présent manuscrit. Merci également à Łukasz Borowik pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ces travaux, scientifiquement et techniquement enrichissants ont été le fruit de deux projets ANR (ANR Blanc NANOKAN et ANR P2N NANOFLEXITOUCH). Ainsi, mon travail de recherche n'aurait sans doute pas abouti sans ces nombreuses et riches collaborations. Merci donc à tous les collaborateurs des deux projets ANR, en commençant par ceux du laboratoire LPCNO de Toulouse. Merci à Laurence Ressler en tant que membre examinateur aussi, Jérémie Grisolia, Guillaume Viau, Mélanie Gauvin, Benoît Viallet pour les discussions très scientifiques et fructueuses autour de ces travaux, tout au long de ces trois années. Merci également à Neralagatta Sangeetha pour la synthèse des nanoparticules colloïdales et les clichés TEM fournis. Merci à Nicolas Decorde avec qui j'ai effectué des séries de dépôts de nanoparticules colloïdales par CSA.

Je voudrais également remercier les membres de l'équipe SDYNA de l'IEMN pour leur collaboration; notamment Guillaume Copie pour la partie Simulation dynamique sur les Molécules MUDA fonctionnalisant les NPs d'Or étudiées. Fabrizio Cléri et Christophe Krzeminski pour les discussions autour de ces simulations.

Mes remerciements vont également à Uri Banin et son équipe à l'Université de Jérusalem en Israël pour la synthèse de nanocristaux d'InAs et les nombreuses discussions autour de ces nanocristaux. Merci à Kamil Kradkowski et à Yorai Amit pour la synthèse et les clichés TEM fournis.

Merci aussi à Athmane Tadjine et Chrisophe Delerue du groupe Physique de l'IEMN pour les calculs de liaisons fortes et discussions autour des nanocristaux d'InAs.

Un grand merci à Benjamin Grevin du groupe SPrAM de l'INAC-CEA-CNRS à Grenoble, à la fois membre du jury et avec qui j'ai partagé de très longues journées de mesures et de nombreuses discussions autour des expériences d'illumination sous laser des NCx pérovskites de CsPbBr<sub>3</sub>, dans le cadre du projet Nanokan. J'ai été impressionné par sa rigueur scientifique et son humanisme. Merci à Peter Reiss et son équipe au SPrAM pour la synthèse chimique de ces nanocristaux.

J'adresse mes remerciements aussi à toutes les personnes au sein de l'IEMN qui ont eu à participer et qui m'ont aidé dans mes travaux. Je veux nommer Heinrich Diesinger qui a pleinement participé à la compréhension et la bonne marche des expériences sous vide notamment sur la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) mais également qui s'est beaucoup investi dans le projet NanoFlexiTouch. Merci à Dominique Deresmes, Jean Philippe Nys pour leurs contributions dans les parties techniques sur le microscope et les nombreuses discussions. Merci à Charlène Brillard pour ta compagnie et les mesures à l'AFM à l'air effectuées ensemble. Merci à Natalia Turek et à Sylvie Godey pour les expériences basse température sous Joule Thomson/AFM-STM. Merci également à Maxime Berthe et à mon collègue de bureau, Yannick Lambert pour leur compagnie.

Un merci spécial à Isabelle Jankowiak de sa confiance pour les deux années de cours TP d'électronique à l'IUT et à tous les collègues du parcours Mesures Physiques.

J'aimerais remercier également le personnel administratif de l'IEMN, particulièrement Florence Senez et Nora Benbahlouli pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Je tiens à remercier aussi tous les thésards, post-docs et ingénieur du laboratoire avec qui j'ai partagé de nombreux moments conviviaux. Merci à Yoann Lechaux, Colin Mismar, Mohamed Ridaoui, Jaouad Marzouk, Khadim Daffé, Fuanki Bavedila, Srisaran Venkatachalam.

Merci également à l'équipe FINANO du LSPM à l'université de Paris13 pour leurs appuis en master.

Un très spécial merci à la famille Diouf du Sénégal à laquelle je suis très reconnaissant. Merci à Cheikh Diouf, sa femme Anna Diallo et ses enfants pour leur soutien sans faille. Merci à Cheikh Saïd Sall, imam Cheikh Ahmed Tidiane N'diaye, Aliou Konté pour leurs soutiens et conseils et à tous les membres de la Hadara de Paris.

Mes pensées vont également à mes parents, mes frères et sœurs restés loin du froid du nord de la France, ainsi qu'à ma belle-famille (Diaw, frères et sœurs) et à tous mes amis du Sénégal et d'ici qui m'ont également soutenu.

Pour finir, un grand merci à ma très chère femme Bintou Diaw pour sa compréhension, son soutien tout au long de ces années de recherche. Merci d'avoir pu résister aux caprices de la petite Djeynaba.

*A la mémoire de mes parents*

*À ma fille Djeynaba*

*À ma femme Bintou*

*À mes frères et sœurs*

"C'est quoi une vie d'homme ? C'est le combat de l'ombre et de la lumière... C'est une lutte entre l'espoir et le désespoir, entre la lucidité et la ferveur... Je suis du côté de l'espérance, mais d'une espérance conquise, lucide, hors de toute naïveté."

*Aimé CÉSAIRE*

## Listes des Acronymes et Symboles

### Acronymes :

AFM:	Microscopie à Force Atomic (Atomic Force Microscopy)		
AM-KPFM:	Microscopie Kelvin en Modulation d'Amplitude		
BSPP:	Bis (p-Sulfonatophenyl) Phenyl Phosphine		
c-AFM :	Microscopie en mode contact (Conducting-Atomic Force Microscopy)		
CB:	Bande de conduction (Conduction Band)		
CBM:	Conduction Band minimum		
CIT:	Citrate		
CPD :	Différence de Potentiel de Contact (Contact Potential Difference)		
CSA :	Assemblage Convectif (Convective Self Assembly)		
CVD:	Dépôt Chimique en Phase Vapeur (Chemical Vapor Deposition)		
DDA:	Dodecylamine		
DDAB:	Didodecyl-dimethylammonium		
EFM :	Microscopie à Force Electrostatique		
FM-KPFM :	Microscopie à Force de Kelvin en Modulation de Fréquence		
FN:	Fowler-Nordheim		
FO:	Fibre Optique		
FWHM :	largeur à mi-hauteur (Full width at Half Maximum)		
GISAXS :	Grazing-incidence small-angle scattering		
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital		
HOPG :	Graphite hautement ordonnée (Highly Ordered Pyrolytic Graphite)		
ITO :	Oxyde d'Indium dopé à l'Etain (Indium Tin Oxide)		
JT/AFM-STM:	Joule/Thomson-AFM et STM		
KPFM :	Kelvin Probe Force Microscopy ; Microscopie à Force de Kelvin		
LUMO:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital		
MD:	Dynamique Moléculaire		
MET:	Microscopie Electronique en Transmission		
MPA :	3-Mercapto Propionic Acid	MUDA :	11-MercaptoUndecanoic Acid
Nc-AFM :	Microscopie à Force Atomique en mode non-contact		
NCx :	Nanocristaux	NPs :	Nanoparticules
OA:	Acide Oléique	ODE:	Octadécène
PECVD :	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)		
PET :	Polytéréphtalate d'éthylène	PL:	PhotoLuminescence
PLL :	Boucle à verrouillage de Phase (Phase Lock Loop)		
PMMA :	polyméthacrylate de méthyle (PolyMethyl MethAcrylate)		

PSD :	Position Sensitive Detector		
SAXS :	Diffusion des rayons X aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering)		
SCM :	Microscopie de mesures de capacité (Scanning Capacitance Microscopy)		
SPM :	Microscopie à Sonde de balayage (Scanning Probe Microscopy)		
SPV :	Surface PhotoVoltage		
STM :	Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy)		
TDSP :	Tris (4,6-Dimethyl-3-Sulfonatophenyl) Phosphine		
TOP :	Trioctylphosphine	TOPO :	Oxyde de trioctylphosphine
TVS:	Spectroscopie de tension de transition (Transition Voltage Spectroscopy)		
UHV:	Ultra vide (Ultra High Vacuum)		
VB :	Bande de Valence (Valence Band)	VBM :	Valence Band Maximum
VT-AFM :	Microscope à Force Atomique à Température Variable		

### Symboles :

$a$ :	rayon de contact	$a_B$ :	rayon de Bohr	$A_{pp}$ :	Amplitude d'oscillation
$\beta$ :	Constante tunnel				
$d_{ligand}$ :	Longueur de ligand				
$e$ :	Charge élémentaire				
$\epsilon$ :	Constante diélectrique du matériau	$\epsilon_0$ :	Permittivité du vide		
$E$ :	Energie	$E_f$ :	Energie du niveau de Fermi		
$F$ :	Force appliquée	$F_0$ :	Amplitude de la force d'action ac		
$f_{mod}$ :	Fréquence de modulation	$f_r$ :	Fréquence de résonance		
$\Delta f$ :	décalage de fréquence				
$G$ :	Conductance mesurée				
$h$ :	constante de Planck	$H$ :	Constante de Hamaker		
$I$ :	le courant				
$k$ :	Constante de raideur du levier	$k_B$ :	Constante de Boltzmann		
$m$ :	masse de l'électron				
$Q$ :	Facteur de qualité du cantilever				
$r$ :	rayon de la particule	$R$ :	résistance mesurée		
$T$ :	Température	$\tau$ :	temps caractéristique de mesure		
$V$ :	la tension appliquée	$V_{nc}$ :	Potentiel électrostatique du nanocristal		
$\omega$ :	Pulsation propre du levier				
$\gamma$ :	Décalage en fréquence normalisé				
$\phi$ :	hauteur de la barrière tunnel	$\varphi$ :	déphasage mesuré		
$\lambda$ :	longueur d'onde				



# Sommaire

---

Remerciements.....	i
Listes des acronymes et symboles .....	vi
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Microscopie champ proche.....	6
1.1. Généralités.....	7
1.2. Microscopie à force atomique.....	9
1.3. Microscopie à Sonde de Kelvin.....	19
1.4. Conclusion .....	25
1.5. Références Bibliographiques.....	26
Chapitre 2 : Propriétés électromécaniques d'assemblées de nanoparticules colloïdales .....	30
2.1. Introduction.....	31
2.2. Synthèse et assemblage de jauges verticales.....	38
2.3. Caractérisation électriques des assemblées de NPs .....	42
2.4. Propriétés électromécaniques des assemblées de nanoparticules.....	50
2.5. Conclusion .....	56
2.6. Références Bibliographiques.....	57
Chapitre 3 : Propriétés électrostatiques des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux d'InAs	60
3.1. Introduction.....	62
3.2. Dépôt des NCx d'InAs sur surface .....	71
3.3. Caractérisation des nanocristaux sous UHV .....	75
3.4. Analyse des tailles et signaux KPFM des NCx .....	82
3.5. Potentiel électrostatique des NCx.....	88
3.6. Analyse dans un modèle de jonction NC/substrat.....	93
3.7. Potentiel électrostatique des NCx intrinsèques .....	95
3.8. Conclusion .....	96
3.7. Références bibliographiques : .....	97
Conclusion générale et perspectives.....	101
Annexe A : Photo-transferts de charges de nanocristaux colloïdaux de CsPbBr <sub>3</sub> .....	103
Annexe B : Mesures complémentaires sur nanocristaux colloïdaux d'InAs.....	115
Annexe C : Modélisation par dynamique moléculaire sur MUDA.....	119
Annexe D : Propriétés électromécaniques de nanoparticules d'ITO.....	124
Annexe E : Copie de publication.....	131
Listes des publications et conférences.....	140
Listes des figures et tableaux.....	142
Résumé .....	144
Abstract .....	145



## Introduction générale

### Sommaire :

---

<b>Contexte et objectifs :</b> .....	<b>1</b>
<b>Organisation du manuscrit :</b> .....	<b>3</b>
<b>Bibliographie de l'introduction :</b> .....	<b>4</b>

---

### Contexte et objectifs :

L'étude des nanostructures colloïdales, de l'élaboration à leur caractérisation physique, a connu des avancées considérables ces deux dernières décennies. Ces nanostructures possèdent des propriétés remarquables en termes de structure électronique (propriétés d'atomes artificiels par exemple) ou en ce qui concerne leurs domaines d'application (émetteurs optiques par exemple) [1].

La compréhension des propriétés électroniques de ces nanostructures est une question clé en nanosciences et en nanotechnologies. En ce qui concerne les applications, les mécanismes de transport électronique, de transferts de charge, ou de formation de dipôles d'interface [2] sont des processus physiques fondamentaux qui interviennent, par exemple, dans le fonctionnement des dispositifs électroniques comme les transistors, ou dans les composants optoélectroniques comme les cellules solaires. Pour sonder et comprendre ces propriétés à l'échelle nanométrique, une technique expérimentale essentielle est la microscopie champ proche (microscopie à effet tunnel ou à force atomique) développée à partir des années 1980, et qui permet de cartographier la topographie surface de nanomatériaux, ou d'en sonder les propriétés électroniques ou mécaniques, à l'échelle nanométrique.

C'est dans ce contexte général que se sont déroulés mes travaux de thèse, qui ont été financés à partir de deux projets de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) impliquant l'IEMN. Un premier projet plutôt fondamental (projet ANR Blanc NANOKAN, en collaboration avec les laboratoires SPrAM, FEMTO-ST et IM2NP) visait à développer des mesures électrostatiques locales à résolution spatiale ultime, appliquées à des systèmes modèles : nanostructures, molécules individuelles ou auto-assemblées. Un second projet plus appliqué (projet ANR P2N NANOFLEXITOUCH, en collaboration avec le LPCNO et la start-up NANOMADE), visait à développer des jauges de contrainte à partir d'assemblages de nanoparticules colloïdales, pour la réalisation d'écrans tactiles à base de nanoparticules [6].

Ces deux projets sur lesquels je me suis impliqué ont pour dénominateurs communs : (i) la caractérisation ou l'utilisation de nanoparticules ou de nanocristaux de semiconducteurs ; (ii) le recours à des techniques en champ proche en tant qu'outil de caractérisation, et en particulier de microscopie à force atomique. J'ai plus particulièrement conduit des études expérimentales pour ces deux projets sur le même microscope à force atomique en ultravide à température variable (VT-AFM, Omicron), qui est un microscope permettant de réaliser à la fois des études électriques en courant (conducting AFM), ou de l'imagerie non-contact (nc-AFM) associée à la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) [3].

### **Travaux réalisés dans le cadre du projet NANOKAN**

Les travaux réalisés dans le cadre du projet NANOKAN ont eu pour but de développer des mesures électrostatiques locales sur des systèmes modèles à l'état solide, ou sur des systèmes modèles moléculaires individuels ou auto-assemblés, dans un contexte général de développement de techniques électrostatiques en champ proche ayant par exemple permis de cartographier les charges élémentaires portées par des adatoms d'or individuels ( $\text{Au}/\text{Au}^\ominus$ ) sur substrats isolants avec une résolution sub-nanométrique [4], ou encore de réaliser des expériences de spectroscopie de charge de boîtes quantiques de semi-conducteurs à sensibilité de charge unique [5].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à caractériser des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux individuels d'Arséniure d'Indium ( $\text{InAs}$ ) dopés ou non-intentionnellement dopés de tailles inférieures à 10 nm (synthèse : groupe de U. Banin, Israël). Cette étude vise à mesurer les taux de dopage effectifs de ces nanocristaux par microscopie à sonde de Kelvin [2], et à comprendre les processus de transfert de charges entre les nanocristaux et leur environnement (dans notre cas, lorsque les nanocristaux sont déposés sur un substrat d'HOPG, cf chapitre 3), dans un régime physique de fort confinement quantique et coulombien. L'analyse des images de microscopie à sonde de Kelvin permet d'identifier des nanocristaux individuels ionisés portant un quantum de charge, et la transition entre le régime d'équilibre ou hors équilibre entre les nanocristaux et leur environnement.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la mesure des porteurs photogénérés dans des nanocristaux colloïdaux de pérovskites ( $\text{CsPbBr}_3$ ) sur substrat HOPG. La synthèse des nanocristaux a été réalisée au SPrAM, CEA-CNRS (équipe de P. Reiss). J'ai réalisé les mesures de photopotential de surface par microscopie à sonde de Kelvin sous illumination, également au SPrAM (collaboration avec B. Grévin dans le cadre de NANOKAN).

## **Travaux réalisés dans le cadre du projet NANOFLEXITOUCH**

Dans ce projet, le travail réalisé par l'IEMN visait à comprendre les mécanismes de transport à travers des assemblages de nanoparticules colloïdales (monocouches ou quelques monocouches), par techniques de microscopie à force atomique. Nous avons pour ce faire fabriqué des cavités submicroniques dans du PMMA présentant un fond métallisé, dans lesquelles des nanoparticules d'or et d'ITO sont ensuite assemblées par technique Convective Self Assembly (CSA) (voir chapitre 2). Les jauges "verticales" ainsi réalisées peuvent être adressées via la pointe d'un AFM en mode contact, permettant de mesurer des spectroscopies courant-tension  $I(V)$  en fonction de la force d'appui et/ou de la température, et ainsi d'accéder aux propriétés de transport à travers les assemblées de particules. Nous avons pu mettre en évidence un transport tunnel (a contrario d'un régime de transport cohérent) allant du régime linéaire au régime Fowler Nordheim, et extrait les modules d'Young effectifs des assemblées de nanoparticules.

### **Organisation du manuscrit :**

Hormis les travaux réalisés sur nanocristaux pérovskites, qui seront présentés en annexe, ce manuscrit de thèse est composé de trois chapitres.

Le premier chapitre décrit de manière concise les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse, et en particulier la microscopie à force atomique en mode non contact (nc-AFM) et la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM), utilisées en environnement ultra vide.

Le deuxième chapitre décrit les études réalisées dans le cadre du projet NANOFLEXITOUCH, afin de comprendre les mécanismes de conduction électrique à travers des assemblées de nanoparticules d'or et d'ITO fonctionnalisées par des ligands organiques, qui jouent le rôle de zone active dans des jauges de contrainte à base de nanoparticules.

Le troisième chapitre s'inscrit dans le cadre du projet NANOKAN. Le travail visait à quantifier les transferts de charge associés à des nanocristaux semiconducteurs colloïdaux individuels d'Arséniure d'Indium (InAs) dopés ou non-intentionnellement dopés (source : U. Banin, Univ Jérusalem). La caractérisation électrostatique par microscopie KPFM en comparaison avec une modélisation électrostatique par COMSOL permet de comprendre les mécanismes de transfert de charges entre les nanocristaux et le substrat (HOPG) : états de surface, dopage intentionnel, confinement quantique.

Finalement, une conclusion résumera tous les résultats significatifs obtenus et abordera les perspectives ouvertes par les travaux réalisés.

### **Bibliographie de l'introduction :**

- [1] Talapin, D. V., Lee, J.-S., Kovalenko, M. V. & Shevchenko, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* 110, 389–458 (2010).
- [2] Ł. Borowik, K. Kusiaku, D. Deresmes, D. Théron, H. Diesinger, T. Mélin, T. Nguyen-Tran and P. Roca i Cabarrocas, Mapping charge transfers between quantum levels using noncontact atomic force microscopy, *Phys. Rev. B* 82 073302 (2010).
- [3] F. Krok, K. Sajewicz, J. Konior, M. Goryl, P. Piatkowski, and M. Szymonski. Lateral resolution and potential sensitivity in Kelvin probe force microscopy: Towards understanding of the sub-nanometer resolution. *Phys. Rev. B* 77, 235427 (2008).
- [4] L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl, and G. Meyer. Measuring the Charge State of an Adatom with Noncontact Atomic Force Microscopy. *Science*, 324, pp 1428-1431, (2009).
- [5] R. Stomp, Y. Miyahara, S. Schaer, Q. Sun, H. Guo, P. Grutter, S. Studenikin, P. Poole, and A. Sachrajda. Detection of Single-Electron Charging in an Individual InAs Quantum Dot by Noncontact Atomic-Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 94, 056802 (2005).
- [6] L. Ressier, B. Viallet, J. Grisolia, L. Songeons, E. Mouchel, and L. Czornomaz, U.S. Patent No. 10 (08 2010).



## Chapitre I : Microscopie champ proche

### Sommaire :

---

<b>1.1. Généralités.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Microscopie à force atomique.....</b>	<b>9</b>
1.2.1. Principe.....	9
1.2.2. Dispositif expérimental.....	9
1.2.3. Différents modes de l'AFM.....	11
1.2.4. Forces d'interactions.....	17
<b>1.3. Microscopie à Sonde de Kelvin.....</b>	<b>19</b>
1.3.1. Principe.....	19
1.3.2. AM-KPFM.....	22
1.3.3. FM-KPFM.....	22
1.3.4. Mesure de CPD par spectroscopies $df(V)$ .....	23
1.3.5. AM-KPFM versus FM-KPFM.....	24
<b>1.4. Conclusion.....</b>	<b>25</b>
<b>1.5. Références Bibliographiques.....</b>	<b>26</b>

---

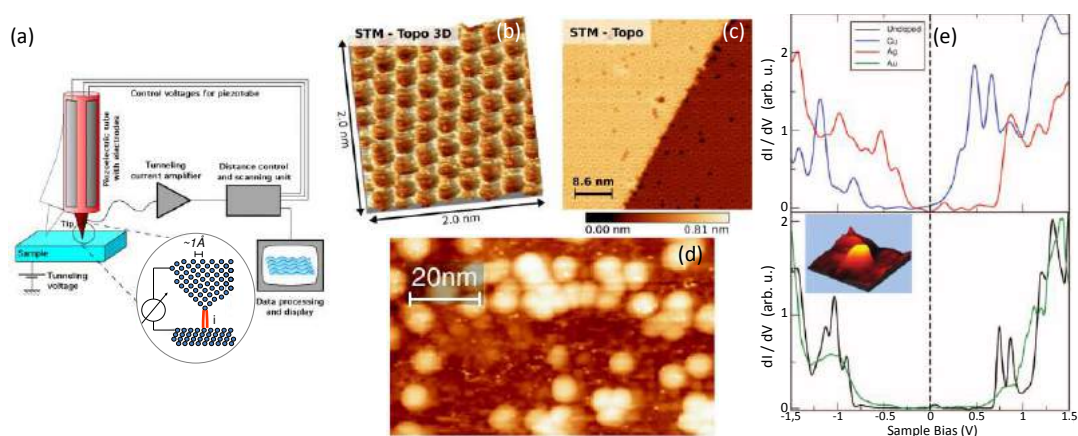
Dans ce premier chapitre, nous introduisons les différentes techniques utilisées dans le cadre de cette thèse. Ces techniques de mesure reposent sur la microscopie champ proche, et parmi celles-ci, la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique (AFM), et la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM). Une attention particulière sera consacrée à la microscopie à force atomique en mode non contact (nc-AFM) sous ultra vide dont le principe et le dispositif de mesure seront détaillés. Nous discuterons des différents types d'interactions qui peuvent intervenir lorsque la pointe est approchée au voisinage de la surface. Enfin, une comparaison sera donnée entre les deux principaux modes de la mesure en microscopie à sonde de Kelvin, à savoir la modulation d'amplitude (AM-KPFM) et la modulation de fréquence (FM-KPFM).



## 1.1. Généralités

L'étude des objets de taille nanométrique a pris ces dernières années une importance considérable du fait de leurs applications. Pour arriver à comprendre les propriétés locales de ces objets nanométriques, plusieurs techniques de mesure ont été mises en place, utilisant un principe de balayage d'une sonde au-dessus d'une surface (SPM ou Scanning Probe Microscopy) [1, 2]. Avec l'invention de la microscopie à effet tunnel (STM) en 1982, et de la microscopie à force atomique (AFM) en 1986 par G. Binnig et al. [3,4], il est devenu possible d'imager avec une résolution atomique ou sub-moléculaire tout type de surface allant des couches minces aux molécules sur surfaces [5 - 10].

**La microscopie à effet tunnel** est une technique basée sur le transport à travers une barrière tunnel pour réaliser une imagerie à résolution atomique sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices [4]. Elle utilise le courant qui circule par effet tunnel entre une pointe STM et la surface d'un échantillon. Cette pointe, dont le déplacement est assuré par des céramiques piézoélectriques, est placée très proche de la surface (3 - 10Å) comme le montre la **Figure 1.1 (a)** ci-dessous. Les types de pointes STM les plus couramment utilisées sont les pointes Platine-Iridium (Pt-Ir) et les pointes en Tungstène (W), du fait de leur stabilité chimique et leur résistance mécanique [11]. Les **Figures 1.1 (b), (c)** et **(d)** illustrent des exemples d'images obtenues sur la surface du HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite), sur du Silicium (111) 7x7 [12], et sur des nanocristaux colloïdaux de PbSe déposés sur une surface d'or [13].



**Figure 1.1 :** (a) Principe du microscope à effet tunnel [14]. (b) topographie 3D STM du HOPG, et (c) image STM de Si(111) reconstruction 7x7 [12]. (d) image de topographie STM à 5K de nanocristaux colloïdaux de PbSe de 4nm de diamètre [13]. (e) Spectres  $dI/dV$  à 4,2 K par STM sur nanocristaux semi-conducteurs d'InAs de 4 nm de diamètre, pour des nanocristaux non dopés (noir), dopés Au (vert), dopés Cu (bleu), dopés Ag (rouge). D'après [9].

Le STM est également une technique permettant l'acquisition de spectroscopies  $I(V)$  ou  $dI/dV$ , permettant ainsi d'accéder aux variations de la densité d'états de nanostructures semi-conductrices, comme illustré **Figure 1.1 (e)** [9], ou encore de mesures de type  $d^2I/dV^2$ , permettant d'avoir accès à des processus vibrationnels.

L'expression de la transmission tunnel peut être écrite comme l'équation **(1.1)** suivante [15, 16]:

$$T(\phi, d) = \exp\left(\frac{-4\pi}{h} \int_0^d \sqrt{2m[\phi - V(z)]} dz\right) \quad (1.1)$$

où  $\phi$ ,  $m$  et  $h$  sont respectivement l'amplitude de la barrière tunnel, la masse de l'électron et la constante de Planck, et où  $d$  la distance pointe-surface. Le courant tunnel varie alors de manière exponentielle avec la distance pointe-surface et nous pouvons l'écrire simplement comme [11] :

$$I(\phi, d) \propto \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2m\phi}}{h} d\right) \quad (1.2)$$

Bien que la microscopie tunnel permette de sonder des surfaces avec une résolution atomique à cause de l'ordre de grandeur du pré-facteur d'atténuation exponentielle de type onde évanescente dans l'équation (1.2), elle reste en partie limitée du fait qu'elle n'est applicable qu'aux surfaces conductrices ou semi-conductrices.

Pour arriver à imager tout type de surface, qu'elle soit conductrice ou isolante, il a donc fallu attendre la mise au point en 1986 par des chercheurs d'IBM à Zurich d'une nouvelle technique de champ proche : la microscopie à force atomique [3] que nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent. Il est à noter qu'il existe également un large nombre de variantes de microscopie champ proche qui ne seront pas décrites dans ce manuscrit. Parmi celles-ci, la microscopie à force électrostatique (EFM) qui permet de mesurer les gradients de forces électrostatiques [17,18] la microscopie SGM (Scanning-Gate Microscopy) qui sonde la conductance d'un dispositif électronique en utilisant la pointe comme grille locale [19-21], ou les microscopies SCM (Scanning Capacitance Microscopy) et SMM (Scanning Microwave Microscopy) qui permettent de mesurer une capacité locale ou sa dérivée [22-24].

## 1.2. Microscopie à force atomique

### 1.2.1. Principe

La microscopie à force atomique sonde les interactions mécaniques qui existent entre une pointe AFM et une surface. Ces interactions peuvent être de type Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique, adhésif ou capillaire etc... C'est une technique basée, dans ses modes dynamiques, sur l'oscillation d'un cantilever au voisinage d'une surface conductrice, semi-conductrice ou isolante. La mesure de la déflexion et du mouvement du cantilever est généralement assurée par des techniques optiques [25].

Une pointe de diamètre d'apex de l'ordre d'une dizaine de nanomètres est fixée à l'extrémité libre d'un cantilever, et balaie la surface à courte distance. Les interactions pointe-surface, mesurées par un capteur de déplacement, constituent le signal d'entrée d'une boucle d'asservissement. Une régulation de la distance pointe-surface est utilisée pour assurer une interaction pointe-surface constante, et permet d'accéder à une mesure de la topographie de la surface.

L'AFM peut s'opérer aussi bien en mode statique qu'en mode dynamique. En mode statique, la pointe est en contact avec la surface et les forces sont maintenues constantes durant l'imagerie. En mode dynamique [26] la pointe oscille au voisinage de sa fréquence de résonance propre. Il existe deux catégories de modes dynamiques : le mode AFM en modulation de fréquence (FM-AFM) qui utilise les décalages en fréquence de l'oscillateur AFM pour mesurer les interactions pointe-surface : ce mode est celui utilisé pour enregistrer les topographies de surface en imagerie AFM non-contact ; et le mode AFM en modulation d'amplitude (AM-AFM), basé sur l'amplitude d'oscillation du levier pour mesurer les forces d'interactions : ce mode est utilisé par exemple en imagerie de topographie de type tapping (contact intermittent). Ces modes seront détaillés plus tard dans ce manuscrit.

Avant d'aborder plus en détails l'AFM et ses différents modes d'opération, nous allons décrire tout d'abord le système expérimental de mesure utilisé dans cette thèse.

### 1.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour nos mesures est représenté dans la **Figure 1.2** ci-dessous. C'est un microscope sous ultra vide VT-AFM de la société Omicron qui peut fonctionner aussi bien en AFM qu'en STM à des températures variables pour l'échantillon, allant de 30 K grâce à un cryostat, et

jusque 1000 K par chauffage direct de l'échantillon. La pointe, elle, n'est pas refroidie. Dans ce bâti, le vide est de l'ordre de  $10^{-11}$  mbar, ce qui permet de garder des surfaces parfaitement propres pendant plusieurs jours.

Comme nous illustre la **Figure 1.2 (a)**, nous avons trois chambres principales dans ce microscope : une chambre de préparation ou d'étuvage des échantillons, une chambre de préparation de pointes comprenant un système de bombardement argon et un évaporateur trois métaux (Ti, Pt, et Au), et la chambre du microscope lui-même, pouvant être isolée de la chambre de préparation des échantillons. Le système de pompage est assuré par trois pompes ioniques avec sublimateurs de titane, mais également des pompes turbomoléculaires (utilisées pour les étuvages ou pour les bombardements). Le sas d'introduction d'échantillons et/ou de cantilevers possède un système de pompage turbomoléculaire indépendant, permettant l'entrée rapide des échantillons en environnement ultravide.

En ce qui concerne la partie de mesure AFM, le microscope est équipé d'un contrôleur Nanonis DSP/Labview avec un module lock-in et une PLL (Phase locked loop) qui mesure le décalage de la fréquence de résonance du levier noté  $\Delta f$ . Le laser original d'Omicron a été remplacé par une diode « Superlum<sup>1</sup> » de longueur d'onde  $\lambda=844\text{nm}$ , de puissance de sortie d'environ 7.5 mW. Ce dispositif est représenté sur la **Figure 1.2 (c)**. Pour ne pas être sensible au bruit de la photodiode, nous avons travaillé avec une puissance de  $500\mu\text{W}$  sur la photodiode (courant de 60 mA dans le laser). L'utilisation d'une diode superluminescente plutôt qu'un laser permet entre autres d'éviter les phénomènes d'interférences sur le photodétecteur lors du trajet optique du faisceau.

Le schéma de la **Figure 1.2 (e)** représente un zoom du microscope VT-AFM, montrant le tube piézoélectrique avec un levier monté, une plaque d'échantillon et le bloc qui accueille le support d'échantillon pour des mesures en températures. Les images **(f)**, **(g)**, et **(h)** proviennent du site d'Omicron [27] et décrivent les accessoires dédiés aux mesures dans ce VT : supports d'échantillons et support de levier AFM.

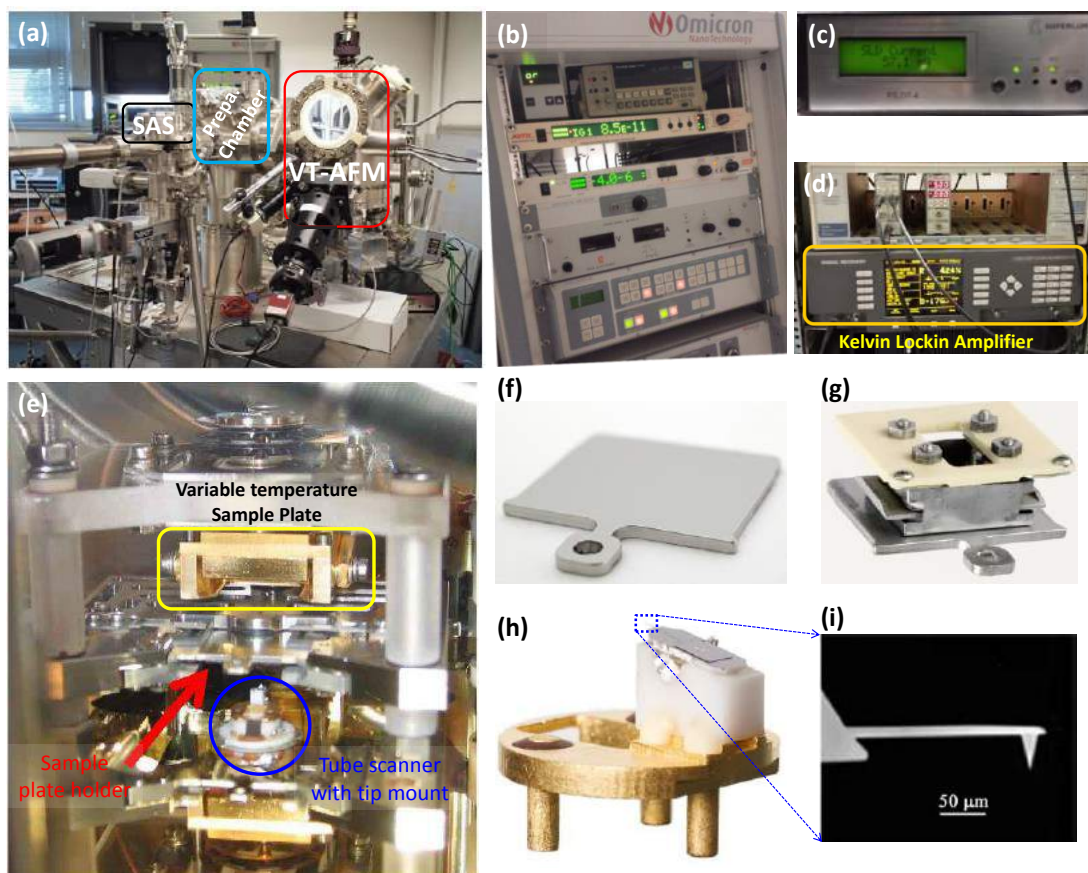
Les cantilevers utilisés dans le cadre de cette thèse sont collés sur leur support via le bloc de macor en blanc sur la **Figure 1.2 (h)**, à l'aide d'une colle époxy conductrice (EPO-TEK H20E)<sup>2</sup>. Ce collage nécessite un recuit à  $100^\circ\text{C}$  pendant 1h. Nous ne détaillerons pas les aspects et les

---

<sup>1</sup><http://www.superlumdiodes.com/>

<sup>2</sup> <http://www.epoxytec.com/>

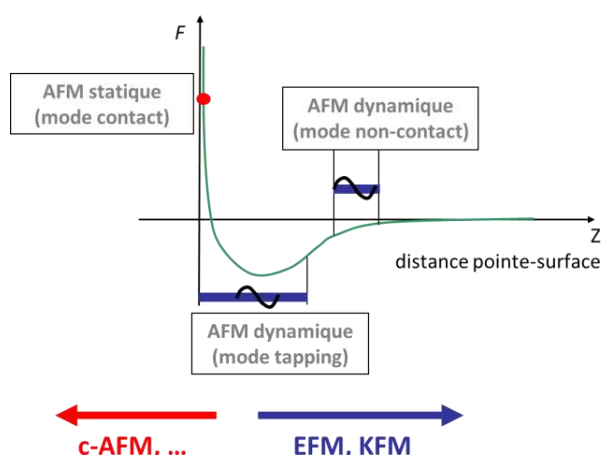
problématiques liées au collage dans ce manuscrit, et nous renvoyons le lecteur intéressé à l'HdR de Laurent Nony [28].



**Figure 1.2 :** (a) bâti ultravide utilisé pour nos mesures avec le VT-AFM de chez Omicron. (b) contrôleur de pression de base dans les différentes chambres du bâti. (c) photographie de l'alimentation de la diode superluminescente ayant remplacé le laser original de Omicron. (d) lock-in utilisée pour les mesures de potentiel de surface en AM-KPFM. (e) zoom du microscope avec un échantillon monté sur son support et le piezo-tube portant un support de cantilever. (f) plaque de support d'échantillon d'Omicron ; (g) support d'échantillon spécifique pour des mesures in situ en température. (h) support de cantilever Omicron et (i) image de microscopie électronique à balayage d'un cantilever avec la pointe au bout. Les images (f), (g) et (h) proviennent du site d'Omicron [27].

### 1.2.3. Différents modes de l'AFM

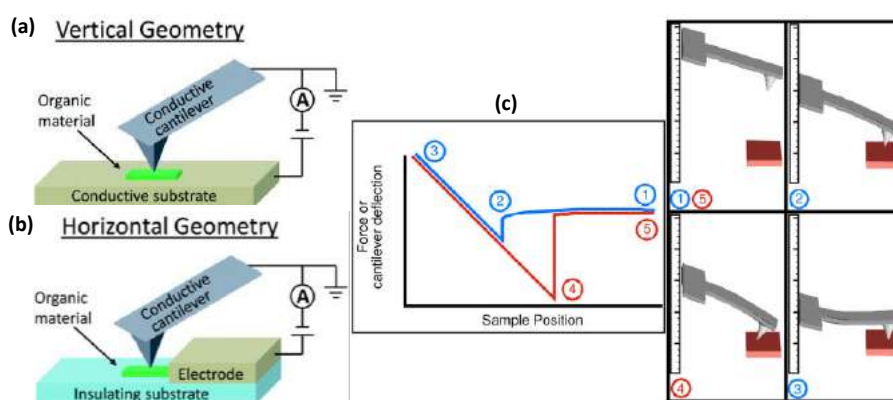
Nous avons déjà annoncé que l'AFM peut s'opérer aussi bien en statique comme en dynamique. La **Figure 1.3** résume des différents modes obtenus (mode contact, mode non-contact, et mode contact intermittent) en représentant schématiquement les interactions ressenties par la pointe en fonction de la distance pointe-surface.



**Figure 1.3 :** schéma de la représentation de la force d'interaction d'un cantilever en fonction de la distance pointe-surface montrant les différents modes dans lesquels l'AFM peut être opéré.

- **Le mode contact :**

Le mode contact est utilisé en mesure électrique pour réaliser des mesures de courant en mode conducting AFM (c-AFM), comme illustré dans la **Figure 1.4**.



**Figure 1.4 :** (a) et (b) différentes configurations géométriques du mode contact en mesures électriques (d'après [29]). La géométrie verticale est utilisée pour mesurer le courant hors plan formé par la pointe AFM et le substrat conducteur. La géométrie horizontale est utilisée pour mesurer le courant dans le plan à travers un matériau connecté à une électrode latérale. (c) Schéma illustratif d'un exemple de courbe de force sur une surface dure avec adhésion [30]. Cinq régions sont à identifier. Région 1, la pointe n'interagit pas avec la surface. Région 2, la pointe est en contact attractif avec la surface après saut au contact. Région 3, la pointe est repoussée par la surface induisant une déflexion positive. Région 4, la pointe est toujours au contact lors du trajet retour du fait des forces attractives au contact (adhésion, capillarité). Région 5, la pointe est séparée de la surface.

Ce mode correspond à des distances pointe-surface faibles de l'ordre de quelques Angström, pour lesquelles les interactions sont répulsives (forces de répulsion de courte portée). Les forces de contact sont obtenues en mesurant, la déformation  $\delta z = F_{contact} / k$ ,  $k$  désignant la raideur du cantilever. L'entrée dans le régime répulsif peut être sondée à partir de courbes d'approches-retrait (déflexion du cantilever en fonction de la distance pointe-surface), comme le montre la **Figure 1.4 (c)** ci-dessus.

Par ailleurs, bien que l'AFM en mode contact soit avant tout un mode de mesure de topographie de surface, il est également utilisé dans d'autres buts. Par exemple pour charger des nanostructures [31] ou encore, comme mode d'interaction pour les mesures de résistances thermique de nanostructures [32]. L'AFM en mode contact ne sera utilisé dans le cadre de cette thèse que pour faire des mesures électriques sur des assemblées de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des ligands organiques. A l'aide d'une pointe conductrice, nous effectuerons des spectroscopies I(V) sur ces assemblées de particules en fonction de la mesure de la force d'appui de la pointe.

### - Le mode contact intermittent :

Dans ce mode de type AM-AFM appelé encore tapping-mode, le levier est soumis à une oscillation forcée à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'amplitude de l'oscillation est ajustée de façon à assurer, en position basse, un contact physique intermittent du cantilever avec la surface. L'image est obtenue par asservissement de la distance pointe-surface sur la variation d'amplitude d'oscillation du système levier-pointe. Dans ce mode, on obtient des résolutions identiques à celles d'imagerie contact en mode topographie [33,34].

### - Le mode non-contact :

Le mode non contact (nc-AFM) est un mode de type modulation de fréquence (FM-AFM). Il permet de résoudre des défauts ponctuels de dimensions latérales typiquement de 1 Å sur tout type d'échantillon [35,36]. Ce mode a été mis en évidence pour la première fois par les travaux d'Albrecht et al. [37] en 1991, puis de F. Giessibl, en 1995, sous ultra-vide, qui observa par nc-AFM la résolution atomique sur Si (111)-(7x7) [38].

Dans ce mode, les interactions qui existent entre la pointe et la surface sont à la fois à courte et à longue portée, et la pointe sonde des forces soit attractives et/ou répulsives. La dynamique d'oscillation de l'ensemble cantilever-pointe est analogue à celle d'un oscillateur harmonique. L'équation différentielle générale du mouvement est donnée par la relation suivante [26].

$$m\ddot{z} + \beta\dot{z} + kz = F_0 \times \cos(\omega t) + F_{int}(d + z, t) \quad (1.3)$$

où  $m$  est la masse du levier,  $k$  sa raideur,  $\beta = m\omega_0/Q$  est le coefficient de dissipation (terme de frottement fluide),  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  est la pulsation propre de résonance du levier,  $F_0$  est l'amplitude de la force d'actionnement ac, et  $Q$  est le facteur de qualité du levier (proportionnel à l'inverse du temps de mise à l'équilibre).  $F_{int}$  correspond, dans ce modèle, aux forces d'interactions conservatives agissant entre la pointe et la surface.

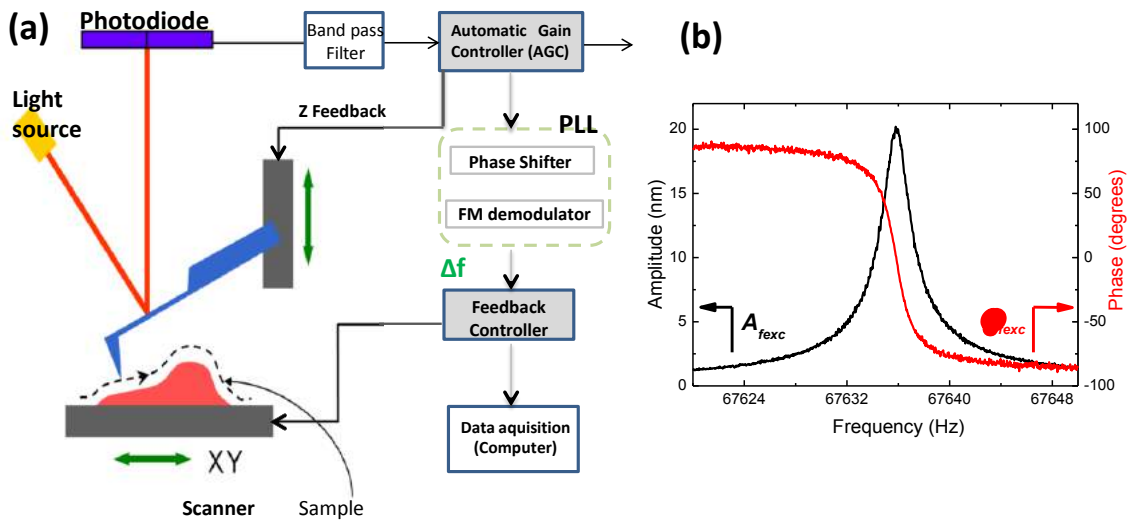
A la fréquence  $\omega_0$  d'excitation, une solution harmonique de la forme  $z(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$  permet de déduire la courbe de résonance en amplitude  $A(\omega)$  et en phase  $\varphi(\omega)$  en régime stationnaire. Lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre la pointe et la surface, ces solutions pour  $A$  et  $\varphi$  s'écrivent :

$$A(\omega) = \frac{F_0/k}{\sqrt{(1-\omega^2/\omega_0^2)^2 + \frac{1}{Q^2}\omega^2/\omega_0^2}} \quad \tan\varphi = \left[-\frac{1}{Q}\omega/\omega_0\right]/[1-\omega^2/\omega_0^2] \quad (1.4)$$

Dans l'équation (1.4), lorsque  $\omega = 0$ , on obtient une déflexion statique du levier avec une amplitude  $A = F_0/k = A_0$  et une limite de déphasage nul. A la résonance, lorsque  $\omega = \omega_0$ , la réponse est amplifiée par le facteur de qualité  $Q$  avec une amplitude  $A = QF_0/k$ , et un déphasage de  $-\pi/2$ . Et dès que l'on s'éloigne de la résonance, pour  $\omega \geq \omega_0$ , l'amplitude tend vers zéro et la phase vers  $-\pi$ . Le déphasage total autour de la résonance est de  $-\pi$ .

La **Figure 1.5 (a)** ci-dessous montre un schéma simplifié du fonctionnement de l'AFM en modulation de fréquence. Le laser (dans notre cas, le faisceau émis par la diode superluminescente) est réfléchi par le cantilever vers un photodétecteur à quatre quadrants (position sensitive detector ou PSD). Le signal brut en sortie de la photodiode est amplifié ex-situ par un préamplificateur de bande passante environ 2 MHz (non représenté) avant de passer par un filtre passe-bande. Quatre boucles de contre-réaction sont utilisées pour piloter l'imagerie nc-AFM et Kelvin simultanée. Une première boucle vise à maintenir une amplitude d'oscillation  $A = Q \cdot A_0$  constante pour l'oscillateur, en régulant l'excitation  $F_0$  du levier (une variation d'amplitude durant l'imagerie AFM introduirait un artefact sur la mesure de topographie). Une seconde boucle consiste à mesurer la fréquence propre de l'oscillateur, ce qui revient à chercher la fréquence d'excitation correspondant à un déphasage  $\varphi = -\pi/2$  entre l'oscillation du levier et son excitation. Ceci est assuré par une boucle à verrouillage de phase ou PLL (Phase Locked Loop, constituée d'un oscillateur de phase et d'un amplificateur d'erreur avec des gains ajustable en proportionnel et intégral (régulateur PI) [28].





**Figure 1.5 :** (a) Schéma simplifié du fonctionnement du nc-AFM. (b) courbes expérimentales de résonance de l'amplitude et de la phase du mouvement du cantilever (levier PPP-EFM\_Nanosensors) sous ultra vide avec une fréquence de résonance  $f_0$  à 70 KHz et un facteur de qualité  $Q \sim 30000$ .

Une troisième boucle de contre-réaction est la « boucle z », qui permet d'asservir la distance pointe-surface en maintenant la consigne  $\Delta f_0$  à une valeur constante. La consigne  $\Delta f_0$  représente l'interaction pointe-surface, et l'imagerie de topographie est obtenue via cette boucle, lors du balayage de la surface avec la pointe. On peut travailler avec une valeur de consigne  $\Delta f$  soit négative ou positive permettant de voir que l'image est obtenue, respectivement dans un régime d'interaction attractif ou répulsif de la pointe avec la surface (pour un champ de forces variant de manière monotone avec la distance pointe-surface). Enfin, une quatrième boucle de contre-réaction (contrôleur Kelvin) peut être introduite en parallèle de l'imagerie nc-AFM, qui vise à réguler le potentiel électrique de la pointe afin de compenser les différences de travaux de sortie (ou de potentiel de contact, CPD). Nous présenterons le contrôleur Kelvin au paragraphe 1.3.4.

La **Figure 1.5 (b)** ci-dessus montre la courbe de résonance mesurée sous vide pour le mode fondamental de flexion d'un levier de type EFM PPP Nanosensors de constante de raideur  $k \approx 3 \text{ N/m}$ . La fréquence de résonance  $f_0$  est aux alentours de 70 kHz, avec un facteur de qualité  $Q$  de l'ordre de 30000. La valeur de  $Q$  est liée au temps de mise à l'équilibre en amplitude de l'oscillation du levier, qui est le temps caractéristique nécessaire pour réaliser une mesure d'amplitude par technique AM-AFM :  $\tau_{AM-AFM} = Q/\pi f_0$  (ici supérieur à 100 ms). Ce temps est trop long pour réaliser une imagerie de topographie AM-AFM en ultravide. L'amplitude est donc en pratique maintenue constante, et on utilise pour l'imagerie de topographie une régulation de type FM-AFM, le temps caractéristique de changement de fréquence d'oscillation du levier étant :  $\tau_{FM-AFM} = 1/f_0 \ll \tau_{AM-AFM}$ .

En revenant maintenant à l'équation générale (1.3) précédente, nous pouvons en première approximation linéariser les forces d'interaction par rapport à  $z$ . Un gradient vertical de force induit un décalage en fréquence du levier AFM : la mesure du décalage en fréquence  $\Delta f$  de l'oscillateur AFM correspond à une mesure de gradients de forces agissant sur le levier [39]:

$$k' = k - \partial F_{int}(d)/\partial z \qquad \Delta f = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{int}}{\partial z} \qquad (1.5)$$

Par ailleurs, la pointe reste en équilibre avec son environnement agissant comme un bain thermique. Dans ces conditions, l'énergie d'oscillation du cantilever est liée à l'agitation thermique par :

$$\frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} k \langle z_{th}^2(\omega) \rangle \qquad (1.6)$$

où  $k_B T$  est l'énergie d'activation thermique à la température  $T$  et  $\langle z_{th}^2(\omega) \rangle$  une variance de la mesure de position du cantilever. Sous réserve que les bruits de détection (par exemple : de photodiode) soient plus faibles que le bruit thermique, les mesures de gradient de force peuvent être limitées par le bruit thermique [37, 40, 41], ce qui est le cas pour les mesures FM-AFM, et AM ou FM-KPFM réalisées dans ce travail. Dans ce cas, le minimum de force détectable et le minimum de décalage de fréquence détectable (relié au gradient de force minimum détectable), fixées par les fluctuations thermiques s'écrivent donc comme [37]:

$$\delta F_{min} = \sqrt{\frac{4kk_B T B}{\pi f_0 Q A_0^2}} \qquad \Delta f_{min} = f_0 \sqrt{\frac{k_B T B}{\pi k Q f_0 A_0^2}} \qquad (1.7)$$

où  $B$  est la bande passante de mesure. Ces équations montrent que les mesures sous vide permettent de gagner en sensibilité par rapport aux mesures à l'air, grâce aux facteurs de qualité  $Q$  des leviers plus élevés, le gain net réalisé en rapport signal sur bruit étant en  $1/Q^{1/2}$ .

Un décalage en fréquence normalisé noté  $\gamma(N/m^{-1/2})$  a par ailleurs été introduit par F. Giessibl. Il est donné par la relation :

$$\gamma(z, A_0) = \frac{k A_0^{3/2}}{f_0} \Delta f(z, A_0) \qquad (1.8)$$

Il permet de quantifier l'interaction entre la pointe et la surface pour des expériences réalisées dans des conditions différentes (notamment en amplitude, ou avec des leviers de constantes de raideur

différentes). Il peut être également utilisé pour calibrer les amplitudes d'oscillations des leviers en nc-AFM [28, 41].

### 1.2.4. Forces d'interactions

Les interactions pointe-surface sont régies par des forces qui peuvent être de différente nature. Ces forces incluent des contributions à courte portée (quelques Angström) et à longue portée (supérieure à 10 nm). Nous détaillons ici les interactions de type van der Waals, électrostatique ou chimique. Leur contribution totale, notée  $F_{Tot}$  peut s'écrire dans ce cas comme :

$$F_{Tot} = F_{Chim} + F_{vdW} + F_{el} \quad (1.9)$$

#### - Forces de van der Waals

Ce sont des forces électrostatiques attractives de type dipôle-dipôle induit. Elles sont à longue portée. Leur expression résulte de la contribution des énergies de Debye (interaction entre une molécule polaire et un dipôle induit [41]), des énergies de London (interaction entre deux dipôles induits [42]) et celles de Keesom (interaction entre deux molécules polaires). L'énergie totale vdW est ainsi donnée par la relation:

$$E_{vdW} = E_{Debye} + E_{London} + E_{Keesom} \propto 1/z^6 \quad (1.10)$$

La force étant le gradient de l'énergie potentielle d'interaction  $F_{vdW}(z) = -\partial E_{vdW}(z)/\partial z$  à la distance  $z$  entre la pointe et la surface, nous obtenons, en développant au premier ordre [43], l'expression selon l'équation (1.10). A noter qu'ici, on intègre sur la forme de la pointe et de l'échantillon et donc la formule proposée est en géométrie sphère-plan.

$$F_{vdW}(z) \approx -\frac{HR}{6z^2} \quad (1.11)$$

où  $H$  est la constante de Hamaker [44] dépendante du matériau à imager [45], de l'ordre de 1eV pour de nombreux solides [46], et  $R$  est le rayon de la pointe. Par exemple, pour un rayon typique de 25 nm de la pointe, avec une distance pointe-surface de l'ordre de 4 nm, et  $H = 1$  eV, la force de van der Waals est de l'ordre de  $F_{vdW} \sim 0.1$  nN.

### - Forces électrostatiques

Ces forces résultent des contributions des forces capacitatives et/ou des forces électrostatiques entre charges ou dipôles de surface. S. Hudlet et al. [47] ont établi dans leurs travaux un modèle complet de la force capacitive pointe-surface, dont on présente ici la partie capacitive sphère-plan :

$$F_{el}(z) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 = -\pi\epsilon_0 \left[ \frac{R^2}{z(z+R)} \right] V^2 \approx -\frac{\pi\epsilon_0 R}{z} V^2 \quad (1.12)$$

Dans cette expression,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide, la pointe est traitée comme une sphère de rayon  $R$  située à une distance  $z$  d'une surface plane, et  $V$  est la différence de potentiel effective entre la pointe et la surface, égale à  $V_{tip} - V_s$ , où  $V_{tip}$  est le potentiel appliqué à la pointe et  $V_s$  le potentiel de surface. La dernière partie de l'équation (1.12) est valable dans l'approximation  $z \ll R$  [47,48]. Les forces capacitatives pointe-surface dépendent également des autres paramètres géométriques de la pointe (demi-angle d'ouverture, hauteur du levier) qui induisent des contributions supplémentaires [43,47]. Nous ne détaillerons toutefois pas ici ces contributions.

Par ailleurs, lorsqu'une charge  $Q$  de surface est introduite dans la capacité pointe-substrat, un potentiel effectif surfacique  $V_Q$  se crée, du même signe que  $Q$ , et la force électrostatique totale s'écrit dans ce cas comme :

$$F_{el}(z) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[ (V_{tip} - V_s)^2 - 2(V_{tip} - V_s)V_Q + V_Q^2 \right] \quad (1.13)$$

Ceci met en évidence qualitativement les deux types de contributions de forces générées par la présence de la charge  $Q$  : interaction avec la charge portée par la pointe [terme en  $(V_{tip} - V_s)V_Q$ ], et interaction de type charge image, proportionnelle à  $Q^2$  [18]. Ces deux contributions se rajoutent à la contribution capacitive de la formule (1.12).

### - Forces chimiques

Ce sont des interactions de courte portée liées au principe d'exclusion de Pauli (répulsion), ou à la formation d'une liaison chimique. Elles donnent des indications sur la nature des liaisons chimiques [41]. Ces liaisons peuvent être décrites à l'aide des potentiels de Morse ou de Lennard-Jones. Nous donnons ici en exemple dans l'équation (1.14) ci-dessous l'expression du potentiel de Morse, qui

décrit une énergie potentielle de liaison entre deux atomes proches en fonction de la distance  $z$  entre les deux atomes :

$$E_{Morse} = -E_{bond} \left( 2e^{-\frac{(z-d_0)}{\lambda}} - e^{-2\frac{(z-d_0)}{\lambda}} \right) \quad (1.14)$$

où  $E_{bond}$  est l'énergie de liaison,  $\lambda$ , la longueur de décroissance, typiquement inférieure à 1Å [49],  $d_0$  est longueur de la liaison à l'équilibre. L'expression des forces de courte portée correspondante s'écrit finalement :

$$F_{Chem} = 2 \frac{E_{bond}}{\lambda} \left[ \exp\left(-2 \frac{(z-d_0)}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{(z-d_0)}{\lambda}\right) \right] \quad (1.15)$$

### 1.3. Microscopie à Sonde de Kelvin

Le concept de sonde de Kelvin a été mis en place, en 1898 par Lord Kelvin, pour mesurer une différence de travaux de sortie entre deux plaques métalliques par une approche mécanique statique [50]. Ce concept a été raffiné par W. A. Zisman, en 1932, en introduisant une technique de mesure de courant ac et une électrode vibrante [51], technique encore utilisée à l'heure actuelle dans des systèmes de mesure de sonde de Kelvin à l'échelle macroscopique. L'adaptation de mesures de sonde de Kelvin à l'AFM ne sera faite qu'en 1991 [52] et porte le nom de Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM). Dans ce paragraphe, je détaillerai le principe de fonctionnement du KPFM et je ferai un comparatif des modes utilisés dans le cadre de cette thèse en termes de signaux, de résolution spatiale, et de sensibilité.

#### 1.3.1. Principe

En microscopie KPFM, on détecte des forces électrostatiques entre la pointe et la surface. Pour compenser ces forces, une tension  $V_{ac}$  est appliquée à la pointe, en plus de la tension statique  $V_{dc}$ . On module ainsi le potentiel appliqué à la pointe sous la forme  $V_{tip} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t)$  [53]. A partir de l'équation (1.10), la force électrostatique résultante exercée s'écrit comme :

$$F_{total} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t) - V_s)^2 = F_{dc} + F_{\omega} + F_{2\omega} \quad (1.16)$$

Elle présente ainsi trois composantes  $F_{dc}$ ,  $F_{\omega}$ ,  $F_{2\omega}$  qui s'écrivent respectivement :

$$F_{dc} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[ (V_{tip} - V_s)^2 + \frac{1}{2} V_{ac}^2 \right] \quad (1.17)$$

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{tip} - V_s) V_{ac} \cos(\omega t) \quad (1.18)$$

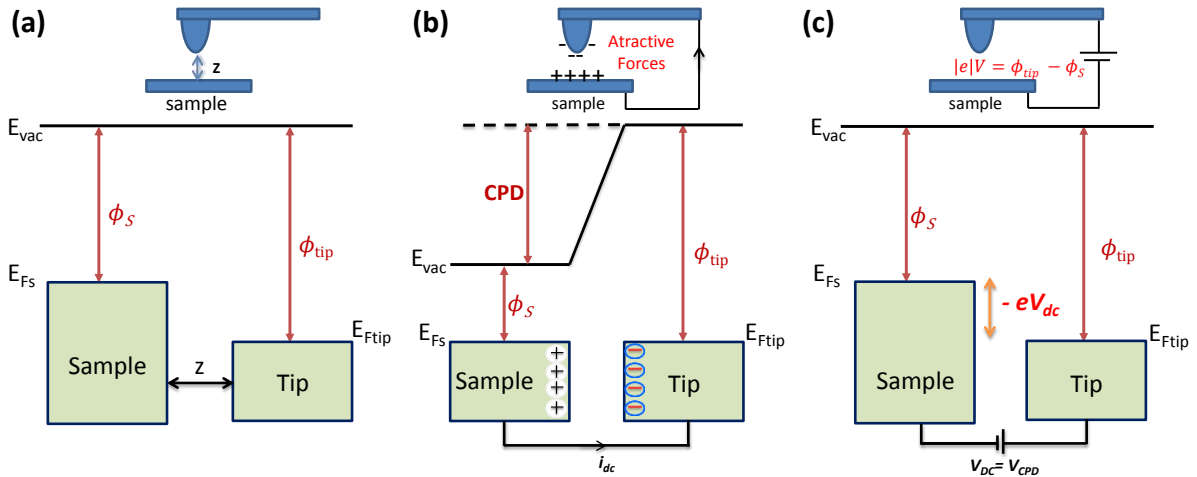
$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac}^2 \cos(2\omega t) \quad (1.19)$$

où  $C(z)$  est la capacité entre la pointe et la surface,  $V_s = V_{CPD}$  est le potentiel de surface (également appelé CPD : Contact Potential Difference) qui représente la différence de travaux de sortie entre la pointe et la surface,  $F_{dc}$  est la composante statique de la force d'interaction totale,  $F_{\omega}$  est la composante harmonique à la fréquence  $\omega$  qui est nulle lorsque  $V_{dc} = V_{CPD}$ , et  $F_{2\omega}$  est la composante de la deuxième harmonique à  $2\omega$  et peut être utilisée pour la détection de gradient de capacité [54].

La **Figure 1.6** suivante illustre le principe général de la mesure du CPD par application d'un potentiel statique qui compense les forces électrostatiques et donc la différence de travaux de sortie entre la pointe et la surface. En l'absence de champ électrique, le niveau du vide est aligné entre les deux électrodes que sont la pointe d'un côté et l'échantillon de l'autre. Lorsque ces électrodes sont mises en contact électrique, un déplacement de charges se crée entre elles, permettant l'alignement de leurs niveaux de Fermi (équilibre thermodynamique). Ces charges en vis-à-vis créent des forces capacitatives entre la pointe et l'échantillon. L'application d'un potentiel  $V_{dc} = V_s$  sur la pointe permet de compenser ces forces, et donc de réaligner les niveaux du vide. Ce potentiel électrique est donné par l'expression suivante :

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{tip} - \phi_s}{|e|} \quad (1.20)$$

où  $\phi_s$  et  $\phi_{tip}$  sont les travaux de sortie de l'échantillon et la pointe respectivement et  $|e|$  est le module de la charge électronique ( $+1.6 \times 10^{-19}$  C).



**Figure 1.6 :** Principe de mesure du CPD (Contact Potential Difference) montrant les niveaux d'énergie de l'échantillon et la pointe pour trois cas : **(a)** la pointe est à une distance  $z$  de la surface de l'échantillon, sans contact électrique avec celui-ci ;  $E_{Fs}$ ,  $E_{Ftip}$ ,  $E_{vac}$  sont les niveaux d'énergie respectifs de l'échantillon, de la pointe, et le niveau du vide. **(b)** la pointe est cette fois en contact électrique avec la surface. L'équilibre décale les niveaux du vide entre la pointe et l'échantillon, et crée des forces électrostatiques capacitatives. **(c)** Pour compenser ces forces capacitatives, une tension externe  $V_{DC}$  est appliquée entre la pointe et l'échantillon réalignant le niveau du vide. Cette tension  $V_{DC}$  est proportionnelle à la différence de travaux de sortie entre la pointe et l'échantillon.

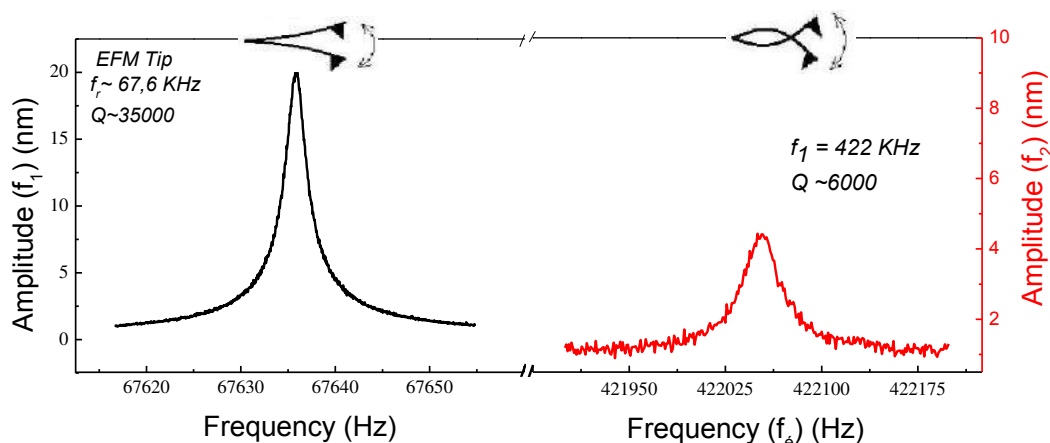
A l'air, la technique KPFM repose très souvent sur un mode en deux passages (lift ou linéaire), avec une détection sur le mode principal de flexion du levier. L'image KPFM est ainsi obtenue de manière séparée de celle de topographie [55, 57]. Ce mode présente l'avantage de n'utiliser qu'une seule boucle de régulation dans chacun des deux passages, mais la résolution de l'imagerie KPFM peut toutefois être amoindrie, car la distance pointe-surface est augmentée, favorisant les effets de moyenne (capacités parasites) présents dans les signaux KPFM, comme O. Jacobs et al. [61] l'ont montré.

En environnement ultravide, en revanche, le KPFM peut s'opérer simultanément avec le mode nc-AFM, soit en mode modulation de fréquence (FM-KPFM), soit en modulation d'amplitude (AM-KPFM) en utilisant le second mode de flexion du levier pour l'imagerie KPFM [53,56]. Ces deux techniques de mesures sont explicitées et comparées dans les paragraphes qui suivent. L'avantage de la simultanéité des images Kelvin et de topographie est de compenser les effets de topographie parasite liée à la présence de forces électrostatiques entre la pointe et la surface. Nous illustrerons cet effet dans le troisième chapitre.

### 1.3.2. AM-KPFM

Dans le mode **AM-KPFM**, la force électrostatique est modulée par l'application d'une tension de polarisation en ac à la fréquence du deuxième mode de flexion  $f_1 \sim 6.3f_0$  du cantilever. La composante d'oscillation à  $f_1$  est filtrée et mesurée par une lock-in externe (Signal Recovery modèle 7280) [59]. La possibilité de réaliser une mesure de type AM en ultra-vide provient du facteur de qualité moins élevé sur  $f_1$  ( $Q \sim 6000$ ) et du travail à plus haute fréquence, qui diminue le temps caractéristique  $\tau_{AM-AFM} = Q/\pi f_1$ , ici de l'ordre de quelques ms, ce qui ne pose pas de contrainte de temps particulière pour l'imagerie en mode AM. Le facteur limitant dans ce mode est, potentiellement, la bande passante de détection de l'oscillation du cantilever par la photodiode [53], qui doit être supérieure à  $f_1$ .

La **Figure 1.7** ci-dessous montre un exemple des résonances à  $f_0$  et  $f_1$ , obtenues ici par excitation mécanique pour le mode fondamental et par excitation électrostatique pour le mode supérieur, pour un levier EFM usuel.



**Figure 1.7 :** Courbes de fréquence de la résonance fondamentale et de la deuxième résonance de flexion à  $f_1 \approx 6.3f_0$  pour un levier de type EFM FMV-PT Brüker de constante de raideur  $k \sim 2.8$  N/m.

### 1.3.3. FM-KPFM

Le mode **FM-KPFM** est une technique basse fréquence où l'on choisit une fréquence de modulation  $\omega$  faible devant la valeur à la résonance (dans ce mode  $\omega \ll 2\pi f_0$ ). C'est un mode quasi-statique, dans lequel la pointe reste excitée mécaniquement à la fréquence de résonance du premier mode de flexion du levier. La tension  $V_{ac}$  appliquée à basse fréquence à la pointe induit une



modulation de la force électrostatique, qui est détectée via la variation de la fréquence  $\Delta f_0$  à la pulsation  $\omega$ . Il apparait donc un signal  $\Delta f_0(\omega)$  à la pulsation  $\omega$  qui s'écrit :

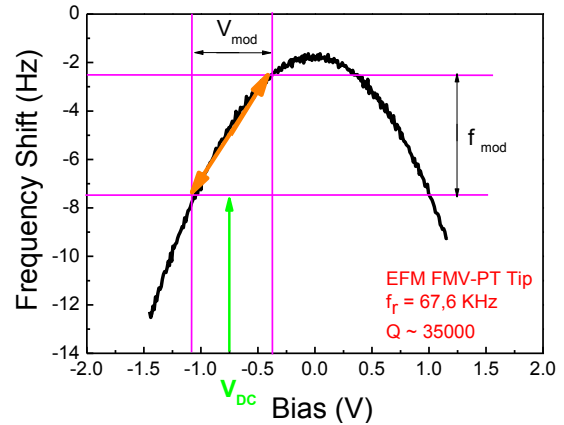
$$\Delta f_0(\omega) \propto \frac{\partial F_\omega}{\partial z} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V_{tip} - V_s) V_{ac} \cos(\omega t) \quad (1.21)$$

Cette expression est similaire dans son principe à l'équation (1.18), mais ce sont ici toutefois des gradients de force électrostatiques (terme en  $d^2C/dz^2$ ) qui sont mesurés, et non des contributions de force électrostatique (terme en  $dC/dz$ ). La fréquence de modulation doit toutefois être choisie assez élevée par rapport à la bande passante du contrôleur  $z$ , afin de ne pas être visible dans les mesures de topographie [56,62]. Dans l'équation (1.21) ci-dessus, la contribution en  $(V_{ac} - V_s)$  permet comme en AM-KPFM de compenser les effets de topographies apparentes, mais il subsiste également un terme quadratique en  $V_{ac}^2/2$  pouvant influencer l'imagerie de topographie, par analogie à l'équation (1.17).

### 1.3.4. Mesure de CPD par spectroscopies $df(V)$

Notons enfin que le CPD peut être mesuré par ailleurs directement à l'aide de courbes de spectroscopie  $\Delta f(V)$  pour la mesure des forces électrostatiques.

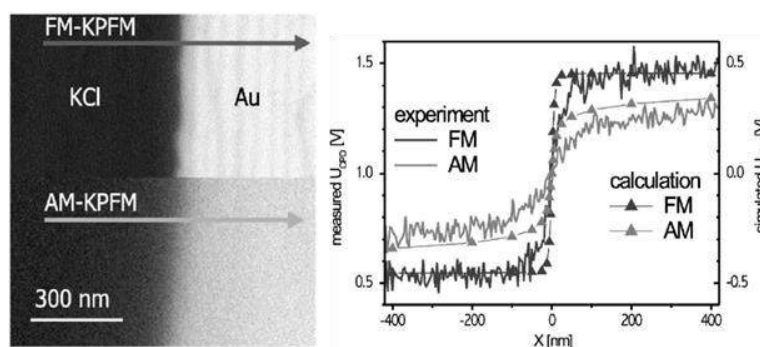
La **Figure 1.8** ci-dessus illustre un exemple de cette courbe avec un cantilever EFM. Une cartographie de CPD peut alors s'obtenir en répétant ce processus de façon régulière sur une zone bien définie de la surface [60]. Cette technique peut par exemple être utilisée lorsque des difficultés instrumentales surgissent lors de l'application de polarisations ac (effets de diaphonie). Elle nécessite toutefois une stabilité suffisante du microscope car il repose sur une mesure en boucle ouverte (généralement, cette technique est utilisée en environnement cryogénique).



**Figure 1.8 :** Courbes de  $\Delta f(V)$  donnant le décalage de fréquence en fonction de la tension de modulation. Cantilever EFM FMV-PT Brüker de constante de raideur  $k \sim 2.8$  N/m. conditions de mesures ( $A_{pp} \approx 10$  nm,  $d_0 \approx 1 - 2$  nm).



modes d'imagerie KPFM. U. Zerweck et al. [62] ont étudié un échantillon d' Au (111) recouvert d'une couche de KCl, et ont comparé les deux modes d'imagerie KPFM avec des simulations numériques basées sur une modélisation de la géométrie pointe-surface. La **Figure 1.10** montre le résultat de mesures du CPD ainsi que des profils de CPD et topographie comparés aux calculs, montrant la perte de résolution en mode AM par rapport au mode FM. Enfin, des travaux plus récents ont mis en évidence l'influence des forces électrostatiques à courte portée sur les mesures CPD [63].



**Figure 1.10** : à gauche, images FM-KPFM et AM-KPFM sur un îlot de KCl sur Au(111) et à droite, les profils comparatives des expériences et des calculs numériques. D'après [62].

Au travers de toutes ces études, le constat est que :

- on observe des signaux KPFM plus intenses en FM-KPFM qu'en AM-KPFM du fait de la réduction des effets de capacité parasite lié à la mesure sur des gradients de forces électrostatiques [53,55,56,64].
- le mode FM-KPFM permet d'obtenir une meilleure résolution spatiale plutôt que le mode AM-KPFM [62].
- en revanche, le rapport signal sur bruit est plus favorable pour le mode AM-KPFM [65], ce qui permet d'utiliser de plus faibles tensions de polarisation  $V_{ac}$  pour la mesure de CPD [53,59,66].

## 1.4. Conclusion

Nous avons à travers ce chapitre présenté des techniques utilisées en microscopie champ proche. Nous avons montré que la microscopie à effet tunnel (STM) est une technique qui permet de réaliser une imagerie à résolution atomique sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices. Mais que pour arriver à imager tout type de surface, il a fallu attendre la mise au point de la microscopie à force atomique (AFM). Nous avons mis un accent le mode AFM non contact (nc-AFM), ainsi que les modes de mesure électriques de type sonde de Kelvin (KPFM). Les différents modes d'imagerie AM-KPFM et FM-KPFM ont été présentés, et comparés en termes de sensibilité de mesure et de résolution.

## 1.5. Références Bibliographiques

- [1] D. Bonnell, Pushing Resolution Limits of Functional Imaging to Probe Atomic Scale Properties, *ACS Nano*, 2, pp 1753-1759, (2008).
- [2] A. M. Moore and P. S. Weiss. Functional and Spectroscopic Measurements with Scanning Tunneling Microscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1, pp 857–882, (2008).
- [3] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber. Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930, (1986).
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1): 57-61, (1982).
- [5] I. W. Lyo, and P. Avouris. Field-Induced Nanometer-Scale to Atomic-Scale Manipulation of Silicon Surfaces with the STM. *Science*, 253, 173–176, (1991).
- [6] S. De Feyter, F. C. De Schryver. Two-dimensional supra-molecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy. *Chem. Soc. Rev.*, 32, 139–150, (2003).
- [7] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita and O. Custance. Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature Letters*, vol. 446, 05530, pp 64-67, (2007).
- [8] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, and O. Millo. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots. *Nature*, 400, 542–544, (1999). U. Banin, O. Millo. Tunneling and optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 465–492, (2003).
- [9] D. Mocatta, G. Cohen, J. Schattner, O. Millo, E. Rabani and U. Banin. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. *Science*, Vol. 332, 6025, pp 77-81, (2011).
- [10] 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. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 086801, (2005).
- [11] Sanjini U. Nanayakkara, Jao van de Lagemaat, and Joseph M. Luther, Scanning Probe Characterization of Heterostructured Colloidal Nanomaterials. *Chem. Rev.*, 115, 8157–8181, (2015).
- [12] F. Fuchs. Systèmes modèles donneur accepteur pour le photovoltaïque organique étudiés par microscopie à sonde locale. *Thèse, Université de Grenoble* (2014).
- [13] 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. *Phys. Rev. Lett.* 95, 086801, (2005).
- [14] [http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM\\_Gallery/stm\\_schematic.html#copyright\\_notice](http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/stm_schematic.html#copyright_notice)
- [15] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. Quantum mechanics. *Quantum mechanics*, 1:898, (1986).
- [16] Y. Makoudi. Etudes par STM de molécules organiques physisorbées sur semi-conducteurs. *U. F-Comté, Thèse* (2009).
- [17] T. Melin, D. Deresmes, and D. Stievenard, Charge injection in individual silicon nanoparticles deposited on a conductive substrate. *App. Phys. Lett.*, 81, 5054, (2002).
- [18] T. Melin, M. Zdrojek, D. Brunel. Electrostatic Force Microscopy and Kelvin Force Microscopy as a Probe of the Electrostatic and Electronic Properties of Carbon Nanotubes.  
[http://www.nano.if.pw.edu.pl/userfiles/pub/SPM\\_Chapter.pdf](http://www.nano.if.pw.edu.pl/userfiles/pub/SPM_Chapter.pdf)
- [19] A. Baumgartner, T. Ihn, K. Ensslin, G. Papp, F. Peeters, K. Maranowski, and A. C. Gossard. Classical Hall effect in scanning gate experiments. *Phys. Rev. B* 74, 165426, (2006).
- [20] A. Baumgartner, T. Ihn, K. Ensslin, K. Maranowski, A. C. Gossard. Quantum Hall effect transition in scanning gate experiments. *Phys. Rev. B* 76, 085316 (2007).
- [21] B. Brun, F. Martins, S. Faniel, B. Hackens, G. Bachelier, A. Cavanna, C. Ulysse, A. Ouerghi, U. Gennser, D. Mailly, S. Huant, V. Bayot, M. Sanquer & H. Sellier. Wigner and Kondo physics in quantum point contacts revealed by scanning gate microscopy. *Nat. Commun.* 5, 4290 (2014).
- [22] E. Bussmann and C. C. Williams. Sub-10 nm lateral spatial resolution in scanning capacitance microscopy achieved with solid platinum probes. *Review of Scientific Instruments* 75, 422 (2004).
- [23] E Bussmann, M Rudolph, G S Subramania, S Misra, S M Carr, E Langlois, J Dominguez, T Pluym, M P Lilly and M S Carroll. Scanning capacitance microscopy registration of buried atomic-precision donor devices. *Nanotechnology* 26, 085701 (6pp), (2015).
- [24] W. Han, Introduction to Scanning Microwave Microscopy Agilent Technology. *Santa Clara, CA, Agilent App. Note 5989-8881EN*, (2008). M. Farina, A. Di Donato, D. Mencarelli, G. Venanzoni, and A. Morini. High Resolution Scanning Microwave Microscopy for Applications in Liquid Environment. *IEE Microw. & Wireless Compon. Lett.* 22, pp 595-597, (2012).
- [25] G. Meyer and N. M. Amer. Novel optical approach to atomic force microscopy. *App. Phys. Lett.* 53, 1054 (1988).

- [26] Ricardo García, Rubén Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports* 47, 197-301, (2002).
- [27] <http://www.scientaomicron.com/en/products/variable-temperature-spm/instrument-concept>
- [28] L. Nony, Applications de la microscopie de force dynamique en mode non contact (HDR). *IM2NP CNRS UMR 7334 Université d'Aix-Marseille*, (2013).
- [29] J. M. Mativetsky, Y-L. Loo and P. Samori. Elucidating the nanoscale origins of organic electronic function by conductive atomic force microscopy. *J. Mater. Chem. C*, 2, 3118–3128, (2014).
- [30] <http://www.sondeslocales.fr/upload/documents/forum2011/cours/cours/Forum2011-Leclere.pdf>
- [31] S. Barbet, T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes, and D. Stiévenard. Charge-injection mechanisms in semiconductor nanoparticles analyzed from force microscopy experiments. *Phys. Rev. B* 73, 045318, (2006).
- [32] J. Alvarez, I. Ngo, M-E. Gueunier-Farret, J-P. Kleider, L. Yu, P. R. i Cabarrocas, S. Perraud, E. Rouvière, C. Celle, C. Mouchet, and J-P. Simonato. Conductive-probe atomic force microscopy characterization of silicon nanowire. *Nanoscale Research Letters*, 6:110, (2011).
- [33] Q. Zhong, D. Innis, K., Kjoller, V.B.Elings. FRACTURED polymer / silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science Letters* 290, L688 (1993).
- [34] S.N. Magonov, V. Elings, M.-H. Whangbo. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. *Surface Science* 375, L385-L391, (1997).
- [35] M.A. Lantz, H.J. Hug, P.J. van Schendel, R. Hoffmann, S. Martin, A. Baratoff, A. Abdurixit, H. Güntherodt, and C. Gerber. Low temperature scanning force microscopy of the Si(111)-(7x7) surface. *Phys. Rev. Lett.* 84 (12), (2000).
- [36] A. Schwarz, W. Allers, U. D. Schwarz, and R. Wiesendanger. Dynamic-mode scanning force microscopy study of n-InAs(110)-(1x1) at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 61(4): 2837–2845, (2000).
- [37] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, 69: 668, (1991).
- [38] F.J. Giessibl. Atomic resolution of silicon (111) 7x7 by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, 267(68):1451–1455, (1995).
- [39] F. J. Giessibl. Forces and Frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B* 56, 24, 16010-16015 (1997).
- [40] Y. Martin, C. Williams, and H. Kumar Wickramasinghe. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. *App. Phys. Lett.*, 52:1103, (1988).
- [41] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75: 949-983, (2003).
- [42] F. London, “The general theory of molecular forces”, *Faraday Soc.* 33, 8b-26, (1937).
- [43] L. Olsson, N. Lin, V. Yakimov, and R. Erlandsson. A method for in situ characterization of tip shape in ac-mode atomic force microscopy using electrostatic interaction. *J. App. Phys.*, 84, 4060, (1998).
- [44] H. Hamaker, “The London-van der Waals attraction between spherical particles”, *Physica IV*, 4, 1058-1072, (1937). H. B. G. Casimir and D. Polder. The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces. *Phys. Rev.* 73, 4, (1948).
- [45] F. Fusch, F. Bocquet, L. Nony, C. Loppacher, and B. Grevin. Correct height measurement by Kelvin probe force microscopy: Poly (3-dodecylthiophene) on highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B* 88, 205423 (2013).
- [46] Łukasz Borowik. Study of electronic properties of nanostructures by ultrahigh vacuum atomic force microscopy. *Thèse de l'Université LilleI*, (2009).
- [47] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, and J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J. B* 2, pp 5-10, (1998).
- [48] S. Hudlet, M. Saint Jean, B. Roulet, J. Berger and C. Guthmann. Electrostatic forces between metallic tip and semiconductor surfaces. *Appl. Phys.* 77, pp 3308-3314, (1995).
- [49] M. Guggisberg, M. Bammerlin, C. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barwich, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Separation of interactions by noncontact force microscopy. *Phys. Rev. B*, 61, 16, pp 11151-11155, (2000).
- [50] Lord Kelvin. Contact electricity of metals. *Phil. Mag.* 46: pp 82–120, (1898).
- [51] W. A. Zisman. A new method of measuring contact potential differences in metals. *Rev. Sci. Instrum.* 3, pp 367-370, (1932).
- [52] N. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *App. Phys. Lett.*, 58:2921-2923, (1991).
- [53] Th. Glatzel, S. Sadewasser, M. Ch. Lux-Steiner. Amplitude or Frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy. *App. Surface Science*, 210, 84-89, (2003).
- [54] Sascha Sadewasser and Thilo Glatzel. Kelvin Probe Force Microscopy: Measuring and Compensating Electrostatic Forces, *Springer, editor* (2011).

- [55] J. L. Garrett and J. N. Munday. Fast, high-resolution surface potential measurements in air with heterodyne Kelvin probe force microscopy. [*cond-mat.mes-hall*] 11 Apr 2016.
- [56] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel and S. Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 66, 1-27, (2011).
- [57] D. Ziegler and A. Stemmer. Force gradient sensitive detection in lift-mode Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology* 22, (7): 075501, (2011).
- [58] S. Sadewasser, G. Villanueva, and J. A. Plazaa. Special cantilever geometry for the access of higher oscillation modes in atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 89: 033106, (2006).
- [59] H. Diesinger, D. Deresmes, J. P. Nys, and T. Melin. Dynamic behavior of amplitude detection kelvin force microscopy in ultrahigh vacuum. *Ultramicroscopy*, 110, 162-169, (2010).
- [60] F. Mohn, L. Gross, N. Moll, and G. Meyer. Imaging the charge distribution within a single molecule. *Nature Nanotechnology*, 7(4): 227-231, (2012).
- [61] H. O. Jacobs, P. Leuchtman, O. J. Homan, and A. Stemmer. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *J. Appl. Phys.* 84, (3), 1168-1173 (1998).
- [62] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafstrom, L.M. Eng. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Phys. Rev. B* 71, 125424, (2005).
- [63] L. Nony, F. Bocquet, C. Loppacher, and T. Glatzel. On the relevance of the atomic-scale contact potential difference by amplitude-modulation and frequency-modulation Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology* 20, 264014, (2009).
- [64] Y. Sugawara, L. Kou, Z. Ma, T. Kamijo, Y. Naitoh, and Y. J. Li. High potential sensitivity in heterodyne amplitude-modulation Kelvin probe force microscopy. *App. Phys. Lett.* 100, 223104, (2012).
- [65] A. Sadeghi, A. Baratoff, S. A. Ghasemi, S. Goedecker, T. Glatzel, S. Kawai, and E. Meyer. Multiscale approach for simulations of kelvin probe force microscopy with atomic resolution. *Phys. Rev. B*, 86: 075407, (2012).
- [66] M. A. Salem, H. Mizuta, and S. Oda. Probing electron charging in nanocrystalline Si dots using Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 85, pp 3262-3264, (2004).



## Chapitre 2 : Propriétés électromécaniques d'assemblées de nanoparticules colloïdales

### Sommaire :

---

<b>2.1. Introduction .....</b>	<b>31</b>
2.1.1. Contexte et objectifs .....	31
2.1.2. Transport tunnel à travers des ligands.....	33
2.1.3. Contact mécanique entre nanoparticules - Théorie de Hertz .....	36
<b>2.2. Synthèse et assemblage de jauges verticales.....</b>	<b>38</b>
2.2.1. Synthèse des nanoparticules colloïdales .....	38
2.2.2. Assemblage des NPs .....	40
<b>2.3. Caractérisation électriques des assemblées de NPs .....</b>	<b>42</b>
2.3.1. Spectroscopie I(V) à 300 K.....	44
2.3.2. Mesures en température .....	48
<b>2.4. Propriétés électromécaniques des assemblées de nanoparticules .....</b>	<b>50</b>
2.4.1. Régime tunnel direct. Analyse dans le cadre du modèle de Hertz .....	50
2.4.2. Transition Voltage Spectroscopy (TVS).....	52
2.4.3. Discussion.....	54
<b>2.5. Conclusion .....</b>	<b>56</b>
<b>2.6. Références Bibliographiques .....</b>	<b>57</b>

---

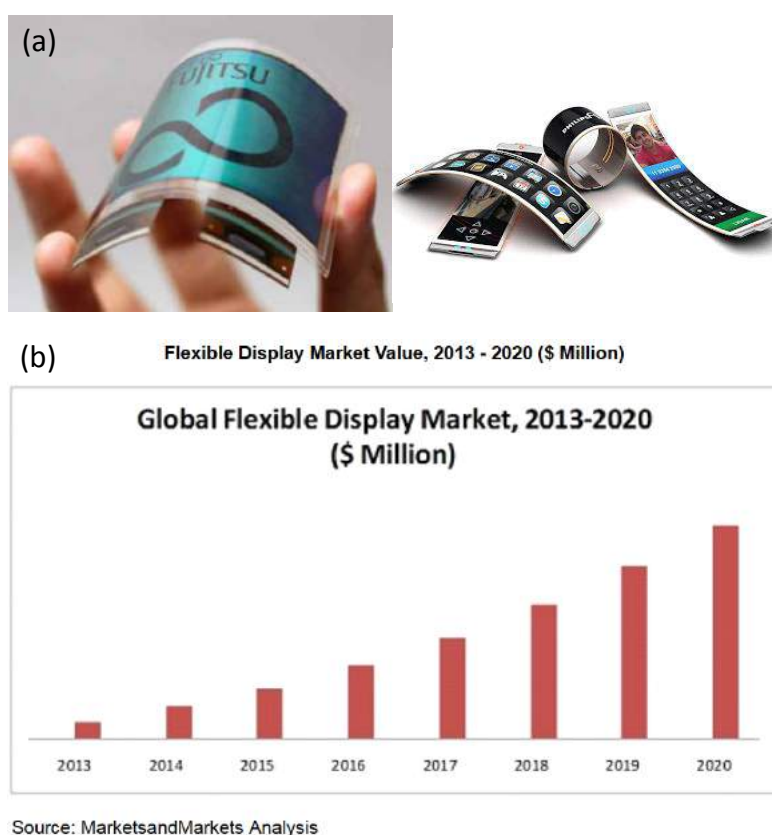
Dans ce deuxième chapitre, nous nous focalisons sur l'étude par AFM des propriétés électromécaniques d'assemblées de nanoparticules colloïdales. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet ANR NanoFlexiTouch en collaboration avec le LPCNO-Toulouse. Cette étude vise à comprendre les mécanismes de conduction électrique à travers des nanoparticules (NPs) - par exemple Au ou ITO - fonctionnalisées par des ligands organiques, qui constituent les zones actives de jauges de contrainte pouvant être utilisées par exemple au sein d'écrans tactiles. Nous avons étudié dans le cadre de ce projet des jauges verticales de taille micrométriques ou sub-micrométriques, adaptées à la réalisation de dispositifs transparents. Les assemblées de nanoparticules colloïdales sont caractérisées électriquement par conducting AFM (c-AFM) à température ambiante dans un environnement ultra vide, en s'intéressant aux caractéristiques courant-tension I-V en fonction de la pression d'appui du levier AFM au contact de la surface des nanoparticules colloïdales, et aussi en fonction de la température. L'analyse de ces propriétés électromécaniques dans le cadre d'un modèle de Hertz permet une mesure de module de Young effectif des jonctions entre nanocristaux, qui est comparé à des simulations numériques des interactions ligand-ligand entre nanoparticules par technique de dynamique moléculaire.



## 2.1. Introduction

### 2.1.1. Contexte et objectifs

L'une des grandes révolutions de l'industrie des écrans tactiles est le remplacement des écrans rigides traditionnels par des écrans flexibles [1] illustrés **Figure 2.1 (a)**. Ces écrans peuvent être pliés sans que leurs fonctions d'affichages ne soient influencées, possèdent un encombrement réduit, et un faible coût potentiel. Ils connaîtront une forte croissance d'ici à 2020, selon les prévisions du cabinet DisplaySearch [2] illustrées **Figure 2.1. (b)**. L'étude approfondie de nano-objets et de nanomatériaux peut contribuer à l'évolution des technologies pour réaliser de tels dispositifs.



**Figure 2.1 :** (a) Images de technologies flexibles [1,2]. (b) Projection du marché de l'écran flexible en valeur par application. [2].

Dans ce contexte, l'équipe Nanotech du LPCNO a proposé, en collaboration avec la start-up Nanomade Concept, d'utiliser comme écran tactile une matrice de jauges de contrainte à base de nanoparticules colloïdales [3], avec un principe de détection électrique basé sur le passage d'un courant tunnel entre nanoparticules. Le groupe du LPCNO a tout d'abord développé une expertise sur la synthèse et l'assemblage de nanoparticules colloïdales sur des surfaces, en configuration planaire [4-7]. La compréhension des propriétés physiques (électroniques et optiques) de ces assemblées de

nanoparticules est essentielle. Plusieurs auteurs ont étudié les propriétés de transport latéral à travers une couche de particules, d'autres le transport à travers des assemblées de NPs fonctionnalisées. C'est ainsi qu'en 2007, Hermann et al. [8] ont étudié la conduction électrique à travers des assemblées de nanoparticules d'or stabilisées par des molécules organiques. Ils ont modélisé cette conduction à travers un modèle de résistance électrique variant avec la contrainte appliquée. Ce modèle a ensuite été raffiné par Vossmeier et al. [9] qui ont ajouté un terme d'énergie de chargement. L'expression de la conductance tunnel est alors donnée par la formule (2.1) :

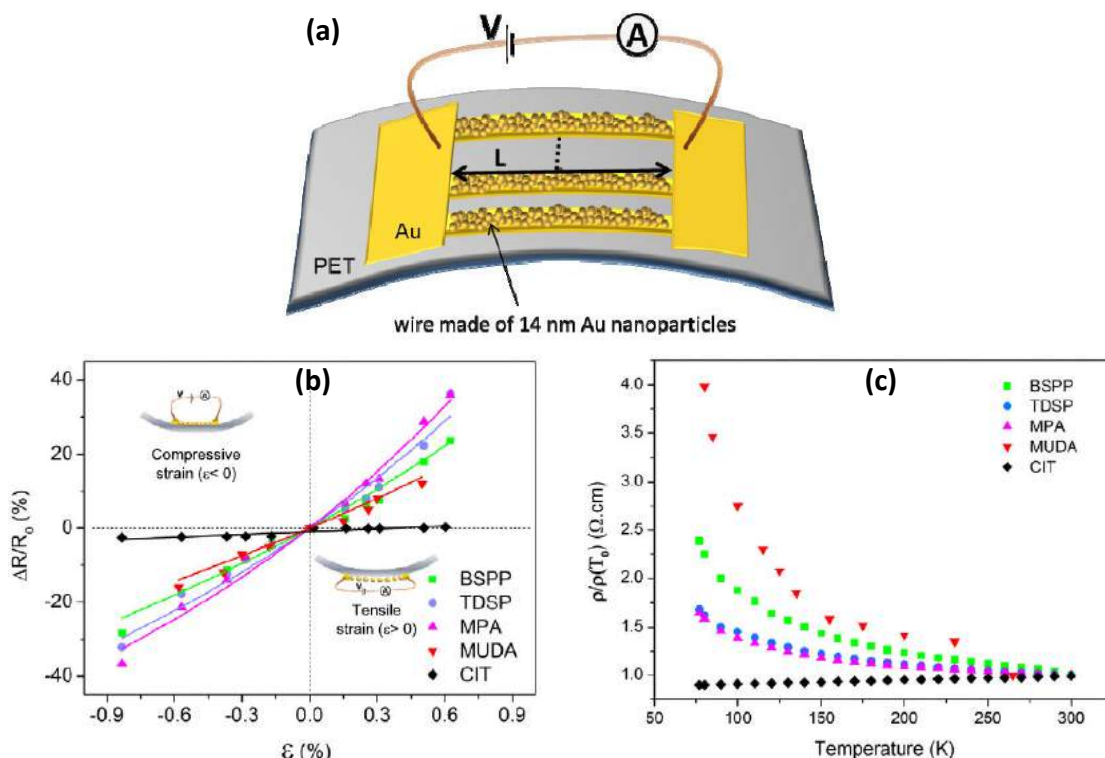
$$\frac{\Delta R}{R_0} = \exp(\beta \Delta d) \exp\left(\frac{\Delta E_c}{kT}\right) - 1 \quad (2.1)$$

où le premier terme correspond au transport tunnel avec un coefficient d'atténuation  $\beta$  [10],  $\Delta d$  est la variation de distance inter-particules provoquée par la déformation,  $\Delta E_c$  est une variation d'énergie d'activation  $E_c$  permettant de rendre compte des mesures expérimentales,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Cette dépendance en température a été décrite dans les travaux de K.-H. Müller et al. [10,11] avec un modèle de résistance électrique tenant compte d'une énergie d'interaction liée au blocage de Coulomb lors du transport par effet tunnel entre nanoparticules :

$$R \propto e^{\beta l} \left( \frac{(1 - e^{E_c/kT})^2}{1 - (1 - E_c/kT)e^{E_c/kT}} \right) \quad (2.2)$$

Ici, le premier terme décrit le transport purement tunnel.

H. Moreira et al. [7] du LPCNO ont montré que la sensibilité des *jauges planaires* de déformation suit cette dépendance exponentielle de la résistance en fonction de la distance inter-particules (déformation  $\varepsilon$  du substrat) comme illustré **Figure 2.2 (b)**. Ces jauges sont formées par des lignes d'assemblées de NPs d'or fonctionnalisées d'environ 14 nm de diamètre déposées sur un substrat flexible, PET, **Figure 2.2 (a)**. Les auteurs ont par ailleurs mis en évidence, à partir des mesures en température illustrées **Figure 2.2 (c)**, une activation thermique d'énergie  $E_c$  comprise entre 9 et 22 meV, en fonction de la longueur de chaîne des ligands.

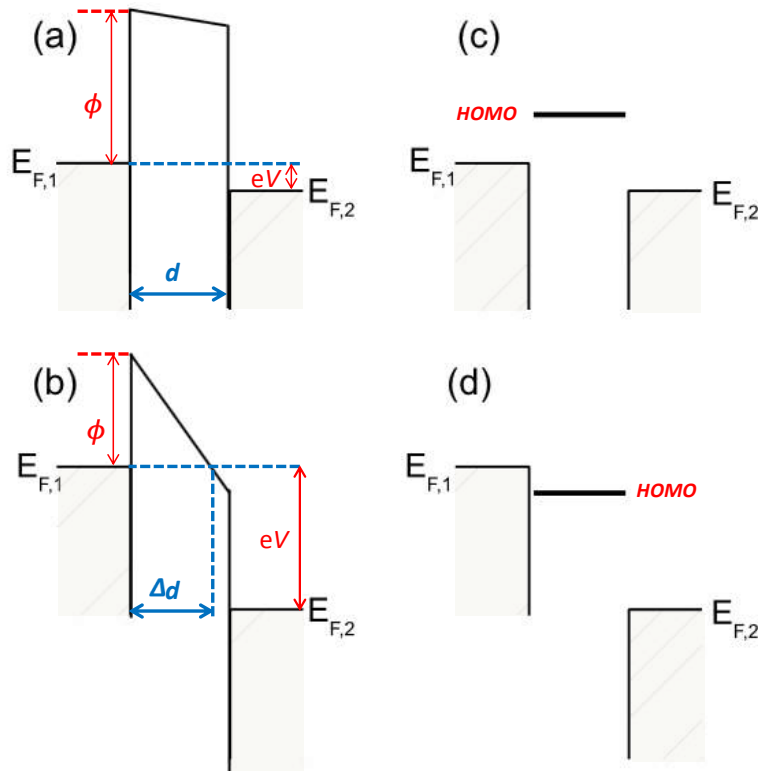


**Figure 2.2 :** (a) Variation relative de la résistance tunnel en fonction de l'étirement du substrat sur les NPs d'or stabilisées par les ligands BSPP, TDSP, MPA, MUDA et CIT, respectivement. (b) Résistivité normalisée en fonction de la température [7].

Par rapport à ces travaux, le projet NanoFlexiTouch a eu pour but de caractériser la sensibilité de jauges de contrainte *en configuration verticale*, et en particulier en ce qui nous concerne par un travail de compréhension du transport à travers des assemblées de particules à l'échelle microscopique, à l'aide de techniques de microscopie à force atomique. C'est dans ce cadre que s'est effectué mon travail de thèse. Il s'agissait, à travers des caractéristiques courant-tension-pression d'appui-température  $I(V, P, T)$  acquises sous vide de comprendre le modèle de transport tunnel et de déterminer les propriétés électromécaniques des assemblées de NPs fonctionnalisées.

### 2.1.2. Transport tunnel à travers des ligands

Le transport inter-nanoparticules peut être décrit soit par effet tunnel à travers une barrière polarisée, ou par un mécanisme de transport cohérent à travers les orbitales moléculaires des ligands. Les diagrammes d'énergie correspondant à ces deux mécanismes sont représentés sur la **Figure 2.3**. Pour l'effet tunnel standard (cas d'une jonction tunnel polarisée) (a, b), la chute de tension est répartie sur toute la longueur de la jonction et la hauteur de barrière dépend de la position à l'intérieur de la barrière [13]. En transport cohérent à travers les niveaux moléculaires (c, d), le niveau d'énergie du ligand est constant sur toute la longueur de la jonction [14, 16].



**Figure 2.3 :** Diagrammes d'énergie pour le transport entre nanoparticules dans le modèle de jonction tunnel avec (a)  $eV < \phi$ , barrière trapézoïdale et (b)  $eV > \phi$ , barrière triangulaire; et dans le modèle de transport cohérent par des orbitales moléculaires, pour de faibles (c) ou fortes (d) polarisations.

En 1963, Simmons [12] a proposé une formule générale du courant tunnel comme :

$$I = \frac{eA}{4\pi^2 \hbar d^2} \left[ \left( \phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left( -\frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\phi - \frac{eV}{2}} \right) - \left( \phi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left( -\frac{2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\phi + \frac{eV}{2}} \right) \right] \quad (2.3)$$

où  $V$  est le potentiel appliqué,  $\phi$  est la hauteur de barrière tunnel,  $A$  est la surface de la jonction.

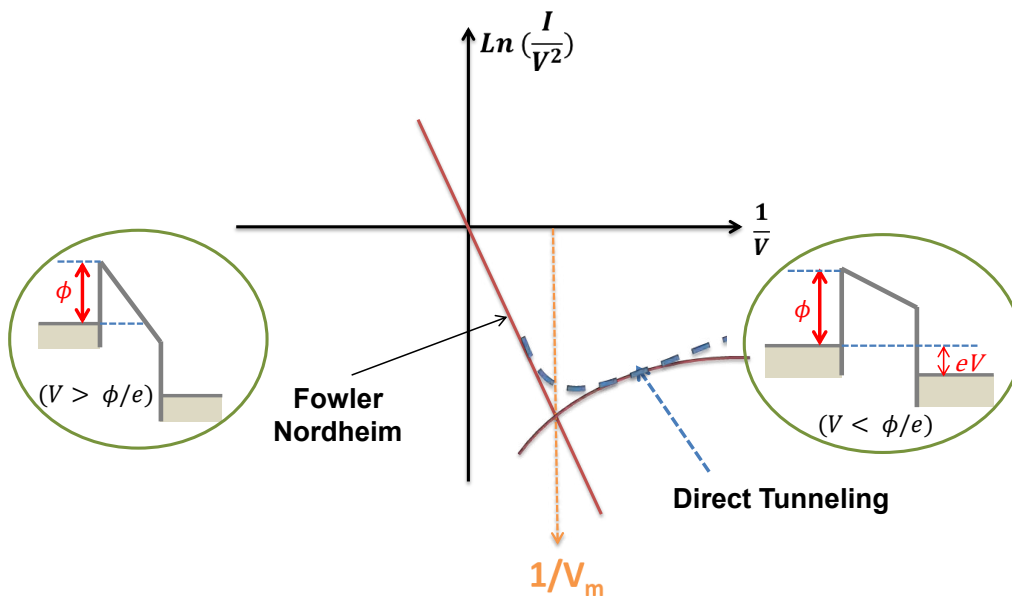
Pour de très faibles valeurs de potentiel  $V$  autour de zéro Volt, cette expression se réduit à :

$$I \propto V \exp \left( \frac{-2d\sqrt{2m_e}\phi}{\hbar} \right) \quad (2.4)$$

Lorsque la polarisation appliquée est supérieure à la hauteur de la barrière ( $V > \Phi / e$ ), la barrière change, et passe d'une forme trapézoïdale à une forme triangulaire. Ce régime est appelé régime d'émission de champ ou de régime Fowler-Nordheim, *FN* [13]. Dans ce cas, l'équation (2.4) n'est plus valable et le courant est cette fois décrit comme :

$$I \propto V^2 \exp\left(\frac{-4d\phi\sqrt{2m_e\phi}}{3\hbar eV}\right) \quad (2.5)$$

La transition entre les deux régimes correspond à la tension requise pour changer la forme de la barrière de la forme trapézoïdale vers la forme triangulaire [14]. La caractérisation de ce changement de régime est appelée spectroscopie de tension de transition (Transition Voltage Spectroscopy, ou TVS en anglais), et est illustrée **Figure 2.4**. La tension de transition peut être obtenue en traçant la variation logarithmique de la fonction  $I/V^2$  représentée en fonction de l'inverse  $1/V$  du potentiel appliqué. Dans le régime *FN*, nous avons une décroissance linéaire en fonction de  $1/V$  et en régime de tunnel direct, la fonction  $\ln(I^2/V)$  croît en fonction de  $1/V$ . Un minimum apparaît donc dans la courbe ainsi obtenue, et permet de pointer une tension de transition entre les deux régimes, notée  $V_m$ , et d'obtenir une information sur la hauteur de barrière tunnel dans une jonction métal-molécule-métal.



**Figure 2.4 :** Schéma illustratif représentant les deux régimes de transport. Les barrières tunnel triangulaires et trapézoïdale des régimes, respectivement F-N et tunnel direct sont représentées.

La technique TVS a été appliquée pour la première fois à l'électronique moléculaire grâce aux travaux de Beebe et al. [13], qui ont observé, pour une jonction formée à partir de molécules thiol  $\pi$ -conjuguées, une variation linéaire de  $V_{min}$  avec la hauteur de barrière  $\phi$  des molécules, ce qui a été interprété en termes de mesure directe de hauteur de barrière dans un modèle de transport cohérent. L'interprétation de  $V_m$  est en réalité dépendante du modèle considéré (transport tunnel comme décrit par Simmons ou transport cohérent). En particulier, un modèle tunnel standard (modèle de Straton pour la TVS [16]) montre que la tension de transition est fonction de  $\sqrt{\phi}$  (plutôt que proportionnelle

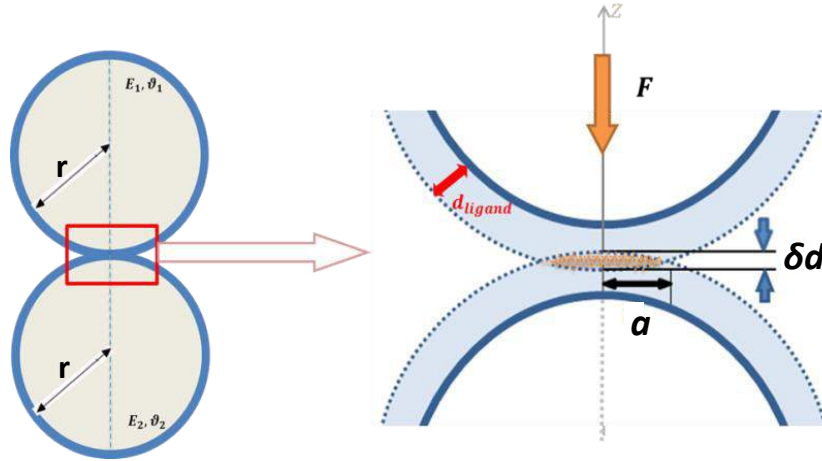
à  $\Phi$ ), et inversement proportionnelle à l'épaisseur  $d$  de la barrière tunnel (et non indépendante de la longueur de la molécule  $d$ ), soit :  $V_m = 2\hbar\sqrt{2\Phi}/e\sqrt{m}d$ . Une tentative de réconciliation entre les deux approches a été proposée par Huisman et al. [15], qui a raffiné le modèle tunnel de Simmons par l'inclusion de termes de charge image pour les électrons dans la barrière tunnel. La dépendance de  $V_{min}$  par rapport à  $d$  est alors fortement réduite par rapport à la formule de Straton, en particulier aux faibles longueurs de molécules ( $d < 1$  nm).

L'interprétation des courbes TVS reste toutefois controversée et suscite une grande précaution. Si au début, la TVS a été considérée dans de nombreuses études comme un moyen indispensable pour déterminer à partir de la tension de transition la hauteur de barrière tunnel dans une jonction de type métal-molécule-métal [13-20]. Elle reste aujourd'hui une technique utilisée dans une variété de systèmes électroniques nanostructurés tels que, par exemple, les jonctions intermoléculaires métal-semi-conducteur [21], ou les transistors à nanofils inorganiques [22]. H. Song et al. [23] ont par exemple employé la TVS pour étalonner les positions énergétiques des orbitales moléculaires dans des transistors à une molécule.

### 2.1.3. Contact mécanique entre nanoparticules - Théorie de Hertz

Le contact mécanique entre nanoparticules peut être décrit dans le cadre du modèle continu de Hertz [24]. Hertz avait analysé les effets de géométrie sur les propriétés locales de déformation élastique entre deux solides, en déterminant les contraintes au contact. Dans cette théorie, on néglige les interactions de types van der Waals ou adhésive dans la zone de contact [25].

Une description détaillée du modèle de Hertz peut être trouvée dans l'ouvrage de V.L. Popov [26] dans les cas des géométries sphère-plan, sphère-sphère, ou dans une configuration de cône rigide ou d'une géométrie cylindrique. Nous considérerons dans le cadre de nos travaux une configuration sphère-sphère pour modéliser deux NPs adjacentes entourées de ligands de longueur  $d_{ligand}$ , au contact sous l'action d'une force de compression  $F$  comme illustré **Figure 2.5** ci-dessous.



**Figure 2.5 :** Schéma illustratif du modèle de contact de Hertz entre deux sphères identiques de même rayon entourées d'une couche de ligands d'épaisseur  $d_{ligand}$ .

Dans l'approximation de limite élastique où le rayon de contact  $a$  est négligeable devant le rayon  $r$  de la sphère ( $a \ll r$ ) et pour lequel la déformation  $\delta d$  est plus petite que l'épaisseur de couche de ligands  $\delta d \ll d_{ligand}$ , le système correspondrait à une sphère de ligand. Ainsi le rayon de contact  $a$  et la déformation  $\delta d$  s'écrivent pour une force appliquée  $F$ , comme [26]:

$$a = \left( \frac{3FR^*}{4E^*} \right)^{1/3} \quad \text{et} \quad \delta d = \frac{a^2}{2r} = \frac{1}{2r} \left( \frac{3R^*}{4E^*} \right)^{2/3} F^{2/3} \quad (2.6)$$

où  $E^* = E/2$  est le module de Young effectif pour deux couches de ligands en interaction ( $E$  étant le module élastique réduit prenant en compte les coefficients de Poisson de chacun des matériaux et  $R^* = (r + d_{ligand})/2$ , le rayon réduit de l'ensemble NP-ligand<sup>1</sup>.

La compression de la jonction tunnel dans cette approche élastique entre deux sphères permet de modéliser le comportement de la conductance de la jonction en fonction de la force appliquée. Une étude quantitative de ce contact où la conductance varie de façon exponentielle avec la contrainte permet, a priori, une estimation du module de Young [27,28]. C'est ce que nous aborderons dans les sections à venir. Mais avant cela, nous allons d'abord présenter les types d'échantillons que nous avons caractérisés ainsi que leurs techniques de synthèse et d'assemblage sur surface.

<sup>1</sup> La formule (2.6) est la formule usuelle pour une géométrie sphère-plan et l'utilisation de modules de Young effectifs et des rayons effectifs est un moyen de s'y ramener dans le cas d'une géométrie sphère-sphère.

## 2.2. Synthèse et assemblage de jauges verticales

Les échantillons étudiés dans ce manuscrit correspondent à des jauges verticales fabriquées par assemblage de nanoparticules dans des cavités submicroniques. La synthèse des nanoparticules et leur assemblage ont été effectués dans le groupe de L. Ressier au LPCNO de Toulouse. Le substrat présentant des cavités microniques a été fabriqué par lithographie électronique à l'IEMN. Dans cette section, nous exposerons brièvement la méthode de synthèse des NPs colloïdales, ainsi que la technique locale de dépôt permettant leur assemblage en cavités.

### 2.2.1. Synthèse des nanoparticules colloïdales

Lorsqu'une particule de dimension typiquement comprise entre 1 et 100 nm est suspendue dans un bain de solvant, on parle alors, par convention, de nanoparticule colloïdale. Plusieurs techniques de synthèse de ces nanoparticules existent à l'état de l'art actuel, à travers deux approches. La première approche est dite descendante (top-down), et consiste à former des nanoparticules par réduction de taille à partir de fragments de matériaux massifs (métaux ou oxydes métalliques), par exemple la lithographie [29]. La seconde approche dite ascendante (bottom-up) consiste à faire croître des nanoparticules à partir d'atomes isolés ou groupements d'atomes. Dans cette dernière approche, la synthèse passe par les étapes de nucléation puis de croissance, et peut s'effectuer soit par voie chimique [30], physique [31] ou gazeuse [32]. En fonction des méthodes de synthèse de ces nanoparticules colloïdales, plusieurs aspects peuvent être influencés à savoir, leur forme, leurs tailles (NPs+ligands), ainsi que la nature du solvant dans lequel elles sont suspendues.

Dans le cadre de nos travaux, les nanoparticules métalliques d'or ont été synthétisées par N. M. Sangeetha par voie chimique en utilisant la technique Turkevich [33], modifiée par Frens [34], qui repose sur la réduction de sel d'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) par le citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ). La synthèse typique consiste à faire dissoudre quelques mg de solution acide dans 500 ml d'une solution aqueuse désionisée. Le sel se réduit en solution à l'aide de l'agent stabilisant qu'est le citrate qui joue également le rôle de réducteur [4-6]. Ces molécules vont donc enrober les cristallites d'or, bloquant ainsi leur croissance et empêchant leur agrégation. Par ailleurs, ces ions citrate présentent peu d'affinité avec l'or et peuvent donc facilement être remplaçables [6]. Plusieurs types de ligands, par exemple, de types thiols (MPA, MUDA)<sup>2</sup> ou phosphines (TDSP, BSPP)<sup>3</sup>, peuvent être obtenus, par une procédure d'échange de ligands au sein de la suspension. Le but de l'échange de

---

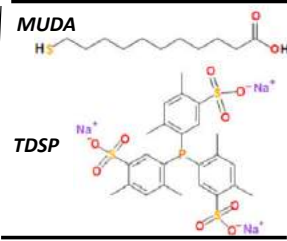
<sup>2</sup> Abrégé en anglais de 3-Mercapto Propionic Acid et de 11-MercaptoUndecanoic Acid

<sup>3</sup> Abrégé en anglais Tris (4,6-Dimethyl-3-Sulfonatophenyl) Phosphine et de Bis (p-Sulfonatophenyl) Phenyl Phosphine



ligands peut être d'améliorer la stabilité de la suspension colloïdale, et, dans notre cas, de mettre en évidence l'influence de la longueur des ligands sur les propriétés électriques des assemblées de NPs. Les formules et paramètres physiques des colloïdes d'or entourés de ligands organiques notés Au@Ligand sont résumés dans le **Tableau 2.1** ci-dessous [7].

	$\rho_0$ (300 K) ( $\Omega$ cm)	$l$ (nm)	$\beta$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$E_C$ (meV)
BSPP	133	0.8	14	14.5
<b>TDSP</b>	<b>3</b>	<b>0.8</b>	<b>9</b>	<b>10.2</b>
MPA	1.6	1	12	9.8
<b>MUDA</b>	<b><math>2 \times 10^5</math></b>	<b>2</b>	<b>6.2</b>	<b>22</b>
CIT	$2.2 \times 10^{-4}$	—	—	—



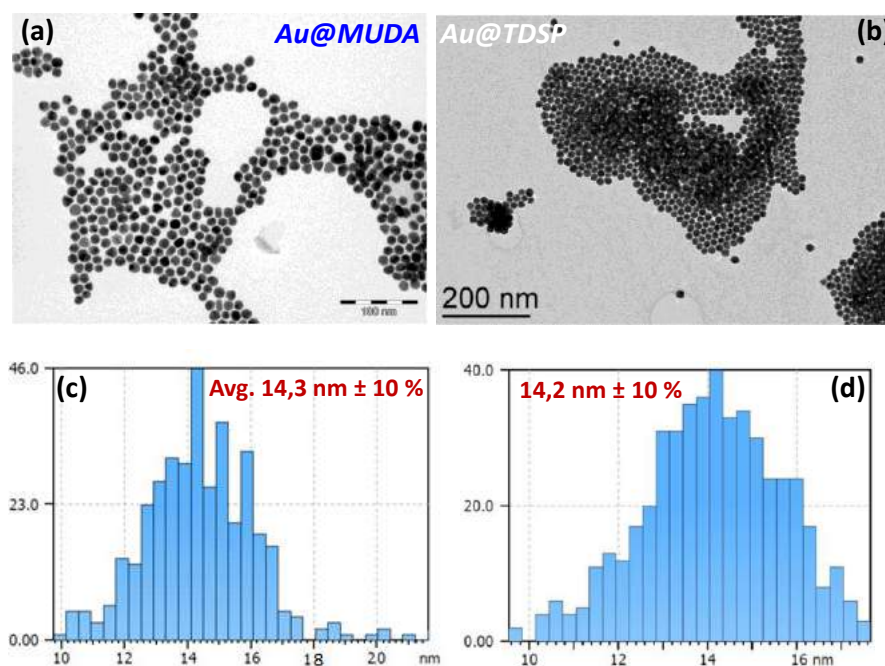
**Tableau 2.1** : Paramètres globaux et ligands utilisés lors de la synthèse des NPs d'Or, avec en gras les ligands utilisés dans nos études.  $\rho_0$ , la résistivité électrique,  $l$ , la longueur de la molécule,  $\beta$  est le préfacteur tunnel, et  $E_C$  est l'énergie de coulomb associé. Reproduit d'après [7].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié dans un premier temps des NPs sphériques de 14 nm environ de diamètre, recouvertes par des ligands MUDA et TDSP et déposées dans des cavités submicroniques dans une couche mince de résine sur un substrat solide métallisé (voir schéma de la **Figure 2.7** ci-dessous). Ensuite, nous avons étudié des NPs transparentes d'ITO, synthétisé également par N. M. Sanghetta et dispersés dans du toluène avec, à l'origine des ligands d'oléates (dix-huit atomes de carbone,  $C_{18}$ ). Ces ligands ont finalement été remplacés par des ligands plus courts de même nature (butanoate, à quatre atomes de carbone  $C_4$  et octanoate à huit atomes de carbone  $C_8$ ) pour l'étude des propriétés de conduction. Ces études sur les NPs d'ITO, assemblées par CSA cette fois sous forme de lignes de NPs sur un substrat de Si dopé et métallisé, seront présentées en annexe de ce manuscrit.

Nous noterons dans la suite  $Au@MUDA$ , les assemblées de NPs entourées de ligands MUDA et  $Au@TDSP$ , celles entourées de ligand TDSP.

Après la synthèse, la distribution de taille peut être vérifiée par microscopie électronique en transmission (MET) [35]. Les histogrammes de tailles issus des clichés de MET<sup>4</sup> correspondant aux deux types d'échantillons étudiés ( $Au@MUDA$  et  $Au@TDSP$ ) sont présentés dans la **Figure 2.6** ci-dessous, et montrent des diamètres de NPs de **14 nm  $\pm$  10 %**.

<sup>4</sup> Les clichés MET ont été fournies par N. M. Sanghetta, mais l'étude des statistiques de tailles sur ces images a été effectuée à l'IEMN, en utilisant le logiciel « MountainsMap » de traitement d'image.



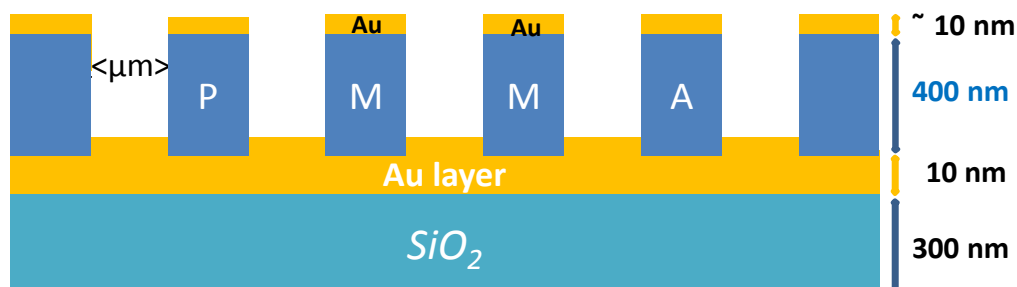
**Figure 2.6 :** (a) et (b) Clichés MET des NPs d'Or fonctionnalisées par des ligands MUDA et TDSP; (c) et (d) histogramme de tailles correspondantes donnant un diamètre moyen des NPs.

Notons au passage que l'arrangement des molécules autour des NPs ne nous est à priori pas connu, mais l'analyse des clichés MET nous fournit une estimation de la distance interparticules (dans notre cas, par exemple,  $2.6 \pm 0.1 \text{ nm}$  pour les MUDA et  $0.82 \pm 0.15 \text{ nm}$  pour les TDSP) qui peut, par ailleurs être estimée à travers des mesures de SAXS/GISAXS ( $0.8 \text{ nm}$  trouvé, par exemple pour les NPs d'or de  $15 \text{ nm}$  sur PET, entourées de ligands TDSP [45]), ou par simulations de dynamique moléculaire que nous présenterons en annexe ( $2.7 \text{ nm}$ , pour les NPs *Au@MUDA*). La distance interparticules ne correspond pas à au double de la longueur du ligand dans le vide, et les distances interparticules mesurées expérimentalement seront celles prise en compte dans l'interprétation des résultats.

### 2.2.2. Assemblage des NPs

**Substrat :** le substrat sur lequel nous effectuons l'assemblage des NPs a été fabriqué par E. Zbydniowska en salle blanche de l'IEMN par lithographie électronique. Une couche d'environ  $400 \text{ nm}$  de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est déposée par spin-coating sur un wafer de silicium dopé oxydé (couche d'oxyde de  $300 \text{ nm}$ ) préalablement métallisé par une fine couche d'or d'environ  $10 \text{ nm}$ . Des cavités submicroniques carrées de taille  $1 \times 1 \text{ micron}$  sont réalisées par lithographie électronique. L'objectif est de fabriquer des jauges verticales de faible de taille et de pouvoir également bloquer les NPs dans les cavités lorsqu'on leur fera subir des forces d'appui verticales au contact de la pointe

AFM. Finalement, l'échantillon est métallisé par une fine couche d'or avant dépôt des NPs (environ 10 nm) afin de garantir un contact électrique optimal sur le fond de la cavité. La **Figure 2.7** ci-dessous montre un schéma de coupe de l'échantillon ainsi réalisé.



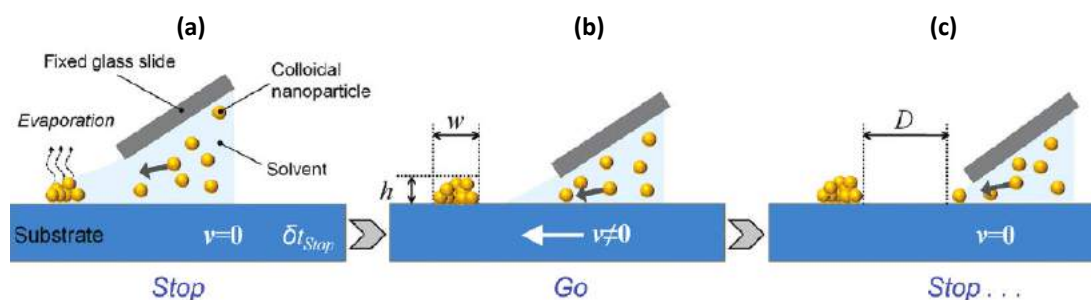
**Figure 2.7 :** Schéma de la structure 2D de l'échantillon sur lequel nous ferons les dépôts de NPs

**Assemblage sur substrat :** Plusieurs techniques d'assemblage des nanoparticules colloïdales sur substrat existent, permettant d'avoir des motifs assemblés plus ou moins compacts (voir thèse de N. Decorde [35]), mais nous ne les détaillerons pas dans ce manuscrit. Nous citons toutefois à titre d'exemple quelques méthodes en comparaison avec le dépôt convectif utilisé dans le cadre de notre travail et qui sera explicité dans le paragraphe suivant. Parmi ces techniques, nous avons l'assemblage par évaporation de solvant [36,37] l'assemblage par dépôt « couche par couche » [9], l'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales, comme la nanoxérographie, également utilisé par le groupe du LPCNO [38,39].

**Assemblage convectif capillaire par « Stop & Go » :** Le dépôt convectif par capillarité (Convective Self Assembly ou CSA) est une technique simple à faible coût qui est utilisée pour déposer des micro et nanoparticules à partir d'une suspension sur des substrats rigides comme le verre, la silice ou le silicium mais également sur des substrats flexibles comme le Polytéréphtalate d'éthylène (PET). Elle consiste à injecter une solution aqueuse contenant des nanoparticules entre une lame de verre fixe et l'échantillon comme le montre la **Figure 2.8** ci-dessous. Le substrat est fixé sur une plaque de cuivre et sa température  $T_s$  est régulée. En tradant le substrat, le ménisque formé par la suspension colloïdale avec le substrat se déplace au-dessus de celui-ci à une vitesse constante  $v$ . La température ambiante et l'humidité relative sont régulées et maintenues, respectivement, à  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  et  $42 \pm 1\%$ , pendant toute l'expérience.

Si par exemple le substrat présente une surface relativement hydrophobe, cette dernière peut être insolée à l'UV-ozone pour diminuer son hydrophobicité, ce qui peut faciliter un déplacement du ménisque et donc favoriser un dépôt plus fluide et homogène à travers cette technique.

Pour les dépôts par CSA en cavités, dans le cadre de cette thèse, j'ai spécifiquement travaillé en compagnie de Nicolas Decorde, du groupe LPCNO.



**Figure 2.8 :** Principe du mode stop-and-go de la technique d'auto assemblage convectif, (a) le ménisque en mouvement rapide est stoppé à la position désirée et reste pour un intervalle de temps  $\delta t_{Stop}$ , les particules se déposent sur le substrat et le solvant s'évapore, (b) le substrat est ensuite translaté à une grande vitesse  $v$  après l'étape stop où le dépôt formé a une certaine largeur  $w$  et une épaisseur  $h$ , (c) le ménisque est de nouveau arrêté au bout d'une distance choisie  $D$ , et les NPs se déposent de nouveau. Le processus peut ainsi, être répété plusieurs fois que nécessaire. D'après [5].

### 2.3. Caractérisation électriques des assemblées de NPs

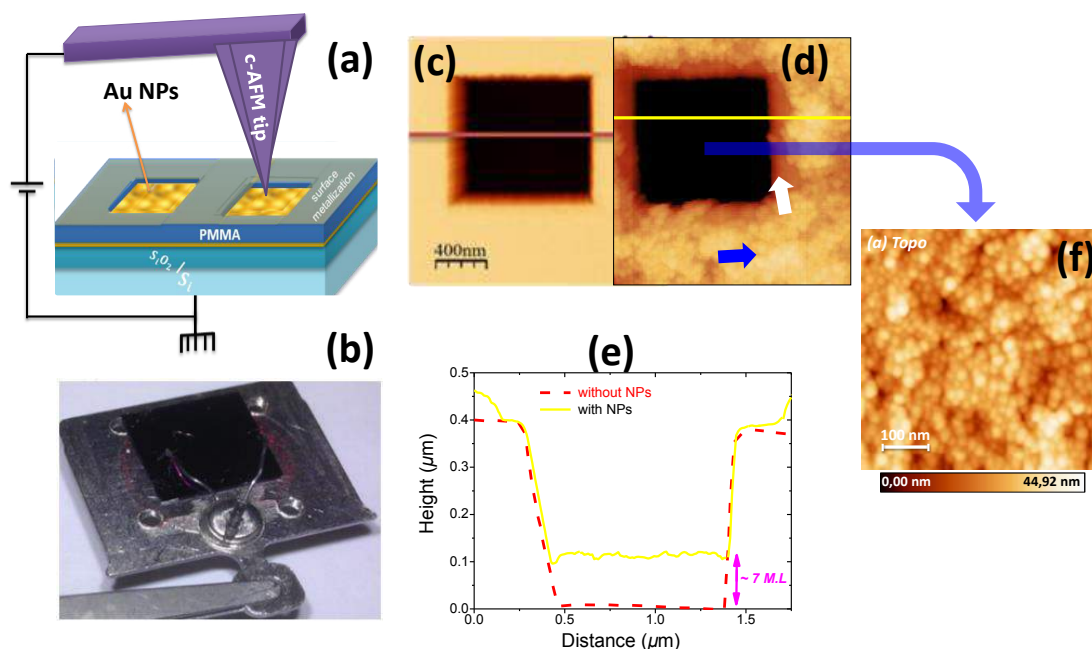
Après la fabrication du substrat et l'assemblage des NPs, les échantillons sont transférés dans le microscope VT-AFM pour les mesures de microscopie à force atomique. Cette technique a déjà été présentée et discutée dans le premier chapitre de ce manuscrit.

La métallisation du fond des cavités va constituer une première électrode pour l'assemblée de NPs. La pointe AFM en mode contact est utilisée comme seconde électrode, cette fois locale, permettant des spectroscopies courant-tension  $I(V)$ , mais aussi comme jauge de mesure des forces appliquées sur l'assemblée de particules. Pour cela, nous avons utilisé un cantilever silicium de type EFM avec revêtement Pt-Ir, de longueur 215  $\mu\text{m}$ , de constante de raideur  $k \sim 1\text{-}3 \text{ N/m}$ , et dont la fréquence de résonance sous vide (mode fondamental) est autour de  $\sim 70 \text{ kHz}$ <sup>5</sup>. Les caractéristiques  $I(V)$  sont obtenues en utilisant l'amplificateur STM du système VT-AFM, avec un niveau maximal en courant détectable qui peut atteindre les 330 nA. Le niveau de bruit pratique des mesures se situe aux alentours de  $10^{-12} \text{ A}$ , (voir caractéristiques  $I(V)$  en échelle log). La tension  $V$  est appliquée à la pointe au cours des mesures électriques. Les mesures en température ont été obtenues en refroidissant à l'azote l'échantillon, la pointe étant non refroidie. Les températures données dans cette partie du manuscrit font référence uniquement à celles mesurées au voisinage de l'échantillon. Les

<sup>5</sup> <http://www.nanosensors.com/PointProbe-Plus-Electrostatic-Force-Microscopy-PtIr5-Coating-afm-tip-PPP-EFM>

caractérisations du transport en fonction de la température dans la gamme 100–300 K permettent de comprendre les régimes de transport dans des nanostructures [43].

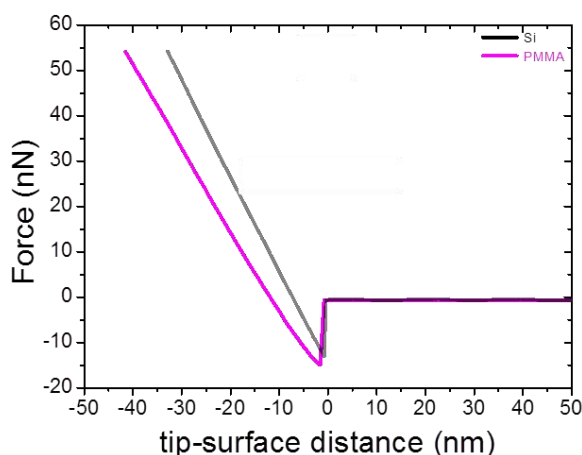
Nous présentons dans la **Figure 2.9 (a)** ci-dessous une illustration de la configuration des mesures c-AFM à travers laquelle la pointe est placée au-dessus de l'assemblée de nanoparticules et maintenue à une force de régulation constante. La **Figure 2.9 (b)** montre l'échantillon de NPs d'or sur substrat maintenu sur le support d'échantillon sous vide. Le système mécanique qui maintient l'échantillon est constitué d'un ressort (fil métallique) plaquant l'échantillon sur son support pour éviter tout risque de chute ou de déplacement lors du transfert sous vide. Une comparaison de profils de topographie des trous avant et après le dépôt de NPs a été menée in situ en effectuant des mesures de nc-AFM, telles que les **Figures 2.9 (c) et (d)** nous le montrent. On voit un dépôt de nanoparticules sur la surface du PMMA, que l'on peut facilement distinguer aux bords de la cavité. La flèche blanche indique la zone sans NPs et la flèche bleue montre la zone avec dépôt de NPs. Les profils de topographie, représentés sur la **Figure 2.9 (e)**, nous donnent une mesure de la hauteur de couche de nanoparticules déposées au fond de la cavité, et montrent un dépôt d'environ 110 nm, soit environ 7 couches de NPs d'or de taille 14 nm. La **Figure 2.9 (f)** montre image de topographie AFM au fond d'une cavité de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .



**Figure 2.9 :** (a) Illustration schématique de la configuration des mesures c-AFM. La pointe est placée au dessus des NPs dans le trou et tenue au contact sous régulation de force constante; (b) Image montrant comment l'échantillon est maintenu sur son support sous vide; (c) et (d) Image de topographie du trou avant et après le dépôt convectif de NPs d'or de 14 nm entourées de ligands MUDA. (e) Profils de hauteur du trou montrant les niveaux du fond avant et après le dépôt par CSA. (f) Image  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  de topographie tapping à l'air au fond d'un trou de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .

### 2.3.1. Spectroscopie I(V) à 300 K

Les caractéristiques I(V) sont obtenues aux moyens de forces appliquées sur le levier. Pour cela, nous étalonnons dans un premier temps la photodiode en convertissant les déflexions en Volt en force en fonction de la distance  $z$  pointe-surface. Une constante de raideur  $k$  de  $2 \text{ N/m}$  est choisie et utilisée pour cette conversion (données constructeur  $k = 1-3 \text{ N/m}$ ). Nous avons enregistré les déflexions sur différents substrats en se plaçant relativement au même endroit de la photodiode, avec un même levier (cantilever EFM  $f_r \sim 68 \text{ KHz}$ ,  $I_{PSD} = 1.23 \text{ V}$ ), **Figure 2.10**. Une comparaison de ces courbes, permet d'observer la déformation du substrat de PMMA [pente de  $(1.84 \pm 0.06 \text{ N/m})$  par rapport au silicium [pente arbitrairement fixée à  $2 \text{ N/m}$  selon les données constructeur].



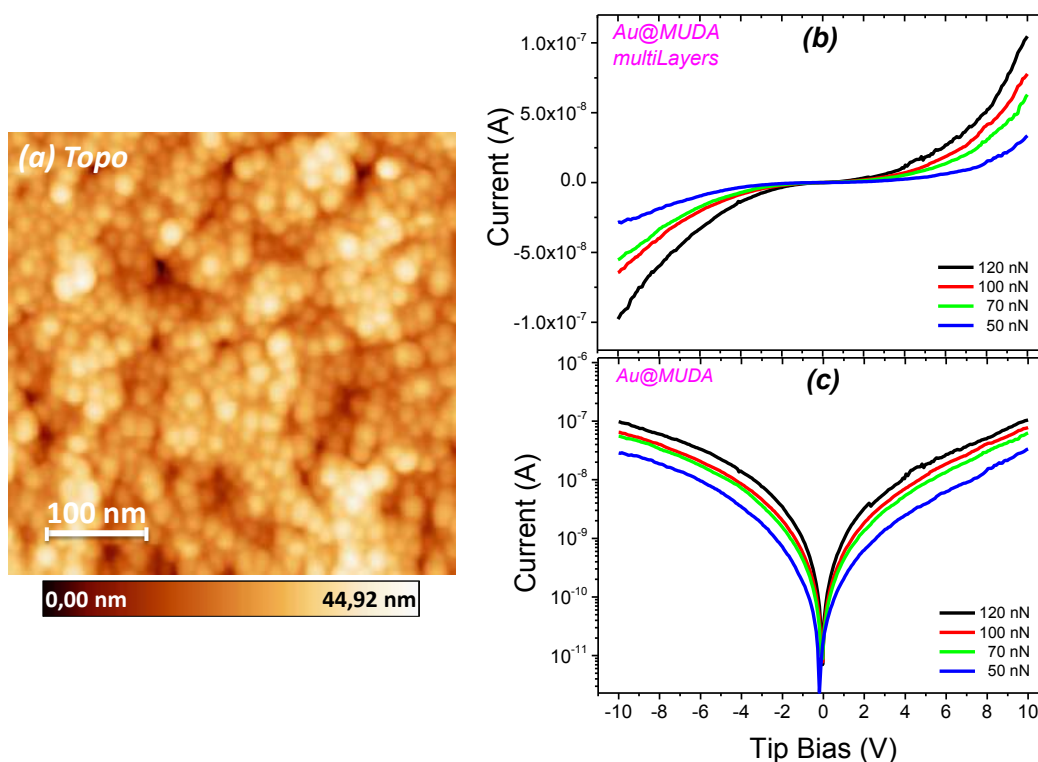
**Figure 2.10** : Superposition des courbes de force sur PMMA et sur silicium avec le même levier EFM.

Dans la suite, nous allons dans un premier temps présenter les caractéristiques I(V) obtenues sur les échantillons *Au@MUDA* puis sur les échantillons *Au@TDSP* avant d'évoquer les mesures en température et une analyse quantitative des résultats.

#### - Échantillon d'assemblées de NPs *Au@MUDA*

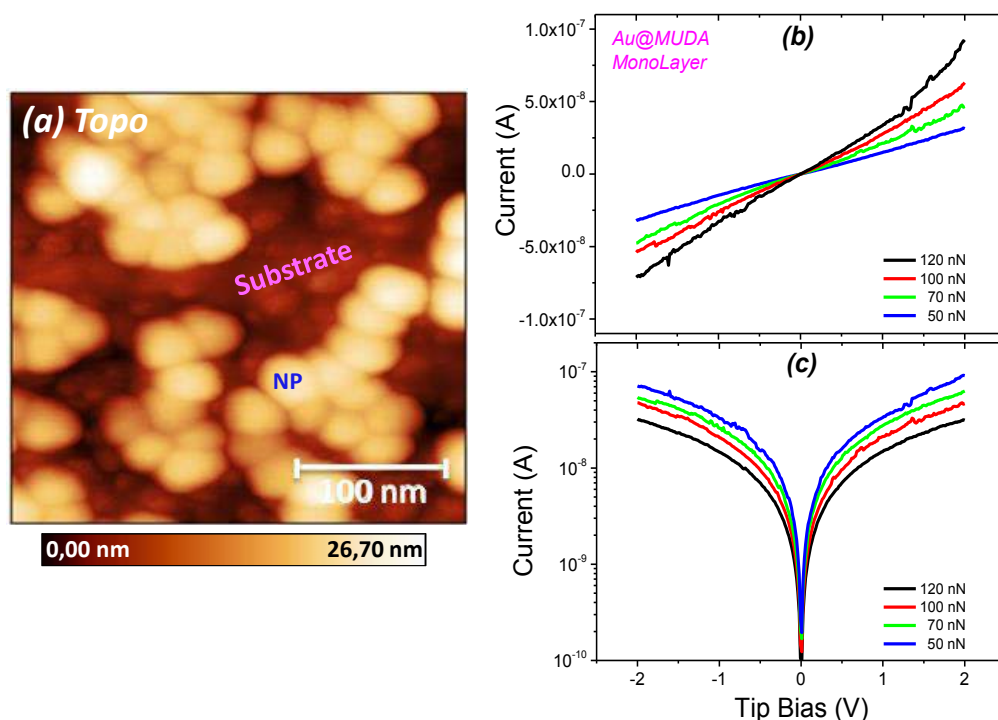
Les échantillons de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des ligands MUDA avaient à l'origine été synthétisés avec différentes tailles de particules. Nous ne présenterons dans ce manuscrit que les résultats de mesures obtenus sur les assemblées de nanoparticules avec un diamètre nominale de  $14 \text{ nm}$  du cœur de NP. Ces dernières sont assemblées à l'intérieur des cavités submicroniques soit sous forme de multicouches, soit sous quelques fractions de monocouche. La **Figure 2.11 (a)** illustre une image de topographie à l'intérieur de la cavité, montrant la surface du réseau dense de NPs. Les caractéristiques I(V), présentées dans les **Figures 2.11 (b) et (c)** nous montrent le transport à travers

les assemblées Au@MUDA (environ 6 à 7 couches de particules déposées) dans une gamme de force d'appui (50nN-120nN) et de tension [-10V, 10V]. Les niveaux de courant tombent dans la gamme du préamplificateur de courant du microscope, qui peut donc être utilisé directement pour caractériser les assemblées. Ces niveaux de courant varient entre 1 nA et 4 nA pour des forces d'appui respectives allant de 50 nN à 120 nN. Les caractéristiques sont non linéaires dans la gamme [-10V ; +10V] et un niveau de bruit lié aux mesures de l'ordre de  $10^{-12}$ A, échelle logarithmique, **Figure 2.11 (c)**.



**Figure 2.11 :** (a) Image de topographie AFM d'assemblée de NPs Au@MUDA montrant le réseau dense de NPs. (b) et (c) Caractéristiques I-V pour différentes forces appliquées à la pointe sur l'échantillon Au@MUDA (b) en échelle linéaire, et (c) en échelle log.

Par ailleurs, nous retrouvons aussi au fond des cavités des assemblées de NPs Au@MUDA en fraction de monocouche, telle que illustré **Figure 2.12 (a)**, avec des niveaux de courant beaucoup plus importants que sur les assemblées en multicouches dans une même gamme de tension et pour les mêmes forces d'appui du levier. Cette différence s'explique par l'augmentation du nombre de jonctions entre particules, avec le nombre N de nanoparticules : plus il y a de couches de particules plus le transport va être plus résistif. Les **Figures 2.12 (b) et (c)** montrent respectivement les caractéristiques I(V) représentées en échelle linéaire et logarithmique pour une gamme de tension [-2V, +2V]. Dans cette gamme, ces caractéristiques sont quasi-linéaires et les niveaux de courant montent très rapidement vers le seuil de détection du préamplificateur ( $\sim 3,3 \times 10^{-7}$  A) pour une force de 120nN appliquée.



**Figure 2.12 :** (a) Image de topographie AFM de fraction de monocouche Au@MUDA, (b) et (c) Caractéristiques I-V pour différentes forces appliquées à la pointe sur l'échantillon Au@MUDA en (b) échelle linéaire, et (c) en échelle log.

- **Echantillon d'assemblées de NPs Au@TDSP**

Le transport à travers les assemblées de NPs d'or fonctionnalisées par des ligands TDSP est étudié et présenté uniquement sur les assemblées en multicouches car ces ligands TDSP ont des longueurs plus faibles (~0.8 nm) et donc le transport engendre beaucoup trop de courant sur l'assemblage en monocouche. Ces particules font aussi 14 nm de diamètre et sont assemblées à l'intérieur de la cavité. Entre 7 à 9 couches de NPs sont déposées, suivant l'endroit où l'on se situe à travers l'image de topographie représentée, **Figure 2.13 (c)**.

Les **Figure 2.13 (a) et (b)** montrent les caractéristiques I(V) obtenues dans la gamme de tension [-1V ; +1V], respectivement en échelle linéaire et en échelle logarithmique. En fonction des forces d'appui sur le cantilever variant entre 50 nN et 120 nN, les niveaux de courant saturent au-delà de 1 V appliquée à la pointe.



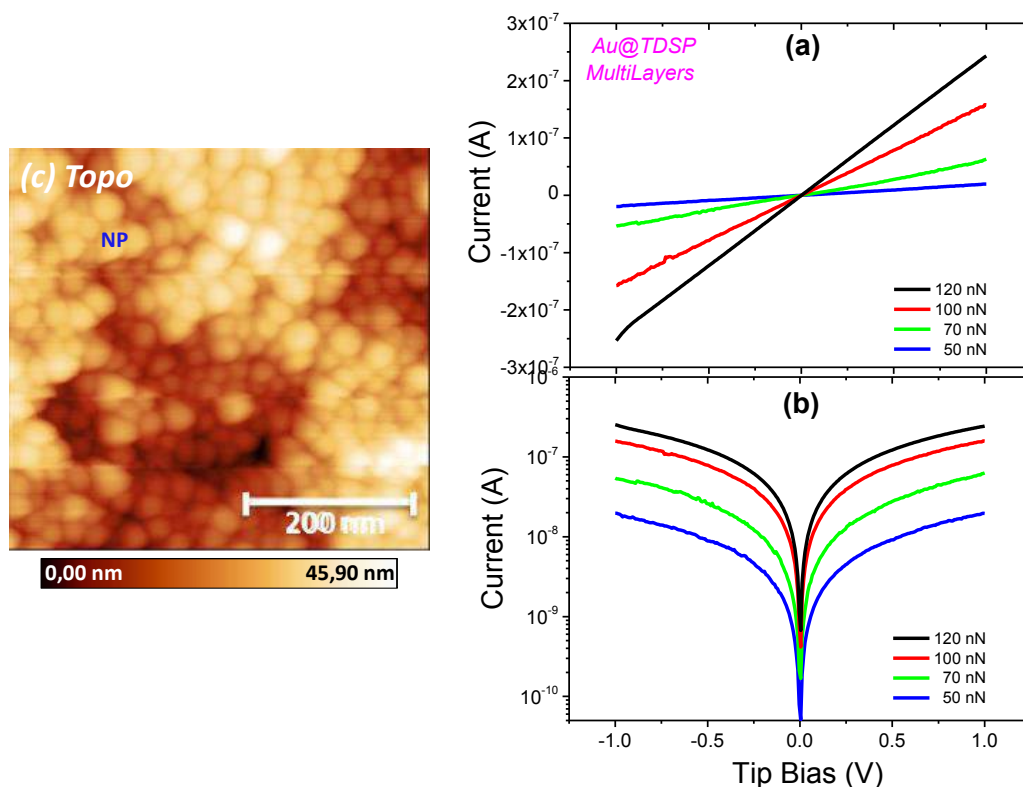


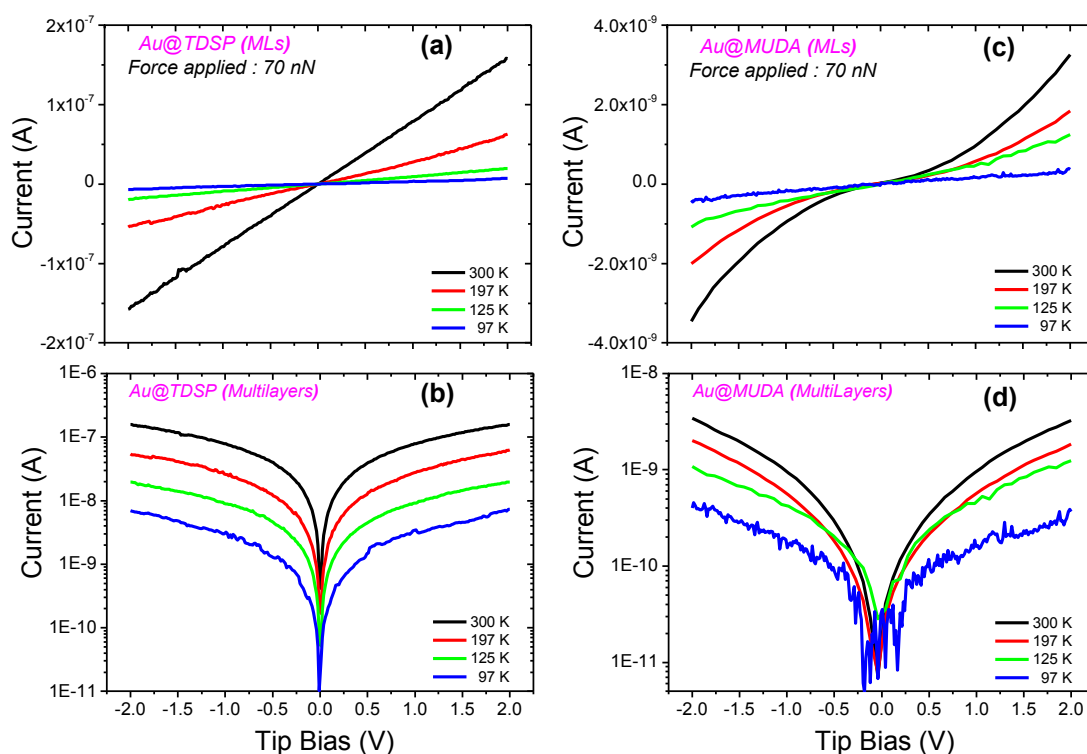
Figure 2.13 : Caractéristiques  $I(V)$  pour différentes forces appliquées sur l'échantillon Au@TDSP.

#### - Comparaison entre les multicouches Au@MUDA et Au@TDSP

Les différentes spectroscopies  $I(V)$  obtenues pour les échantillons de nanoparticules stabilisées par des ligands *MUDA* et *TDSP* montrent que la conductance augmente en fonction de la force appliquée au cantilever. Ceci reflète le comportement macroscopique observé sur les réseaux de NPs d'or assemblés sur substrat souple, dans une configuration de jauges planaires [7]. Pour ces deux types de particules, les caractéristiques  $I(V)$  sont linéaires autour de zéro V (régime de transport tunnel) et deviennent non-linéaires à fort champ pour les assemblées Au@MUDA en multicouches. En termes de niveaux de courant entre les deux types d'assemblées en multicouches avec un même nombre de couches de particules ( $\sim 7$  couches), nous observons beaucoup moins de courant pour les assemblées Au@MUDA que pour les Au@TDSP. Cela est dû à la différence de tailles de ligands donc à la barrière tunnel formée par les molécules (molécules MUDA, 2 nm étant plus longues que les ligands TDSP, 0.8 nm, voir **tableau 2.1**). Les niveaux de courant montent rapidement pour les assemblées Au@TDSP jusqu'à un maximum de détection du préamplificateur ( $\sim 3.3 \times 10^{-7}$  A) et saturent au-delà de 1V de tension appliquée à la pointe.

### 2.3.2. Mesures en température

Les courbes typiques  $I(V)$  mesurées à différentes températures sont représentées dans la **Figure 2.14** ci-dessous. Ces caractéristiques  $I(V)$  ont été effectuées sur des assemblées  $Au@MUDA$  et  $Au@TDSP$  en multicouches ( $\sim 7$  couches) et été obtenues par application d'une force typique de 70 nN dans une gamme de température [90K-300K]. Nous représentons les  $I(V)$  en échelle linéaire et en échelle log, respectivement, pour les  $Au@TDSP$ , **Figure 2.14 (a)** et **(b)**, et pour les  $Au@MUDA$ , **Figure 2.14 (c)** et **(d)**. Les variations sont linéaires pour les TDSP sur la gamme de tension [-2V ; +2V] et sont non-linéaires pour les MUDA.



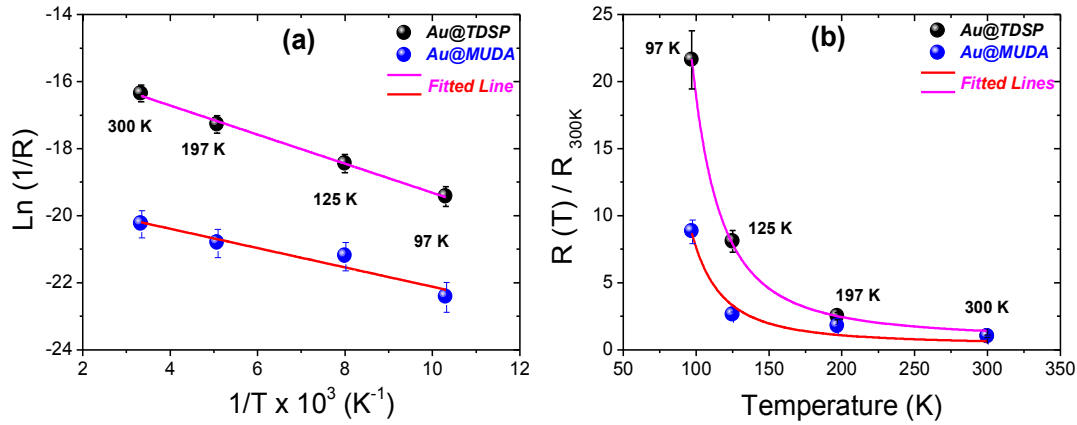
**Figure 2.14 :** Caractéristiques  $I(V)$  en fonction de la température pour l'échantillon  $Au@TDSP$  (a) en échelle linéaire, (b) en échelle log. (c) et (d) Caractéristiques  $I(V)$  respectivement en échelle linéaire et log pour l'échantillon  $Au@MUDA$ .

#### Analyse des mesures en température :

Lorsque l'on refroidit le système avec des températures mesurées en dessous de 300K, nous constatons que les niveaux de courant baissent. Cet effet a été observé par Vossmeier et al. [9] dans une gamme de température (100K-300K) sur des assemblées de NPs d'or déposées sur un substrat de polyéthylène. Plusieurs autres études ont mis en évidence ce constat en étudiant la dépendance du transport tunnel aux effets thermiques. Certains ont étudié le transport thermique sur des films minces de NPs de Silicium entre (12K-300 K) [40], d'autres sur des films de NPs CdSe dopés dans la gamme

(30K-150K) [41] ou encore des réseaux de NPs ordonnées et interconnectés par des molécules organiques [42]. Au travers de toutes ces études, la conductance tunnel mesurée est thermiquement activée, comme nous le constatons pour nos mesures.

Pour de faibles valeurs de tension appliquée à la pointe (aux alentours de zéro volt), les caractéristiques I-V obtenues sont quasi-linéaires. Nous représentons alors les conductances tunnel en fonction de la température sur la **Figure 2.15 (a)**, à partir du modèle de transport tunnel mis en jeu par Müller (**Equation 2.1**) qui permet de voir la dépendance exponentielle de la conductance en  $-E_c/kT$ ,  $E_c$  étant l'énergie d'activation thermique et  $k = 8.617 \times 10^{-5} eV.K^{-1}$  la constante de Boltzmann (voir début de ce chapitre). La conductance à température ambiante est estimée à  $\sim 6.5 \times 10^{-10} S$  pour les  $Au@MUDA$  et pour les  $Au@TDSP$  à  $\sim 7.9 \times 10^{-8} S$ . L'ajustement des courbes (pentes linéaires) de la **Figure 2.15 (a)** nous donne une estimation de l'énergie d'activation pour les  $Au@MUDA$   $E_c \sim 25 \pm 5 meV$  et pour les  $Au@TDSP$   $E_c \sim 36 \pm 4 meV$ , compatibles avec les mesures macroscopiques [7-9].



**Figure 2.15** : Variation de résistances normalisées pour les deux types de NPs en fonction de la température, en rouge le fit des points expérimentaux pour les  $Au@MUDA$  et en rose l'ajustement des points expérimentaux pour  $Au@TDSP$ .

Par ailleurs, le modèle de la résistance tunnel donné par Moreira et al. [7] et décrit dans les travaux de Müller et al. [11] (**Equation 2.2**), a été utilisé pour normaliser les résistances thermiques pour chaque température par la valeur de la résistance à 300K, telle que nous montre la **Figure 2.15 (b)** ci-dessus.

D'autre part, il est supposé ailleurs que l'énergie d'activation peut être expliquée par le chargement de Coulomb [9], dans ce cas l'énergie d'activation thermique est celle de chargement de Coulomb, si l'on ne tient pas compte d'un écrantage (NPs d'or ou substrat) et s'écrit comme [7-11] :

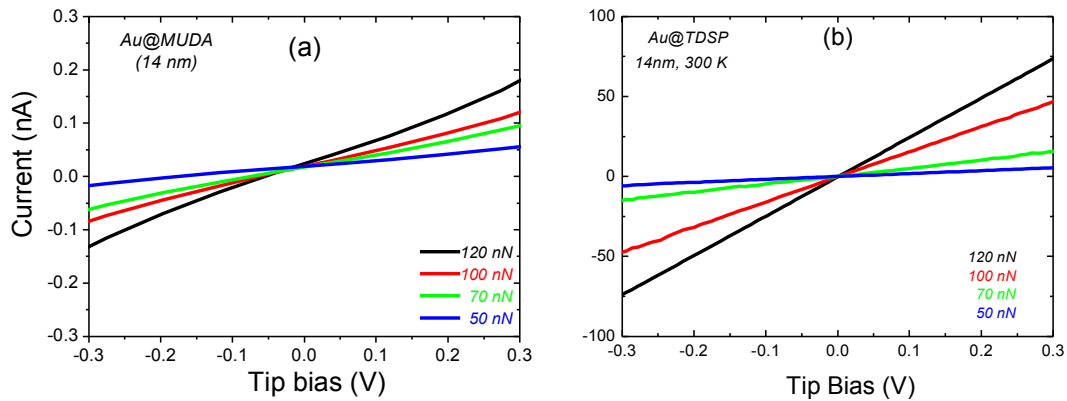
$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{r}{r+d_{ligand}} \quad (2.7)$$

où  $e$  est la charge électronique,  $r$  est le rayon de la particule,  $d_{ligand}$  et  $\epsilon_0 \sim 8.854 \times 10^{-12} F.m^{-1}$  la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la constante diélectrique de la molécule autour de la nanoparticule ( $\epsilon_r$  est aux alentours de 2 pour des molécules de types thiol comme les MUDA [9] et 2.2 pour les phosphines). Pour des rayons de particules de 7 nm et des tailles de molécules de 2 nm et 0.8 nm respectivement, MUDA et TDSP, l'équation (2.7) donnent des énergies d'activation respectives de 39.9 meV et 43 meV, compatibles à environ 20% des valeurs expérimentales mesurées précédemment.

## 2.4. Propriétés électromécaniques des assemblées de nanoparticules

### 2.4.1. Régime tunnel direct. Analyse dans le cadre du modèle de Hertz

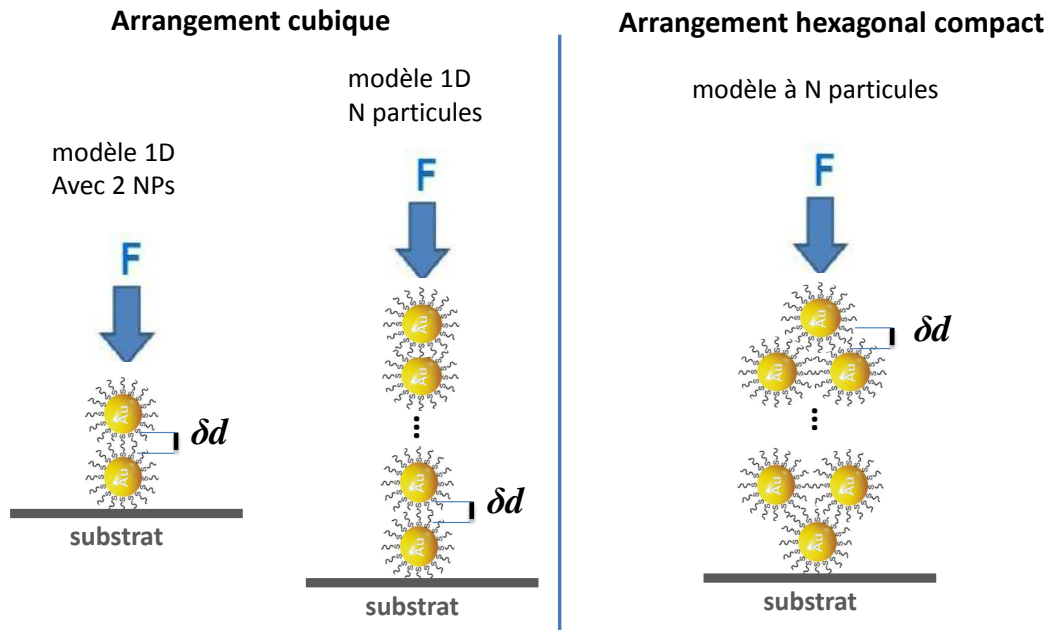
La partie linéaire des caractéristiques  $I(V)$  à faibles tensions correspond au transport tunnel direct. Dans ce cas précis, nous pouvons exploiter les variations de conductance électrique en fonction de la force d'appui dans un modèle de contact de Hertz entre deux sphères. Pour cela, une zone de contact est définie par la donnée du rayon de contact, de la surface, la déformation et le module d'élasticité des deux objets en contact. La **Figure 2.16** ci-dessous donne les allures des  $I(V)$  déduites des **Figures (2.11)** et **(2.13)**, à température ambiante et pour différentes forces appliquées dans une gamme où les caractéristiques sont linéaires pour les deux échantillons étudiés.



**Figure 2.16:** Caractéristiques  $I(V)$  à faibles tensions pour les assemblées en multicouches **(a)**  $Au@MUDA$  et **(b)**  $Au@TDSP$ .

Dans un modèle de jonction linéaire à une dimension, schématisé **Figure 2.17** ci-dessous pour deux puis  $N$  particules, où l'on suppose que le transport est vertical à travers une colonne de particule, nous nous intéresserons seulement aux jonctions formées entre nanoparticules i.e. aux  $(N-1)$  jonctions

doubles en dehors des jonctions simples pointe-NP et NP-substrat, beaucoup moins résistives, donc négligées.



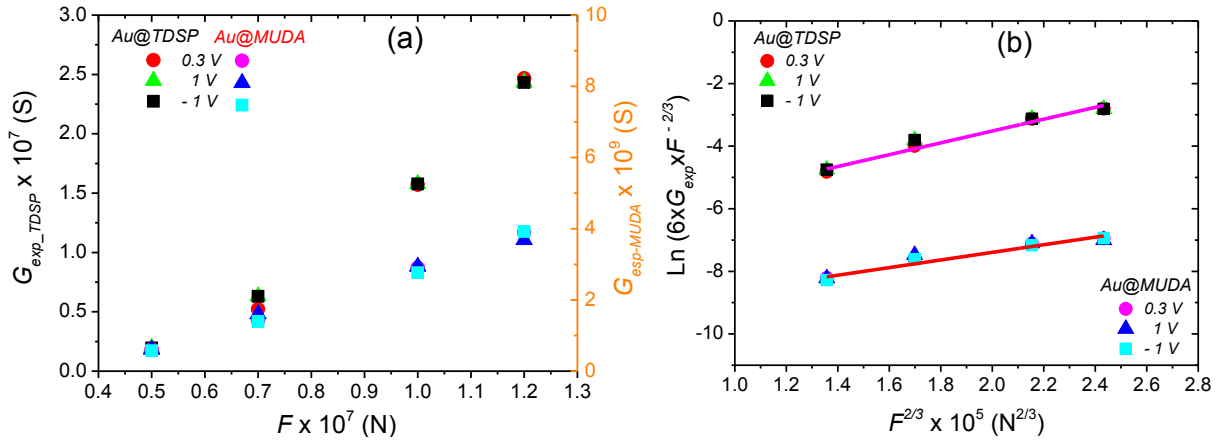
**Figure 2.17 :** Schéma du modèle 1D vertical à travers une colonne de NPs pour un arrangement cubiques des cristaux, (à gauche) et hexagonal compact (à droite) formant entre elles une à (N-1) doubles jonctions tunnel.

Les conductances tunnel peuvent être modélisées selon l'expression donnée par l'équation (2.8) ci-dessous. On utilise ici le modèle de contact de Hertz, explicité **paragraphe 2.1.3**. La conduction varie à la fois proportionnellement à la surface de contact entre particules (en  $F^{2/3}$ ) et en fonction de la réduction de la taille de jonction tunnel sous l'action de la force  $F$ . Au final, la conductance normalisée par  $F^{-2/3}$  varie suivant la loi :

$$G_{exp} \times F^{-2/3} \propto \exp(+\beta\delta d) = \exp \left[ +\beta \left( \frac{3FR^*}{4E^*(2r)} \right)^{2/3} \right] \quad (2.8)$$

Ici,  $G_{exp}$  est la conductance mesurée expérimentalement,  $\delta d$  est la déformation préalablement définie dans l'équation (2.6) **section 2.1**,  $R^*$  est le rayon effectif des deux objets comprimés (à ne pas confondre avec la résistance  $R$ ). Ainsi, l'équation (2.8) peut être facilement linéarisée comme  $\ln(G_{exp} \times F^{-2/3})$  pour une jonction puis adaptée pour (N-1) jonctions, équation (2.9). On va ainsi pouvoir estimer une caractéristique mécanique : le module de Young effectif de la jonction tunnel  $E^*$ , **Figure 2.18 (b)**.

$$\ln[(N-1)G_{exp}F^{-2/3}] = \frac{\beta}{2r} \left(\frac{3R^*}{4E^*}\right)^{2/3} F^{2/3} \quad (2.9)$$



**Figure 2.18 :** (a) Spectroscopie de Conductance versus force à des tensions de 0.3 V, 1V et -1V, (b) Variation linéaire de  $\ln(G_{exp} \times F^{-2/3})$  vs  $F^{2/3}$  pour les deux échantillons dans un arrangement cubique des NPs.

Les variations de conductance en fonction de la force d'appui pour les deux types d'échantillon ont un comportement non-linéaire, **Figure 2.18 (a)**. En linéarisant cette conductance, **Figure 2.18 (b)**, nous déduisons, à partir des pentes extraites, qui ne dépendent point du nombre de couches  $N$  ( $\ln(N-1)$  une constante), les modules de Young effectifs respectifs pour les deux types de NPs. Soit donc, à partir de la formule :

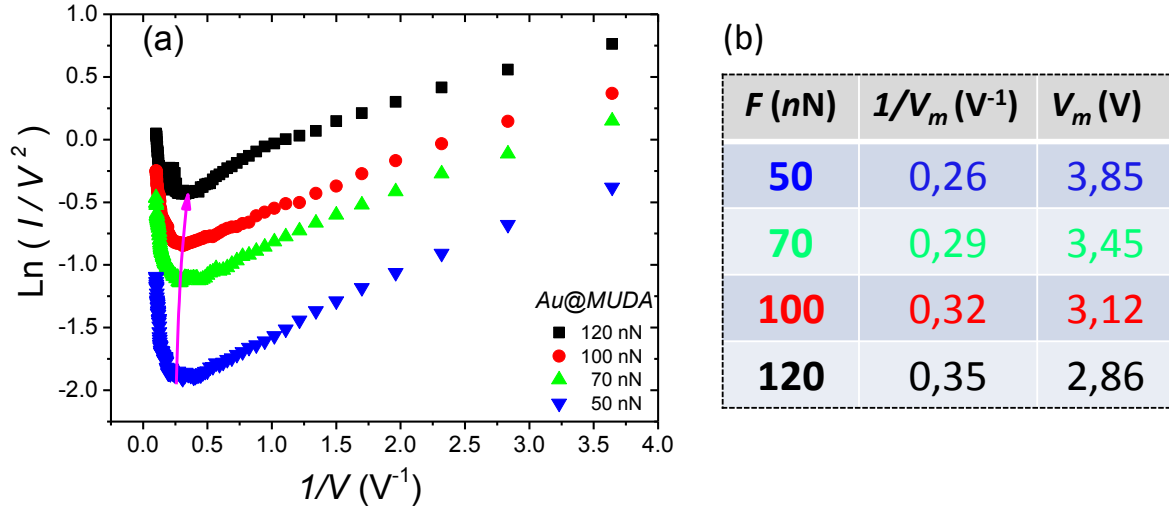
$$E^* = \frac{3R^*}{4} \left(\frac{\beta}{2r\alpha}\right)^{3/2} \quad (2.10)$$

En tenant compte des données expérimentales tirées des mesures macroscopiques, **tableau 2.1**, nous estimons un module de Young effectif dans le modèle d'arrangement cubique :  $E_{TDSP}^* \sim 16.8 \pm 2.6$  GPa et  $E_{MUDA}^* \sim 18.4 \pm 3.1$  GPa et dans un arrangement hexagonal compact où la force totale devient  $F' = F \times \sqrt{3}/6$ , nous trouvons :  $E_{TDSP}^* \sim 5.8 \pm 0.7$  GPa et  $E_{MUDA}^* \sim 6.7 \pm 1.5$  GPa.

#### 2.4.2. Transition Voltage Spectroscopy (TVS)

Dans la **section 2.1** de ce chapitre, nous avons introduit la notion de tension de transition (TVS) utilisée pour caractériser le passage du régime de transport tunnel au régime Fowler-Nordheim. Nous allons donc appliquer cette méthode au cas des assemblées de NPs *Au@MUDA* multicouches, qui présentent une allure spectroscopique dans le régime (FN) permettant d'extraire la tension de

transition  $V_m$ . La **Figure 2.19** ci-dessous montre le résultat de la variation logarithmique  $\text{Ln}(I/V^2)$  en fonction de  $1/V$ , dans la gamme de forces d'appui (50-120 nN). Ainsi, à partir de ces courbes obtenues, nous pouvons bien pointer un seuil de transition, telle que la **Figure 2.19 (a)** nous le montre.



**Figure 2.19 :** (a) Représentation  $F$ - $N$  du transport tunnel pour les NPs Au@MUDA en fonction de la force d'appui.

**Tableau 2.2 :** (b) Tableau donnant les tensions de transition pour chaque valeur de force mesurée. Ici, les courants ont été exprimés en nA dans le calcul de l'expression en ordonnée.

La formule de Stratton [16], donnant une expression analytique de la tension de transition entre la barrière trapézoïdale et celle triangulaire, peut être adaptée au cas de  $(N-1)$  jonctions en séries [44] et s'écrire comme :

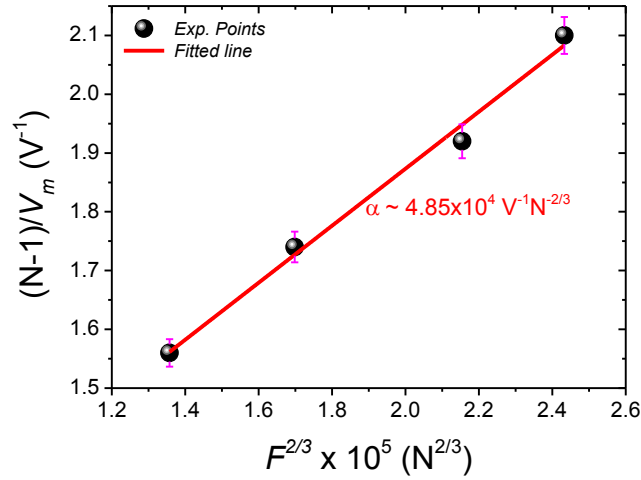
$$\frac{V_m}{N-1} \approx \frac{\beta h^2}{8 \pi^2 e m \delta d} \quad (2.11)$$

En se plaçant dans le modèle du contact de Hertz pour une série de jonction verticale linéaire 1D, voir **Figure 2.17**, avec  $\delta d = (1/2r) \times (3FR^*/4E^*)^{2/3}$  la déformation, et  $\sqrt{m} = \beta h/4\pi\sqrt{2\phi}$ , la masse de l'électron [15], nous pouvons écrire et réadapter l'équation (2.11) en normalisant la tension de transition par  $(N-1)$  jonctions.

$$(N-1) \times \frac{1}{V_m} \approx \frac{\beta e}{8r\phi} \left( \frac{3R^*}{4E^*} \right)^{2/3} F^{2/3} \quad (2.12)$$

A partir des tracés des courbes  $(N-1)/V_m$  en fonction de  $F^{2/3}$ , nous pouvons déduire de la pente, le module d'Young réduit dont l'expression se réduit finalement à :

$$E^* \approx \frac{3R^*}{4} \left( \frac{\beta}{8(\phi/e)\alpha r} \right)^{3/2} \quad (2.13)$$



**Figure 2.20** : Variation linéaire de la transition du régime  $F$ - $N$  en fonction de la force  $F^{2/3}$ .

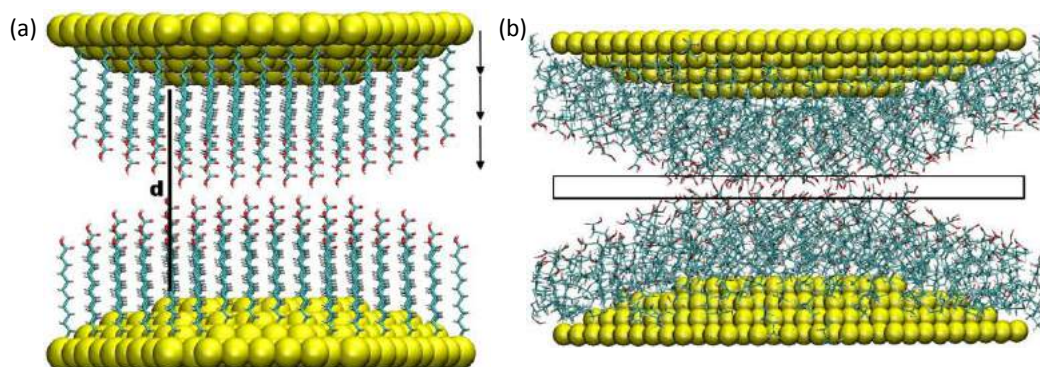
Le fit de la **Figure 2.20** donne la pente  $\alpha$  qui permet de déduire, à partir des données pour les assemblées  $Au@MUDA$  ( $\beta = 6.2\text{nm}^{-1}$ ,  $\phi_{exp}/e \sim 3.3\text{V}$ ) un module de Young effectif pour les deux modèles,  $E^* \sim (1 - 2)\text{GPa}$ .

### 2.4.3. Bilan et Discussion

Nous avons, à partir des caractéristiques courant-tension (I-V), pu estimer une énergie d'activation thermique dans le modèle considéré pour les deux types de ligands (MUDA et TDSP) et également une propriété mécanique des jonctions tunnel (module de Young effectif) dans le cadre d'un modèle simplifié de chaîne vertical linéaire 1D. Nous avons obtenu des modules de Young variables selon l'arrangement considéré des particules.

Pour vérifier notre modèle mécanique, nous sommes ainsi allés plus loin dans la modélisation microscopique (dynamique moléculaire, collaboration G. Copie, F. Cleri et C. Krzeminski, IEMN). Ces simulations, dont nous présenterons les détails dans l'**Annexe** ont été effectuées sur les molécules MUDA sous différentes situations comme illustrées **Figure 2.21** ci-dessous.





**Figure 2.21 :** (a) situation où les NPs sont vis-à-vis sans relaxation de la longueur des ligands, (b) les NPs sont rapprochées par pas de  $1\text{\AA}$ , et forment à l'équilibre une zone de contact qui peut être estimée en mesurant la distance entre deux atomes d'oxygène, dans une épaisseur de  $4\text{\AA}$  [46]

Le premier résultat consiste, sans contact entre deux NPs d'or + ligands, à regarder la relaxation des chaînes MUDA par rapport à leurs degrés de liberté internes, **Figure 2.21 (a)**. On passe alors à une double jonction où chaque molécule est relaxée de  $1.35\text{ nm}$ , au seuil de contact entre les ligands, **Figure 2.21 (b)**, soit une distance  $d=2.7\text{ nm}$ . La zone encadrée, correspond à la surface de contact estimée en mesurant la distance de contact entre deux atomes d'oxygènes et indique également que les molécules ne sont pas interdigitées. La distance interparticule estimée est en accord avec les mesures TEM présentées et débattues dans la **section 2.2.1**.

Sous une compression  $F$ , et en fonction du mode de contact mis en jeu (modèle de Hooke ou contact de Hertz), un module d'Young effectif  $E$  dans la gamme  $(2 - 4)\text{ GP}_a$  est alors estimé [46], en accord avec les valeurs expérimentales sur les  $\text{Au@MUDA}$  dans un modèle de chaîne linéaire vertical.

Nous résumons ainsi donc les résultats obtenus dans le **Tableau 2.3** ci-dessous, dans lequel nous comparons les caractéristiques dans le modèle de chaîne linéaire 1D considéré aux valeurs obtenues par simulation dynamique moléculaires ou encore par calculs dans un modèle plus étendu [44] (voir publication en annexe).

	$E_c$ (eV)	Modèle de chaîne verticale linéaire 1D				Dynamique moléculaire $E^*$ (GPa)	Contrainte pluriaxiale <sup>6*</sup> $E^*$ (GPa)
		$E^*$ régime T.D (GPa)		$E^*$ TVS (GPa)			
		Cubique	H.C	Cubique	H.C		
$\text{Au@TDSP}$	$36 \pm 4$	$16.8 \pm 2.6$	$5.8 \pm 0.7$	-	-	-	-
$\text{Au@MUDA}$	$25 \pm 5$	$17.4 \pm 3.7$	$6.7 \pm 1.8$	$1.8 \pm 0.2$	$1.02 \pm 0.1$	(2-4)	$30 \pm 5$

**Tableau 2.3 :** récapitulatif des modèles vus et des paramètres obtenus à partir des résultats expérimentaux en comparaison à des simulations par dynamique moléculaire. T.D : Tunnel Direct, H.C : Hexagonal Compact

<sup>6</sup> Les détails de ce modèle se trouvent dans l'annexe et concernent la publication Nanotechnology 2016.

Les modules de Young obtenus dans le modèle de transport vertical à travers une colonne de NPs (effets des forces entre NPs voisins autre que sur la même colonne sont négligés, force répartie alors verticalement) sont cohérents avec les valeurs simulées par dynamique moléculaire. En revanche, si nous considérons que la force se décompose entre les premiers voisins, et que la densité de courant est intégrée sur l'interface de contact en tenant compte de la direction des ligne de champ perpendiculaires à la surface du noyau considéré (ici le cœur de NP d'or) mais les forces de compression sont considérées comme négligeables à une certaine profondeur, la conductance finale obtenue dans ce cas selon le modèle de contact de Hertz peut être alors ajustée pour déduire des modules de Young, **Tableau 2.3**, différentes des valeurs expérimentaux ou simulés mais cohérentes avec le modèle axial considéré [44].

### 2.5. Conclusion

Nous avons, à travers ce chapitre étudié et mis en évidence les propriétés électromécaniques d'assemblées de nanoparticules d'or stabilisées par des molécules organiques. Nous avons montré que ces assemblées sont synthétisées par voie chimique et déposées sur un substrat rigide par dépôt convectif (CSA), dans une configuration de jauge verticale.

Nous avons par la suite étudié le transport par c-AFM à l'aide de spectroscopies courant-tension en fonction de la force appliquée au cantilever AFM mais également en fonction de la variation de température dans la gamme (100-300) K. Nous avons montré que la conductance que nous mesurons est cohérente avec une loi en  $F^{2/3}$  et varie comme une fonction croissante de la température. Ce qui nous a permis d'effectuer une estimation du module de Young effectif des ligands MUDA, dans le cadre du modèle de contact de Hertz, dans le régime linéaire du transport tunnel, en accord avec les simulations dynamiques effectuées. Par ailleurs, nous avons pu également mesurer une énergie d'activation thermique en accord avec les mesures macroscopiques sur ligne de NPs assemblées. Nous nous sommes également intéressés au régime Fowler-Nordheim (spectroscopie de tension de transition pour les deux régimes) permettant une mesure alternative de module de Young effectif.

Ces expériences ont permis de comprendre finement la physique qui régit le transport électrique dans des assemblées de NPs en fonction de la force d'appui et non sous étirement ou compression du substrat comme dans le cadre des études macroscopiques de jauges planaires.

## 2.6. Références Bibliographiques

- [1] A. R. Yoganandan, P. P. Banerjee, C. J. Luciano, and S. H. R. Rizzi. Prototyping flexible touch screen devices using collocated haptic-graphic elastic-object deformation on the GPU. *Virtual Reality* 16, pp 33–43, (2012).  
[http://3.bp.blogspot.com/-UjbT6QjhguE/T3cOZIItXJI/AAAAAAAAADXw/hWHJhFe-dAw/s400/Philips\\_fiud3.jpg](http://3.bp.blogspot.com/-UjbT6QjhguE/T3cOZIItXJI/AAAAAAAAADXw/hWHJhFe-dAw/s400/Philips_fiud3.jpg)
- [2] <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/flexible-display-market-788.html>
- [3] L. Ressier, B. Viallet, J. Grisolia, L. Songeons, E. Mouchel, and L. Czornomaz, U.S. Patent No. 10/56387 (08 2010).
- [4] C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines, C. Amiens, and L. Ressier. Monolayered wires of gold colloidal nanoparticles for High-Sensitivity strain sensing. *J. Phys. Chem. C* 115, pp 14494-14499, (2011).
- [5] C. Farcau, N. M. Sangeetha, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines and L. Ressier. High-Sensitivity Strain Gauge Based on a Single Wire of Gold Nanoparticles Fabricated by Stop-and-Go Convective Self-Assembly. *ACS Nano*, 5, pp 7137-7143, (2011).
- [6] N. M. Sangeetha, N. Decorde, B. Viallet, G. Viau, and L. Ressier. Nanoparticle-based strain gauges fabricated by convective-self-assembly: strain sensitivity and Hysteresis with respect to nanoparticles sizes. *J. Phys. Chem. C* 117, pp 1935-1940, (2013).
- [7] H. Moreira, J. Grisolia, N.M. Sangeetha, N. Decorde, C. Farcau, B. Viallet, K. Chen, G. Viau, and L. Ressier, *Nanotechnology*, 24 (9), 095701, (2013).
- [8] J. Herrmann, K.-H. Müller, T. Reda, G. R. Baxter, B. Raguse, G. J. J. B. de Groot, R. Chai, M. Roberts, and L. Wiczorek. Nanoparticle films as sensitive strain gauges. *App. Phys. Lett.* 91, 183105, (2007).
- [9] T. Vossmeier, C. Stolte, M. Ijeh, Andreas Kornowski, and H. Weller. Networked Gold-Nanoparticle Coatings on Polyethylene: Charge Transport and Strain Sensitivity. *Adv. Funct. Mater.* 18, pp 1611-1616, (2008).
- [10] K.-H. Müller, J. Herrmann, G. Wei, B. Raguse, and L. Wiczorek. Temperature Dependence of electrical Resistance in Films of Gold Nanoparticles Linked by Organic Molecules. *J. Phys. Chem. C*, 113, pp 18027-18031, (2009). Electron transport in nanoparticle assemblies. *IEEE*, 978, pp 316-318, (2010).
- [11] K.-H. Müller and M. A. Yajadda. Electron transport in discontinuous gold films and the effect of coulomb blockade and percolation. *J. Of. Appl. Phys.* 111, 123705 (2012).
- [12] J. G. Simmons. Generalized formula for electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, 34(6): pp 1793-1803, (1963).
- [13] J. M. Beebe, B-S. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick. Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Phys. Rev. Lett.* 97, 026801 (2006).
- [14] J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick. Measuring Relative Barrier Heights in Molecular Electronic Junctions with Transition Voltage Spectroscopy. *ACS Nano*, 2(5) pp 827-832, (2008).
- [15] E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. van Wees and S. J. van der Molen. Interpretation of transition voltage spectroscopy. *Nano Lett.* 9, pp 3909-3913, (2009).
- [16] R. Stratton. Volt-current characteristics for tunneling through insulating films. *J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press, Vol. 23, pp 1177-1190, (1962).*
- [17] H. Song, Y. Kim, H. Jeong, M. A. Reed, and T. Lee. Coherent Tunneling Transport in Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. C*, 114 (48), pp 20431–20435, (2010).
- [18] G. Wang, Y. Kim, S-I. Na, Y. H. Kahng, J. Ku, S. Park, Y. H. Jang, D.-Y. Kim, and T. Lee, Investigation of the transition Voltage Spectra of Molecular Junctions Considering Frontier Molecular Orbitals and the Asymmetric Coupling Effect. *J. Phys. Chem. C*, 115 (36), pp 17979–17985, (2011).
- [19] M. Araidai and M. Tsukada. Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in Fowler-Nordheim plot and its origin. *Phys. Rev. B* 81, 235114 (2010).
- [20] G. Ricoeur, S. Lenfant, D. Guerin, and D. Vuillaume. Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: A “Transition Voltage Spectroscopy” Study. *J. Phys. Chem. C* 116, pp 20722-20730, (2012).
- [21] P.-W. Chiu, and S. Roth. Transition from direct tunneling to field emission in carbon nanotube intramolecular junctions. *Appl. Phys. Lett.* 92, 042107 (2008).
- [22] M. Choe, G. Jo, J. Maeng, W.-K. Hong, M. Jo, G. Wang, W. Park, B. H. Lee, H. Hwang, and T. Lee. Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors with varying high-*k* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric thickness. *J. Appl. Phys.* 107, 034504, (2010).
- [23] H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, and T. Lee. Observation of molecular orbital gating. *Nature*, 462, pp 1039-1043, (2009).
- [24] H. Hertz, on contact of elastic solids. *J. Reine Angew. Math.* 92, pp 156-171, (1881).

- [25] K. L. Johnson. Contact Mechanics. *Cambridge University Press, Cambridge, (1985)*.  
K. K. M. Sweers, M. L. Bennink and V. Subramaniam. Nanomechanical properties of single amyloid fibrils. *J. Phys. Condens. Matter* 24, 243101, (2012).
- [26] V. L. Popov, Contact Mechanics and Friction. *Springer, Berlin University of Technology, 2010*.
- [27] H. Schlicke, E. W. Leib, A. Petrov, J. H. Schröder, and T. Vossmeier, Elastic and Viscoelastic Properties of Cross-Linked Gold Nanoparticles Probed by AFM Bulge Tests. *J. Phys. Chem. C* 118 (8), pp 4386-4395, (2014).
- [28] K. Smaali, S. Desbief, G. Foti, T. Frederiksen, D. Sanchez-Portal, A. Arnau, J. P. Nys, P. Leclère, D. Vuillaume and N. Clément. On the mechanical and electronic properties of thiolated gold nanocrystals. *Nanoscale*, 7, pp 1809-1819, (2015).
- [29] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. *J. Phys. Chem. B*, 105, pp 5599-5611, (2001).
- [30] Michael Fraday, Experimental Relations of Gold (and other Metals) to light. *Philos. Trans.* 147, pp 145-181, (1857).
- [31] M. T. Swihart. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.*, 8, pp 127-133, (2003).
- [32] F. E. Kruis, H. J. Fissan, and A. Peled. Synthesis of nanoparticles in the gas phases for electronic, optical, and magnetic applications a review. *J Aerosol Sci.* 29:511–35, (1998).
- [33] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier. A Study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* 11, p. 57-75 (1951).
- [34] G. Frens, Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science* 241, p. 20-22, (1973).
- [35] G. Schmid and U. Simon. Gold nanoparticles: assembly and electrical properties in 1–3 dimensions. *Chem. Commun.*, 2005, pp 697–710.  
N. Decorde, Développement de jauges de contrainte à base de nanoparticules colloïdales-Application à la réalisation de surfaces tactiles souples. *Thèse, l'université de Toulouse, (2014)*.
- [36] P. A. Kralchevsky and K. Nagayama. Capillary Forces between Colloidal Particles. *Langmuir* 10, pp 23-36, (1994).
- [37] F. Fan, and K. J. Stebe. Assembly of Colloidal Particles by Evaporation on Surfaces with Patterned Hydrophobicity. *Langmuir* 20, pp 3062-3067, (2004).
- [38] L. Ressier, E. Palleau, C. Garcia, G. Viau, and B. Viallet. How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles. *IEE Trans. On Nanotech.* 8, pp 487-491, (2009).
- [39] E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J. D. Marty, and L. Ressier. Coulomb force directed single and binary assembly of nanoparticles from aqueous dispersions by AFM nanoxerography. *ACS Nano* 5, pp 4228-4235, (2011).
- [40] T. A. Burr, A. A. Seraphin, E. Werwa, and K. D. Kolenbrander. Carrier transport in thin films of silicon nanoparticles. *Phys. Rev. B* 56, (8), pp 4818-4824, (1997).
- [41] D. Yu, C. Wang, B. L. Wehrenberg, and P. Guyot-Sionnest. Variable range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystals Solids. *Phys. Rev. Lett.* 92 (21), 216802, (2004).
- [42] J. Liao et al. Ordered nanoparticle arrays interconnected by molecular linkers: electronic and optoelectronic properties. *Chem. Soc. Rev.* 44, pp 999-1014, (2014).
- [43] Ł. Borowik, I. Florea, D. Deresmes, O. Ersen, D. Hourlier, and T. Mélin. Surface and Intrinsic Conduction Properties of Au-Catalyzed Si Nanowires. *J. Phys. Chem. C* 116(11), pp 6601-6607, (2012).
- [44] M. Biaye, E. Zbydniewska, T. Melin, D. Deresmes, G. Copie, F. Cleri, N. Sangeetha, N. Decorde, B. Viallet, J. Grisolia, L. Ressier and H. Diesinger. Tunneling mechanism and contact mechanics of colloidal nanoparticle assemblies. *Nanotechnology* 27, 475502, (2016).
- [45] N. Decorde, N. M. Sangeetha, B. Viallet, G. Viau, J. Grisolia, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, and L. Ressier, Small angle X-ray scattering coupled with in situ electromechanical probing of nanoparticle-based resistive strain gauges. *Nanoscale*, 6 (24), pp 15107-15116, (2014).
- [46] G. Copie, M. Biaye, H. Diesinger, T. Melin, C. Krzeminski, F. Cleri. Deformation Localization in Molecular Layers Constrained between Self-Assembled Au Nanoparticles. *Langmuir*, 2017, 33 (10), pp 2677–2687.



## Chapitre 3 : Propriétés électrostatiques des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux d'InAs

### Sommaire :

---

<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>62</b>
3.1.1. Généralités .....	62
3.1.2. Nanocristaux dopés : l'exemple du silicium .....	64
3.1.3. Nanocristaux colloïdaux d'InAs : Synthèse et dopage.....	66
3.1.4. Propriétés électroniques des NCx d'InAs .....	70
<b>3.2. Dépôt des NCx d'InAs sur surface .....</b>	<b>71</b>
3.2.1. Echantillons et Préparation des solutions.....	71
3.2.2. Dépôt de NCx d'InAs sur substrat HOPG .....	73
<b>3.3. Caractérisation des nanocristaux sous UHV .....</b>	<b>75</b>
3.3.1. Imagerie nc-AFM .....	75
3.3.2. Imagerie KPFM .....	75
3.3.3. Mesures KPFM sur NCx d'InAs intrinsèques .....	76
3.3.4. Mesures KPFM sur NCx d'InAs dopés .....	78
3.3.5. Mesures KPFM sur NCx dopés de type p.....	80
<b>3.4. Analyse des tailles et signaux KPFM des NCx .....</b>	<b>82</b>
3.4.1. Identification des nanocristaux individuels.....	82
3.4.2. Mesure de hauteurs de nanocristaux .....	83
3.4.3. Analyse des signaux KPFM en fonction de taille des NCx .....	86
<b>3.5. Potentiel électrostatiques des NCx .....</b>	<b>88</b>
3.5.1. Simulation numériques par COMSOL.....	88
3.5.2. Mécanisme des transferts de charges des NCx dopés n .....	91
<b>3.6. Analyse dans un modèle de jonction NC/substrat .....</b>	<b>93</b>
<b>3.7. Potentiel électrostatique des NCx intrinsèques .....</b>	<b>95</b>
<b>3.8. Conclusion .....</b>	<b>96</b>
<b>3.7. Références bibliographiques : .....</b>	<b>97</b>

---

Ce chapitre est consacré à l'étude des nanocristaux (NCx) colloïdaux d'Arséniure d'Indium (InAs) dopés et leur caractérisation électrostatique (taux de dopage, effets quantiques, états de surface) par microscopie à force atomique sous ultra vide. Nous introduirons tout d'abord les NCx semi-conducteurs, et en particulier les semi-conducteurs III-V dont l'InAs. Nous décrirons ensuite les techniques d'élaboration et de dopage des NCx colloïdaux d'InAs. Le travail que j'ai mené a consisté à caractériser ces NCx (dopés ou non) sur substrat de graphite, par microscopie KPFM couplée au nc-AFM afin de mesurer quantitativement leur état de charge d'ionisation, via des simulations numériques. Ce travail permet d'appréhender leurs propriétés électroniques, notamment les mécanismes de transferts de charges à l'interface entre NCx semi-conducteurs dopés et le substrat, qui font intervenir des effets de confinement quantique et effets coulombiens. L'interprétation des mesures nc-AFM et KPFM sur les NCx d'InAs dopés de type n permet une estimation des taux de dopage dans la gamme  $10^{20} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , ainsi qu'une estimation des défauts de surface de l'ordre de  $10^{12} \text{cm}^{-2}$ .

### 3.1. Introduction

#### 3.1.1. Généralités

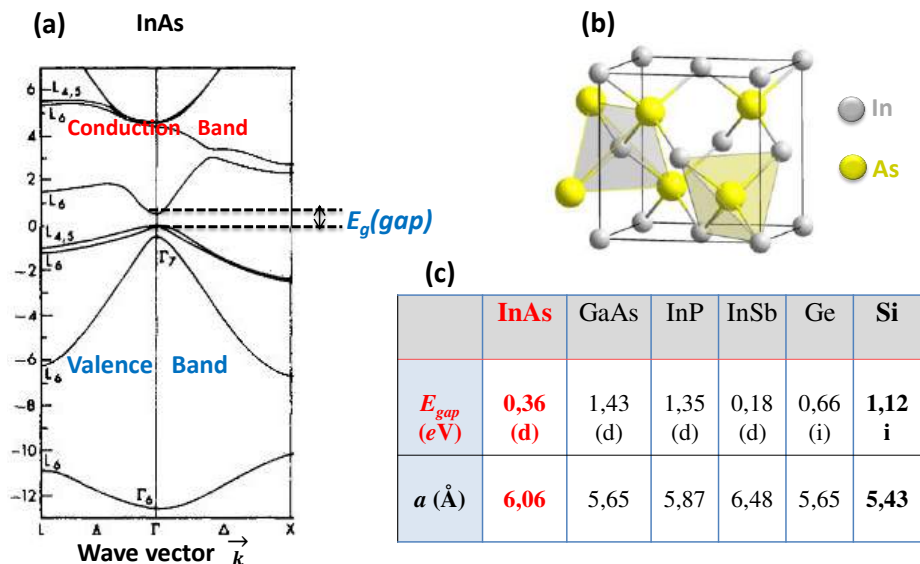
Ces vingt dernières années, les matériaux semi-conducteurs ont suscité un grand intérêt du fait de leurs applications potentielles, en particulier sous leurs formes bidimensionnelle, unidimensionnelle ou sous forme de nanocristaux. Ces matériaux s'imposent comme solutions innovantes dans de multiples applications optoélectroniques, comme les cellules solaires [1-3], les diodes électroluminescentes [4-6], ou encore les lasers à cascade ou à hétérostructures quantiques [7,8], mais également pour des applications biologiques [9,10], ou encore dans le domaine des télécommunications [11].

Les matériaux semi-conducteurs peuvent être constitués soit d'un seul élément, comme le Silicium (Si) ou le Germanium (Ge), appartenant à la colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev [12], soit d'un ou plusieurs éléments de la colonne III et d'un ou plusieurs éléments de la colonne V, comme l'Arséniure d'Indium (InAs) qui fait l'objet du présent travail. Ils peuvent aussi être constitués d'éléments des colonnes I et VII (CuCl), II et V ( $Zn_3P_2$ ), II et VI (CdSe, ZnS, HgS...), ou IV-VI (PbSe, SnS), ou encore V-VI ( $Bi_2Te_3$ ).

Les semi-conducteurs III-V, notamment le GaAs, l'InP, l'InSb et particulièrement l'InAs sont des matériaux d'intérêt d'un point de vue électronique. Ils sont, par exemple, à la base de circuits intégrés de transistors à effet de champ à haute mobilité et de transistors bipolaires, et peuvent également être utilisés dans l'élaboration de dispositifs optoélectroniques à grande longueur d'onde (Infrarouge, 700nm-1mm) [13]. Les semi-conducteurs III-V peuvent se présenter sous deux phases cristallographiques dépendantes des conditions thermodynamiques : la structure Zinc blende (ZB) [12], à travers laquelle cristallisent l'InAs [14,15], représentée **Figure 3.1 (b)**, avec comme paramètre cristallin  $a = 6.06 \text{ \AA}$  et la structure Wurtzite (WZ).

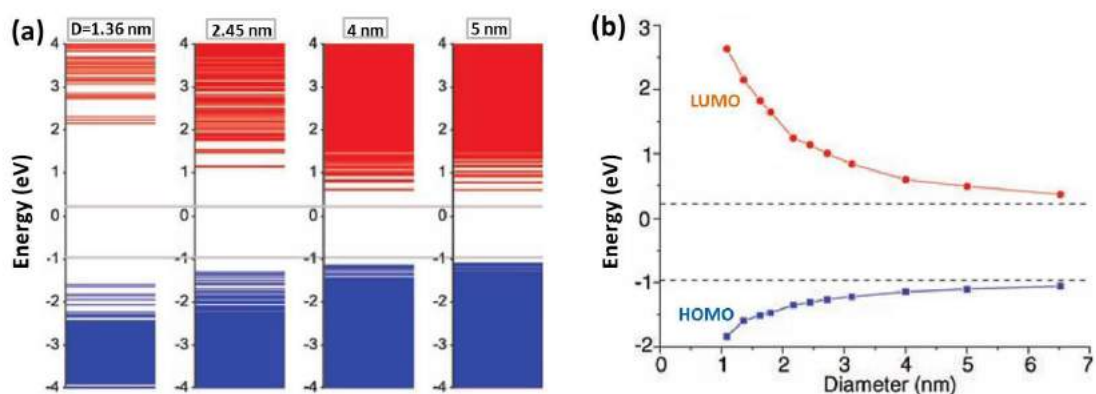
De nombreux composés III-V, particulièrement l'InAs présentent une structure à bande interdite directe. La structure de bande de l'InAs dans son état massif est représentée dans la **Figure 3.1 (a)** ci-dessous. Elle montre une évolution de l'énergie en eV en fonction du vecteur moment cristallin  $k$ , et permet de constater que le maximum de la bande de valence est en vis-à-vis du minimum de la bande de conduction, d'où sa bande interdite directe, d'énergie correspondante à 0.36 eV à température ambiante (voir le tableau **Figure 3.2 (c)**, où sont également données les bandes interdites de différents matériaux semi-conducteurs ainsi que leurs paramètres cristallins).





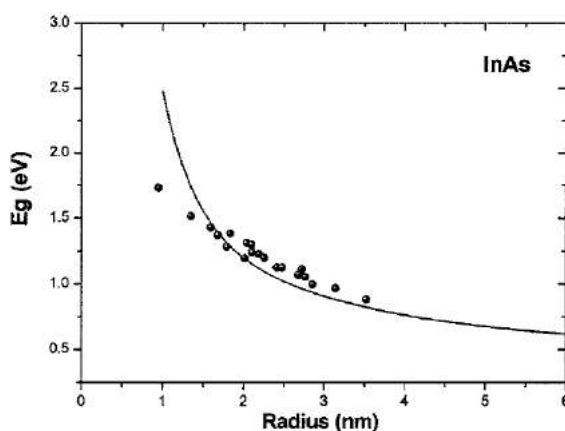
**Figure 3.1 :** (a) Structure de bandes de l'InAs massif à 300 K ; (b) structure Zinc-blende pour l'InAs ; (c) énergies de bande interdite et paramètres de maille de différents semiconducteurs [14,15].

Si la plupart des matériaux semi-conducteurs ont longtemps été étudiés sous leur forme massive ou sous forme de couches minces ou matériaux bidimensionnels, ils peuvent cependant être obtenus également sous forme cristalline, avec des tailles comprises entre 1 et 10 nm. La structure des niveaux d'énergie des nanocristaux ainsi formés devient alors discrète, contrairement au semiconducteur massif correspondant, et leur bande d'énergie interdite (gap) est en particulier modifiée. Si ces nanocristaux sont suspendus en solution, ils forment alors une suspension colloïdale de nanocristaux.



**Figure 3.2 :** (a) Evolution des états d'énergies discrets pour quatre diamètres croissants de NCx de Silicium, illustrant l'ouverture de la bande interdite est fonction de la taille des NCx. (b) Variation des états HOMO et du LUMO en fonction du diamètre du NC. La bande interdite du matériau massif est, elle, délimitée en pointillées, adapté selon la réf. [16], page25.

L'évolution des états d'énergie pour des NCx de silicium est représentée pour illustration dans la **Figure 3.2**, qui montre la variation de leur HOMO et LUMO<sup>1</sup> en fonction du diamètre des NCx. On peut clairement observer sur cette figure qu'au-delà de 6 nm de diamètre, l'effet de taille quantique sur la bande interdite des NCx disparaît pratiquement, et on s'approche des caractéristiques du matériau massif (bande interdite à l'état massif est de **1.12 eV** à température ambiante, voir **Figure 3.2 (b)**). A l'inverse, la dépendance en taille de ce gap vers les petites tailles de NCx [16-20] permet notamment d'obtenir une émission optique dans le domaine visible [3]. Les travaux de C. D. M. Donega [19] en est un exemple où on note la dépendance en taille des NCx de CdSe lorsqu'ils sont éclairés dans le visible, la lumière émise passant du rouge pour une taille de NC de 6 nm au bleu pour une taille de NC de 2 nm. Nous montrons sur la **Figure 3.3** les variations des états d'énergie de NCx d'InAs.



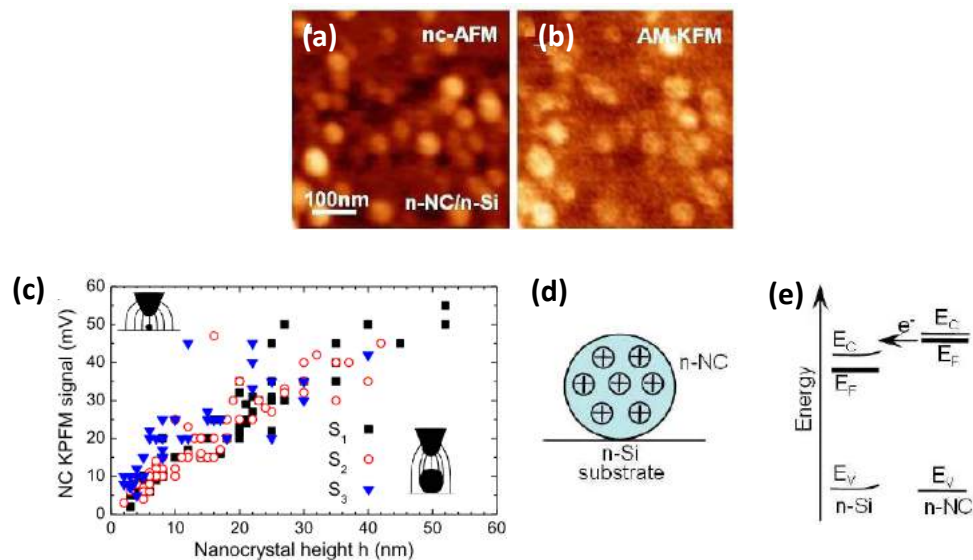
**Figure 3.3 :** Variation du gap de NCx d'InAs en fonction de leur rayon (d'après [20]).

### 3.1.2. Nanocristaux dopés : l'exemple du silicium

L'introduction d'impuretés dans les matériaux semiconducteurs permet de produire un excès ou un déficit d'électrons, on parle alors respectivement de dopage de type n ou p [21,22]. L'étude des propriétés électroniques (transfert de charges, propriétés d'ionisation) de nanocristaux dopés a été démontrée dans le cas du silicium par microscopie KPFM couplée au nc-AFM [23-25]. La **Figure 3.4** ci-dessous montre un exemple des travaux effectués sur les NCx de Si, passivés hydrogène, dopés n et p, dont la croissance est faite par dépôt plasma chimique en phase vapeur (PECVD) sur un substrat de silicium dopé. Cette passivation est faite dans une solution de fluorure d'hydrogène (HF) dans le but de désoxyder la surface du NC et de minimiser ainsi les états de surface [23].

<sup>1</sup> HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital; LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Ces termes sont utilisés pour désigner, respectivement, l'orbitale atomique de plus haute (resp. basse) énergie occupée (resp. non occupée) par un électron, en lieu et place de VB (valence band) et CB (conduction band). L'utilisation de ces termes montre que les propriétés des NCx sont intermédiaires entre celles du matériau massif et celles de molécules isolées.

Les **Figures 3.4 (a) et (b)** représentent, respectivement les images nc-AFM et KPFM en modulation d'amplitude pour des NCx de Si dopés n et déposés sur un substrat de Si dopé n. L'image KPFM montre que les NCx sont chargés positivement, ce qui est interprété comme une ionisation partielle associée aux transferts d'électrons libres vers le substrat. Le graphe (c) de la **Figure 3.4** montre la variation du signal KPFM en fonction de la taille des comprise entre 2 et 50 nm; (d) et (e) montrent, respectivement, le schéma du modèle de charge du NC dopé n et le diagramme énergétique indiquant le transfert d'électrons du NC vers le substrat.



**Figure 3.4 :** (a) image nc-AFM  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ , (b) AM-KPFM de NCx de Si dopés n sur un substrat de Si dopé n; (c) variation de potentiel de surface en fonction de la taille des NCx. (d) schéma du modèle de charge (e) diagramme d'énergie avant transfert de charges indiqué par la flèche [23,24].

Il a été démontré que les transferts de charge d'un NC individuel dopé vers un substrat bidimensionnel correspond à la formation d'un dipôle d'interface qui, phénoménologiquement, croît linéairement avec le diamètre du NC. Cette observation permet de prédire les propriétés de la jonction formée entre le NC et le substrat, à savoir la largeur de déplétion et la charge dépletée, et un modèle analytique est alors fourni en accord avec les expériences sur les NCx de Si de tailles entre 2-50 nm, dont les taux de dopage se situent entre  $10^{20}$  et  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [24].

Jie Xu et al. [25], ont étudié plus récemment par KPFM des NCx de Si dopés phosphore. La différence entre les niveaux d'énergie de Fermi du NC de Si et ceux du substrat entraîne un transfert d'électrons ou de trous du substrat à la nanoparticule. Ainsi, ces expériences effectuées sur des nanocristaux de silicium permettent aussi bien de mesurer l'énergie électrostatique du NC en fonction de leur taille, la densité de charge maximale mais également, de connaître l'ouverture de la bande interdite induit par le confinement quantique, en accord avec des calculs de liaison forte [26].

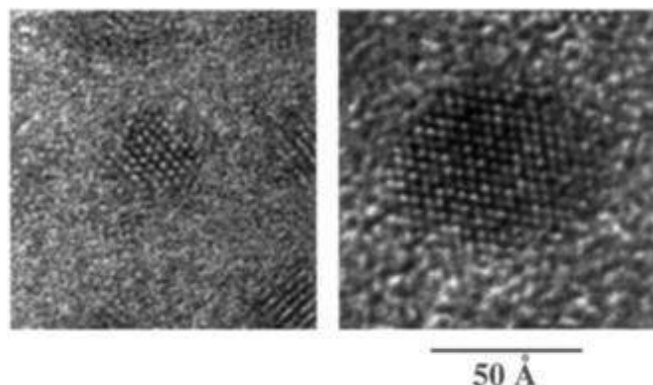
### 3.1.3. Nanocristaux colloïdaux d'InAs : Synthèse et dopage

Dans cette section, je présente les techniques de synthèse des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux notamment l'InAs, ensuite j'aborderai les phénomènes d'échange de ligands avant de parler du dopage typique et l'influence de ce dernier sur la structure électronique des NCx d'InAs.

#### Synthèse :

Les NCx colloïdaux sont généralement synthétisés par voie chimique, soit en milieu aqueux à température ambiante [27], ou alors en milieu organique en utilisant des précurseurs organométalliques [28-30], ou des complexes de précurseurs inorganiques, oxydes ou sels [31-42]. Les NCx d'InAs utilisés dans ce travail sont colloïdaux et approximativement sphériques, et ont été synthétisés par le groupe d'Uri Banin en Israël, par réduction de précurseurs inorganiques [31, 32].

La préparation typique consiste à faire réagir une solution de précurseurs  $\text{InCl}_3$  et  $(\text{TMS}_3\text{As})$  avec du trioctylphosphine (**TOP**) ou oxyde de trioctylphosphine (**TOPO**) préalablement chauffée dans un tube de Schlenk<sup>2</sup>. La réaction des précurseurs entraîne la nucléation puis la croissance des nanocristaux, leur surface étant alors fonctionnalisée par une couche de ligands TOP ou TOPO. C'est à cet instant de croissance des NCx que les spectres d'absorption optique sont généralement acquis [41]. Des NCx d'InAs de forme sphérique et de diamètre de l'ordre de 2 à 15 nm peuvent être obtenus par cette technique, avec une dispersion de taille de l'ordre de 10% [37]. Ces diamètres sont soit déduits directement des spectres d'absorption ou de luminescence, soit mesurés par microscopie en transmission (TEM). La **Figure 3.5** montre deux images TEM obtenues sur NCx colloïdaux d'InAs, de la référence [32] pour des diamètres de 2,2 nm et 5 nm.



**Figure 3.5** : Clichés MET de nanocristaux d'InAs de 5 nm présynthétisés. D'après [31].

---

<sup>2</sup> Enceinte constituée d'un flocon tubulaire à fond rond et d'un bras latéral qui possède une vanne de contrôle de flux à travers une ligne de flux appelée ligne de Schlenk.

Enfin la solution contenant des nanocristaux est refroidie à température ambiante et est introduite sous boîte à gants. Un ajout de toluène anhydre est effectué, puis de méthanol anhydre, afin de faire précipiter les NCx. Plusieurs études ont montré qu'après précipitation et évaporation du solvant, les NCx d'InAs peuvent être greffés sur une surface d'or, par exemple, elle-même recouverte d'une monocouche de ligands comme l'hexanedithiol [35]). Dans le cadre de cette thèse, les NCx d'InAs synthétisés et saturés par des ligands organiques sont directement déposés sur une surface de HOPG.

Dans le cas des nanocristaux d'InAs étudiés, le ligand original entourant le NC est le trioctylphosphine (TOP) comportant 24 atomes de carbone ( $C_{24}H_{51}P$ ), avec comme phosphine, le groupe d'ancrage lié à la particule, illustré schéma de la **Figure 3.6**. C'est un ligand long, permettant une bonne stabilité colloïdale due à l'interaction favorable entre la chaîne alkyle et le solvant. Toutefois, ces ligands longs peuvent freiner le transport de charges d'un NC à l'autre ou vers un substrat [43], notamment pour la fabrication et l'étude du transport à travers des assemblées de NCx semiconducteurs. C'est pourquoi, un changement des ligands pendant la synthèse peut être nécessaire. Ici, les ligands originaux TOP [44] ont été échangés par du bromure de didodecyl-diméthylammonium (**DDAB**) et du dodécylamine (**DDA**), comportant trois groupement alkyls et un groupement amine d'ancrage terminal. La réaction d'échange mis en jeu est schématiquement la suivante :



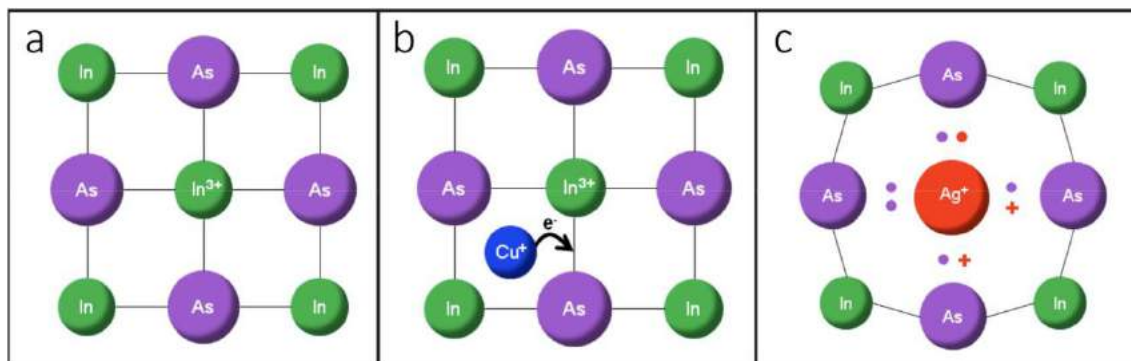
**Figure 3.6 :** Schéma montrant le processus d'échange de ligand TOP à DDA/DDAB sur NC colloïdal sphérique d'InAs.

### Dopage des NCx d'InAs:

Le dopage de NCx colloïdaux d'InAs a également été effectué par le groupe d'Uri Banin. Il est obtenu en rajoutant à la solution de NCx préalablement synthétisée une solution d'impuretés métalliques (Cu, Ag, etc...). En fonction du type d'impuretés métalliques en solution, les réactions conduisent alors, soit à un dopage de type n, soit à un dopage de type p.

La **Figure 3.7** ci-dessous illustre les mécanismes de dopage dans la structure de l'InAs. Les propriétés électroniques sont modifiées par diffusion des impuretés métalliques. Un atome interstitiel de Cu donne un électron de valence au cristal menant au dopage de type n (**Figure 3.7 (b)**). En

revanche, la **Figure 3.7 (c)** montre que les atomes d'Ag se substituent au site de l'atome central d'In. Cela entraîne la formation de deux sites accepteurs dus à la carence en électron de valence conduisant ainsi à un dopage de type p, mais aussi à une distorsion du réseau.



**Figure 3.7 :** Représentation 2D simplifiée de la structure de Lewis de l'InAs. (a) liaison tétraédrique avec l'atome central d'Indium à huit liaisons avec les atomes d'Arsenic proches voisins et un degré d'oxydation +3. (b) et (c) Structure avec l'introduction d'impuretés métalliques comme dopants, qui modifient les propriétés électroniques des NCx d'InAs [39].

Pour le dopage de **type n**, une solution d'impureté métallique est d'abord préparée en dissolvant du chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ), et une solution de (DDA/DDAB) dans du toluène anhydre. La solution est agitée par ultrasons environ 30 min pour assurer son homogénéisation [38]. Puis, une fraction de la solution d'impuretés homogénéisée est ajoutée à la suspension de  $\text{NCx}^3$ . Pour le dopage de **type p**, la réaction de dopage est similaire, mais avec une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) plus du DDA/DDAB, dans du toluène [40]. Le DDAB est utilisé pour stabiliser le sel de métal dans la solution organique et le DDA agit comme agent réducteur et permet de stabiliser les NCx.

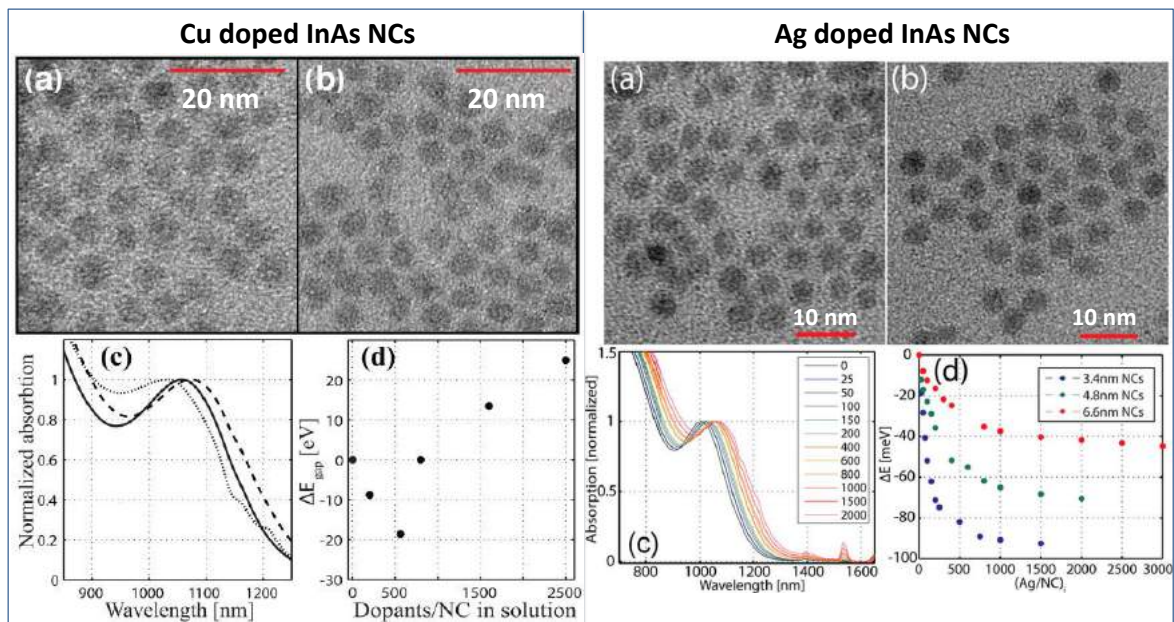
A l'issue de la synthèse des NCx (dopés ou non), une étude de la statistique des tailles des NCx peut être effectuée par microscopie électronique en transmission (cf **Figure 3.8** pour des NCx d'InAs dopés et non-dopés [37]). Par ailleurs, des mesures ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) [35-40] sont effectuées, permettant d'estimer le nombre d'atomes d'impuretés insérées dans les NCx [38, 42] (cf **Tableau 3.2**) sans pour autant savoir si elles sont électriquement actives ou non. Ce tableau permettra d'estimer dans notre cas le nombre de dopants par NC.

<sup>3</sup> C'est cette quantité d'impuretés que l'on utilisera pour caractériser le dopage des échantillons reçus (présentés section 3.2).

Cu atoms/NC (in solution)	Cu atoms/NC (ICP-AES)
200	75
560	221
800	248
1600	497
2500	609

**Tableau 3.2 :** Estimation de la concentration des impuretés Cu pour les NCx d'InAs de 5 nm de diamètre, donnée en atome d'impuretés par NC après calibration. D'après [38].

Les **Figures 3.8 (d)** montrent les valeurs extraites de ces mesures (ICP-MS) pour des NCx dopés Cu et Ag, et pour différents niveaux de dopage.

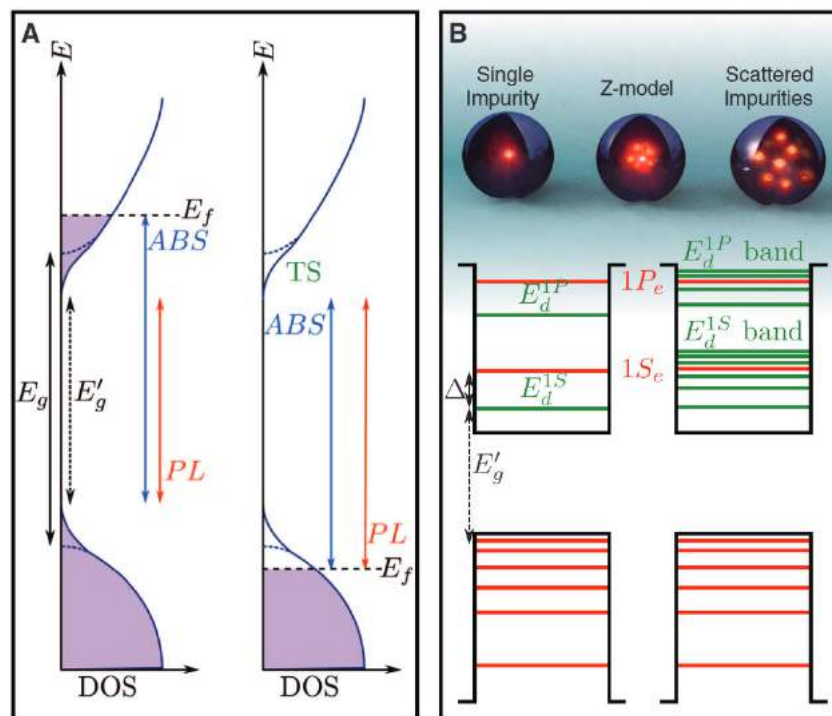


**Figure 3.8 :** (a) image TEM de NCx d'InAs non-dopés; (b) image TEM des NCx dopés Cu ; la barre d'échelle est de 20 nm (c) spectres d'absorption des NCx d'InAs non-dopés (ligne noire), des NCx d'InAs dopés Cu avec 560 dopants/NC en solution (ligne grise) et 2500 dopants Cu/NC en solution (pointillés). L'absorption et l'émission sont mesurées après 15 minutes de réaction de la solution; (d) décalage énergétique représenté en fonction du au nombre de dopants en solution. D'après [38, 40].

### Influence du dopage sur la structure électronique :

Les niveaux d'énergie du SC massif sont modifiés par la présence des impuretés. La **Figure 3.9** ci-dessous résume les influences du dopage sur les diagrammes d'énergie pour un dopage de type n, où le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction; et de type p pour lequel le niveau de Fermi

est dans la bande de valence. Egalement, elle illustre la discrétisation des niveaux d'énergies selon le modèle et le type de dopage mis en évidence [37].

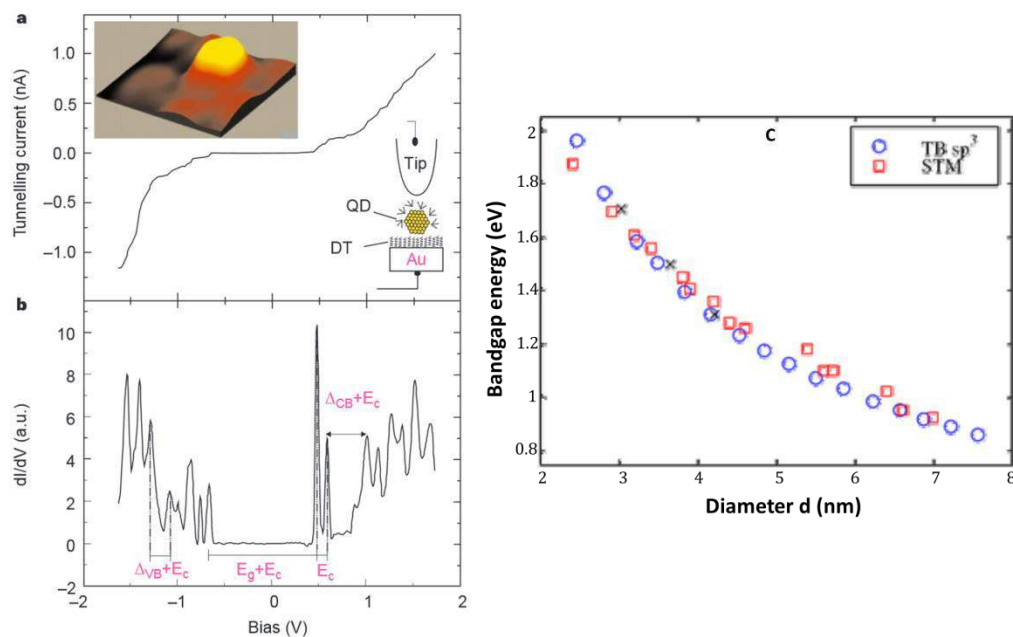


**Figure 3.9 :** (A) Diagramme d'énergie des influences du dopage du semi-conducteur massif pour des dopants de type n (à gauche) et de type p (à droite). **DOS** représente la densité d'états,  $E_g$  le gap non perturbé,  $E'_g$  le gap modifié,  $E_f$  l'énergie du niveau de Fermi, **ABS** est l'absorption, **PL** la photoluminescence, **TS** (Tail States) sont les états de queue de bande; (B) Esquisse de différents modèles de localisation des dopants et diagrammes d'énergies des NCx dopés de type n avec les niveaux confinés. Les lignes vertes et rouges correspondent, respectivement, aux niveaux d'énergie des NCx et des impuretés. Colonne de gauche : diagrammes des niveaux d'énergie pour un modèle d'impureté simple, et colonne de droite : situation quand le nombre de dopants augmente dans le NC.

### 3.1.4. Propriétés électroniques des NCx d'InAs

La structure électronique des NCx est une des propriétés grandement étudiée dans la littérature, à travers des mesures optiques ou des expériences STM sur NCx individuels [30-40]. Plusieurs approches théoriques telles que la méthode k.p [32,45], la méthode de liaison forte [25, 47], ou encore l'approche par pseudopotentiels [48-50] permettent de calculer les états de électroniques d'un NC et d'accéder à l'énergie de la bande interdite en fonction de la dimensionnalité des NCx. Banin et al., utilisent à cet effet la méthode k.p à huit bandes pour étudier la dépendance en taille de la transition optique dans les NCx d'InAs [32]. En 2000, Y. M. Niquet et al, [25] ont appliqué un modèle en liaisons fortes pour calculer l'énergie de gap  $E_g$  d'un NC sphérique individuel d'InAs (taille > 2 nm), en accord avec les mesures STM effectuées par Banin et al. [33], illustrées **Figure 3.10** ci-dessous.





**Figure 3.10 :** (a) spectroscopie  $I(V)$  d'un NC individuel d'InAs de 6.4 nm de diamètre, à 4.2 K avec l'image de topographie  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  du NC. (b) Spectres de conductance tunnel. Les flèches représentent les principales séparations d'énergie :  $E_c$  est l'énergie de chargement d'un électron,  $E_g$  est l'énergie de gap du NC et  $\Delta_{VB}$  et  $\Delta_{CB}$  sont les différences d'énergie entre les niveaux d'énergie liés au confinement quantique dans les bandes de valence et de conduction, respectivement. (c) Evolution de l'énergie de gap en fonction du diamètre des NCx montrant l'accord entre les calculs de liaisons forte et le STM [33,41].

### 3.2. Dépôt des NCx d'InAs sur surface

Dans cette section, je décris la préparation des différents échantillons de NCx d'InAs (intrinsèques ou dopés) qui ont été étudiés au cours de la thèse.

#### 3.2.1. Echantillons et Préparation des solutions

##### Différents types de nanocristaux étudiés :

Les échantillons étudiés sont des NCx d'InAs colloïdaux dont la synthèse a été présentée dans la **Section 3.1.3**. Ces échantillons sont listés dans le **Tableau 3.3**, dans lequel on retrouve les dénominations auxquelles nous nous référerons dans toute la suite de ce chapitre. A noter que pour les échantillons présentés dans ce tableau, les solutions de NCx reçues du groupe d'U. Banin ont été fournies en grande partie par Yorai Amit (courant 2015) pour ce qui est des NCx intrinsèques et NCx dopés Cu, mais aussi, de manière antérieure par Kamil Gradkowski (2012) pour les NCx dopés Ag.

Ces solutions ont été conservées en salle blanche à l'IEMN sous boîte à gants dans une atmosphère sans oxygène (<1 ppm).

	NCx intrinsèques		NCx dopés Cu		NCx dopés Ag
	Originaux	Echange de ligand	500 dopants/NC	1500dopants/NC	
Dénomination	<i>i-NC-TOP</i>	<i>i-NC-Control</i>	<i>n-NC-500</i>	<i>n-NC-1500</i>	<i>p-InAs-NC</i>

**Tableau 3.3 :** Liste des différents échantillons utilisés pour les expériences sous vide. A noter que l'échantillon *p-InAs-NC* provient de solutions de NCx dopés de type p plus anciennes, et pour lesquels les dépôts effectués n'ont pas été stables au cours du temps.

Les nanocristaux *intrinsèques* sont les NCx non dopés obtenus après synthèse chimique, et avant toute étape de dopage ultérieure. *i-NC-TOP* fait référence aux NCx originalement synthétisés avec des ligands de trioctylphosphine; *i-NC-Control* fait référence aux NCx non dopés obtenus après réaction d'échange des ligands TOP vers des ligands DDA/DDAB. Le terme *Control* désigne le fait qu'ils seront considérés comme matériau de référence par rapport aux NCx dopés. Les NCx dopés présentés dans le **Tableau 3.3** correspondent aux NCx dopés de type n (impuretés Cu) qui sont nommées *n-NC-500* et *n-NC-1500*, avec respectivement 500 et 1500 dopants en solution par NC. Même si le dopage actif de ces NCx est a priori inconnu (on cherche à mesurer cette grandeur), on s'attend a priori des NCx de forts taux de dopage. L'ajout d'un atome d'impureté (cf modèle d'impureté simple, **Figure 3.9 b**) à un nanocristal semi-conducteur de diamètre ~4nm, contenant environ 1000 atomes, conduit à un taux de dopage nominal  $N_D \sim 7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [36]. Les NCx dopés de types p (impuretés Ag) sont eux nommés *p-InAs-NC*. Ils correspondent uniquement aux premières solutions reçues de K. Gradkowski.

### Préparation des solutions à déposer :

Les échantillons présentés dans le **Tableau 3.3**, synthétisés par le groupe d'U. Banin avec des diamètres moyens de 4-5 nm, comme nous l'évoquons plus haut, ont été reçus dans des flocons tubulaires à sec (solvant évaporé au cours du transport). Avant tout dépôt sur surface et étude sous ultra vide, nous procédons à une dilution des solutions par du toluène anhydre sous boîte à gants, enceinte dans laquelle ces solutions colloïdales de NCx d'InAs restent stockées ultérieurement.

Typiquement, les dilutions faites consistent dans un premier temps à prélever 1 ml de solution anhydre de toluène préalablement filtrée et mise sous tamis. Cette quantité de solvant est injectée dans le flacon de NCx colloïdaux, qui est agité afin d'homogénéiser la suspension. La solution reste toutefois très concentrée, pour cette première étape de dilution. 0,1 ml de cette solution pré-diluée sont prélevés, auxquels nous rajoutons 2 ml de solvant (toluène), tout en l'homogénéisant. La solution finale obtenue est alors quasiment transparente à l'œil, et utilisée pour un dépôt sur substrat.

### 3.2.2. Dépôt de NCx d'InAs sur substrat HOPG

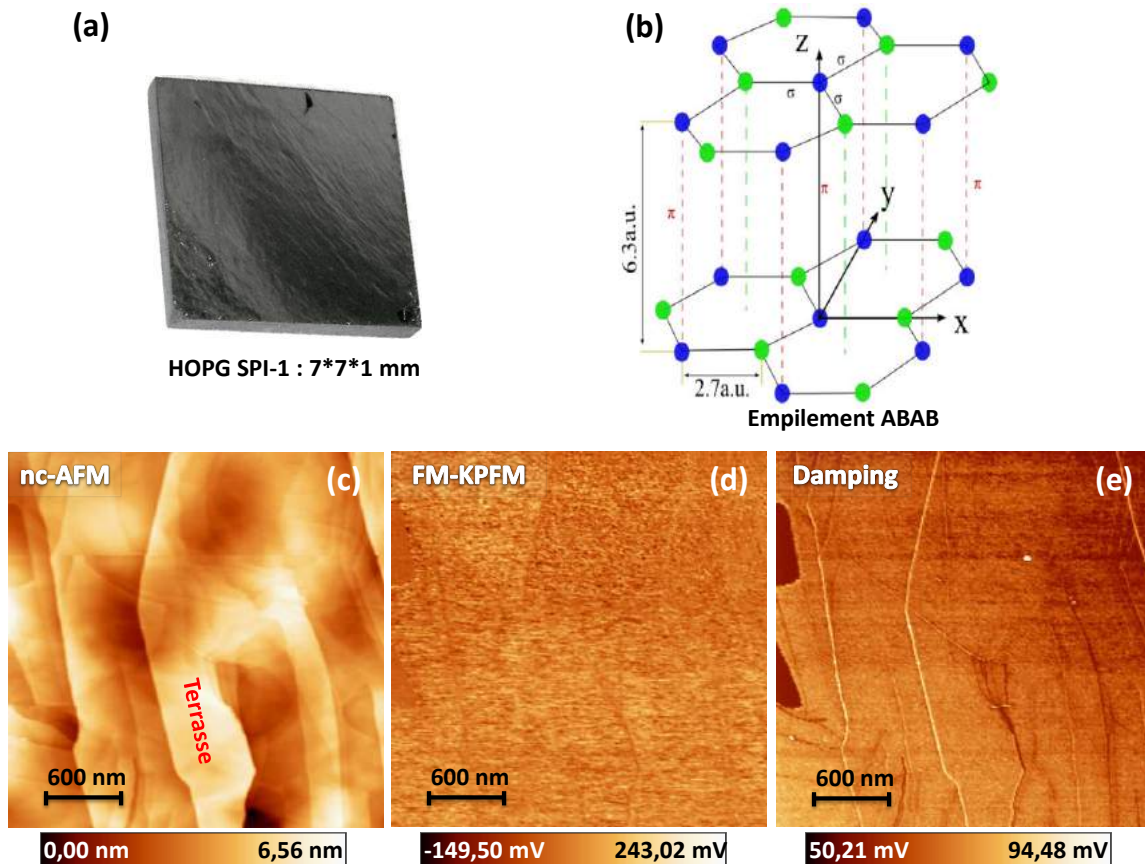
#### Substrat HOPG :

Le graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolic Graphite) est une forme thermodynamiquement stable du carbone. Sa structure est lamellaire et constituée d'un empilement de plans de graphène (cf **Figure 3.11 (b)**) dans lesquels les atomes de carbone sont en configuration hexagonale. Les substrats HOPG utilisés dans le cadre de ces travaux se présentent sous la forme de carrés de dimension 7\*7 mm de côté et de 1 mm d'épaisseur, comme illustré **Figure 3.11 (a)** et proviennent de la société SPI Supplies<sup>4</sup>.

Avant chaque expérience, la surface du HOPG est « clivée » à l'aide d'un ruban adhésif, qui permet de décoller une partie des feuillets du substrat, et donc de « préparer » une surface atomiquement plane, et surtout vierge de tout dépôt de NCx. La surface clivée présente en réalité des terrasses avec des bords de marche de hauteur caractéristique inférieure au nanomètre. La bonne qualité de la surface après clivage peut être vérifiée par microscopie à force atomique, comme nous le montrent les **Figures 3.11 (c), (d) et (e)**, la surface ayant préalablement subi un recuit pendant une dizaine de minute à 150°C. Plusieurs études sur surface HOPG ou sur des structures déposées sur substrat de HOPG montrent la bonne qualité de cette surface et son choix pour un dépôt de nanocristaux colloïdaux [51,52]. Cette surface constitue également une bonne référence pour la mesure de travaux de sortie par sonde de Kelvin [53]. En effet, le CPD mesuré entre la pointe et la surface est utilisé pour mesurer les travaux de sortie comme,  $\phi = -e(V_{tip} - V_S) + \phi_{HOPG}$ , où  $\phi_{HOPG} = (4.6 \pm 0.1)eV$  est le travail de sortie du HOPG pris comme référence pour la suite.

---

<sup>4</sup> Source : <http://www.2spi.com/item/439hp-ab/hopg-grade-1/>



**Figure 3.11 :** (a) photographie d'un échantillon HOPG de type SPI-1 7\*7\*1 mm; (b) Structure en feuillet du HOPG avec un empilement ABAB [12]; (c) Imagerie nc-AFM, (d) FM-KPFM et (e) de dissipation sur la surface du graphite.

### Dépôt de nanocristaux d'InAs sur substrat HOPG

Les méthodes de dépôts de nanocristaux individuels sur substrat sont variées et ont été présentées dans les chapitres précédents. La technique utilisée ici a été le dépôt par évaporation de solvant (drop casting) et consiste à déposer une goutte de solution contenant des NCx d'InAs sur la surface du HOPG préalablement clivée, sous atmosphère azote. On laisse ensuite la goutte s'étaler pendant quelques secondes, et le solvant (toluène) s'évaporer de la surface du substrat. Les différents dépôts ont été effectués dans un environnement sous boîte à gants en salle blanche (atmosphère d'azote, concentration résiduelle d'oxygène < 1ppm), où les solutions-mères sont également stockées. Après dépôt, l'échantillon est directement transporté dans la chambre ultra vide (décrite dans le chapitre 1) du microscope nc-AFM. Le transport hors de la salle blanche s'effectue à l'intérieur d'un container fermé sous azote, par mesure de précaution.

### 3.3. Caractérisation des nanocristaux sous UHV

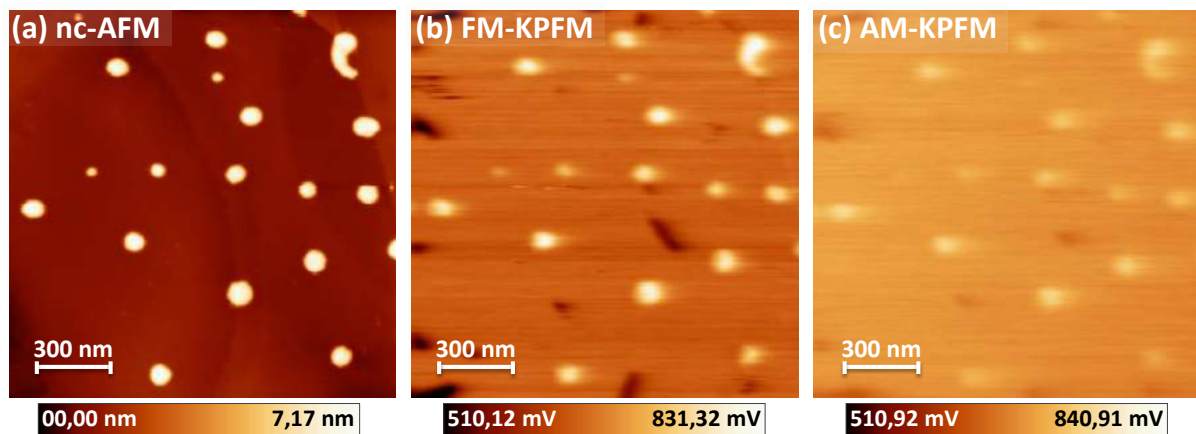
#### 3.3.1. Imagerie nc-AFM

Les mesures de microscopie présentées dans ce document ont été largement introduites dans le premier chapitre. On utilise le mode non contact (**nc-AFM**) pour la topographie de surface. Pour cela, nous utilisons des cantilevers de faibles constante de raideur ( $k \sim 3\text{N/m}$ ) et de fréquence de résonance de l'ordre de 70 kHz. Nous travaillons avec un décalage en fréquence  $\Delta f$  de (- 5 Hz), conduisant à une distance minimale pointe-substrat de l'ordre de 4-5 nm. Les amplitudes d'oscillation du cantilever utilisé ont été calibrées suivant la technique introduite par Giessibl [54], qui permet de corrélérer le signal d'oscillation du cantilever sur la photodiode (en Volts), aux déplacements verticaux du piézo  $z$  (calibrés en nm), comme cela est expliqué dans le premier chapitre. L'amplitude d'oscillation du levier calibrée qui sera donnée pour chaque mesure est une amplitude pic-à-pic qu'on notera ( $A_{pp}$ ). Les valeurs des distances minimales pointe-surface et d'amplitude d'oscillation doivent être nécessairement connues pour les simulations numériques ultérieures, afin d'extraire l'état de charge des NCx à partir de signaux KPFM (cf **paragraphe 3.5**).

#### 3.3.2. Imagerie KPFM

Nous avons utilisé le mode de régulation de fréquence (FM-KPFM) avec une fréquence  $f_{mod}$  et une tension  $V_{ac}$  de modulation qui seront données pour chaque mesure. Pour minimiser les artefacts d'origine électrostatique lors de l'imagerie en nc-AFM, l'imagerie KPFM est régulée simultanément avec la topographie nc-AFM.

Au vu de la convention d'application de la tension  $dc$  de compensation sur la pointe AFM, l'image KPFM peut être interprétée comme une cartographie des potentiels électrostatiques de surface (un NC chargé positivement apparaîtra brillant dans l'image KPFM). La meilleure sensibilité du mode FM-KPFM plutôt que AM-KPFM (cf chapitre I) est illustrée dans l'étude comparative de la **Figure 3.12** ci-dessous sur des échantillons de NCx d'InAs sur HOPG, (ici échantillon non-dopé référencé dans le **Tableau 3.3** comme *i-NC-control* des solutions reçues de Y. Amit.



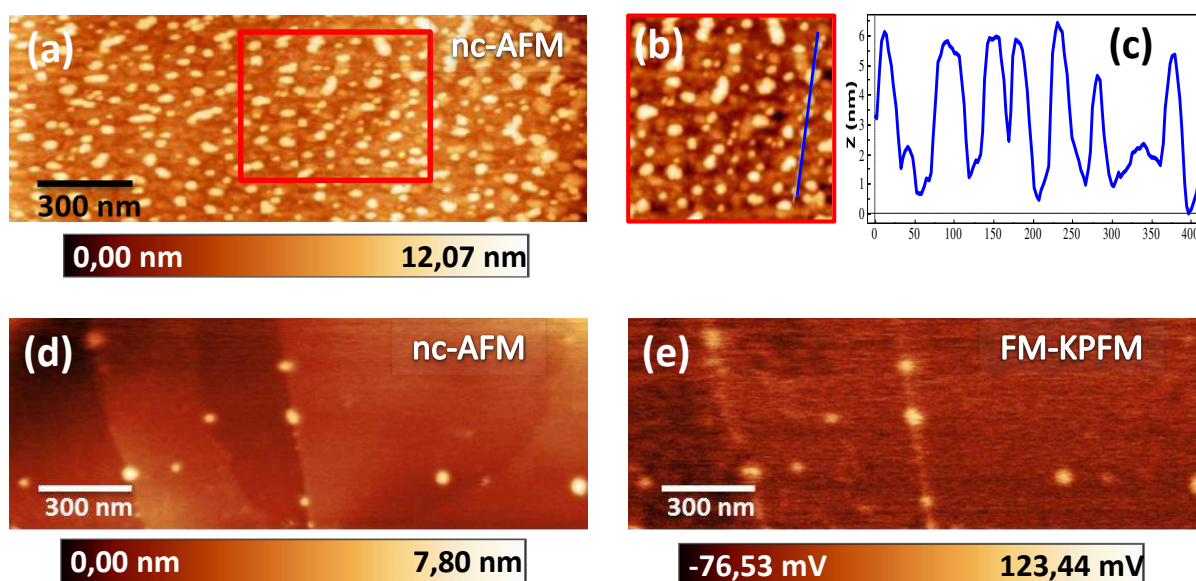
**Figure 3.12 :** Mesures simultanées nc-AFM et Kelvin sur l'échantillon *i-NC-Control*, avec un levier EFM de type FMV-PT Brüker sur  $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$ ,  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -5,4 \text{ Hz}$ ; (a) image de topographie en nc-AFM; (b) image FM-KPFM ( $f_{mod} = 300 \text{ Hz}$ ,  $V_{ac} = 200 \text{ mV}$ ); (c) image AM-KPFM avec  $V_{dc} = 1 \text{ V}$ ,  $V_{ac} = 0,2 \text{ V}$ ,  $f_{mod} \sim 434 \text{ KHz}$ .

Dans la suite, je présenterai dans un premier temps les résultats illustrant les mesures nc-AFM et FM-KPFM sur les NCx d'InAs intrinsèques, à savoir ceux originalement synthétisés avec des ligands TOP, d'un côté et ceux avec échange de ligands TOP à DDA/DDAB. Ensuite, je présenterai les résultats de mesures sur les NCx dopés Cu (de type n), puis je montrerai les simulations par COMSOL effectuées sur les NCx dopés Cu avant d'expliquer les mécanismes de transfert de charges entre le NC et le substrat HOPG. Enfin, nous montrerons les résultats sur les dopés Ag de type p, également déposés sur un substrat HOPG.

### 3.3.3. Mesures KPFM sur NCx d'InAs intrinsèques

Echantillon **i-NC-TOP**:

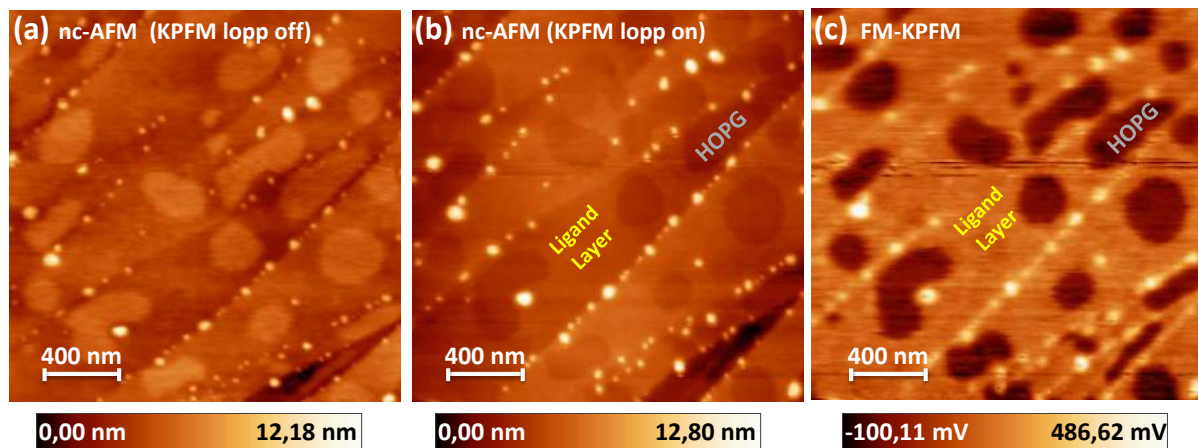
Les NCx originalement synthétisés sont constitués de cristaux d'InAs entourés par des ligands TOP, ayant pour rôle de passiver leur surface et d'empêcher leur agglomération en solution. La **Figure 3.13 (a)** illustre une image de topographie nc-AFM d'un premier dépôt sur HOPG avec une première étape de dilution (cf paragraphe 3.2.1). Ce dépôt montre une inhomogénéité des NCx sur la surface puisqu'on les voit agglomérés en grande quantité sur la surface, et quelquefois de manière individuelle, **Figure 3.13 (b)**, avec des tailles (hauteurs) en dessous de 6 nm, **Figure 3.13 (c)**. En rediluant la solution à 10%, nous obtenons après un dépôt sur la surface, des cristaux individuels identifiables à la surface du HOPG, comme illustré dans les images nc-AFM et FM-KPFM **Figure 3.13 (d)** et **(e)**.



**Figure 3.13** : Images de NCs intrinsèques avec des ligands TOP (a) Image nc-AFM  $1,5 \times 0,75 \mu\text{m}^2$  sans régulation KPFM de la solution mère concentrée; (b) zoom sur  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ , (c) profil de taille de NCx dans la gamme  $\leq 6 \text{ nm}$ ; (d) Images simultanées nc-AFM et FM-KPFM de la solution diluée (amplitude d'oscillation  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ , décalage en fréquence  $\Delta f = -10 \text{ Hz}$ ).

#### Echantillon i-NC-Control:

Nous montrons dans les images de la **Figure 3.14** ci-dessous les résultats de mesures nc-AFM et KPFM sur les NCx d'InAs intrinsèques (synthétisés par K. Gradkowski) après échange de ligands (de TOP vers DDA/DDAB). Sur ces images, le dépôt permet d'identifier clairement les cristaux du substrat HOPG et des couches de ligands qu'on voit nettement sur la surface du HOPG. L'image de topographie nc-AFM de la **Figure 3.14 (a)** a été acquise sans régulation de la boucle Kelvin, on y voit des cristaux individuels sur la surface souvent alignés le long des marches du substrat HOPG. Des protrusions (contraste brillant) apparaissent entre ces rangées de NCx. Si la régulation Kelvin est activée simultanément à la topographie (**Figure 3.14 (b)**), on obtient un contraste de topographie s'affranchissant d'effets électrostatiques, et en particulier ici une inversion de contraste par rapport à l'image précédente. La hauteur mesurée de la couche de ligand varie dans la gamme  $(0.6 - 1) \pm 0.1 \text{ nm}$ . La régulation KPFM simultanée avec la topographie permet de définir correctement les zones de dépôt sur la surface du HOPG. Les NCx intrinsèques apparaissent ici brillants en KPFM, **Figure 3.14 (c)** : ils portent une charge positive lorsqu'ils sont déposés sur la surface du HOPG.



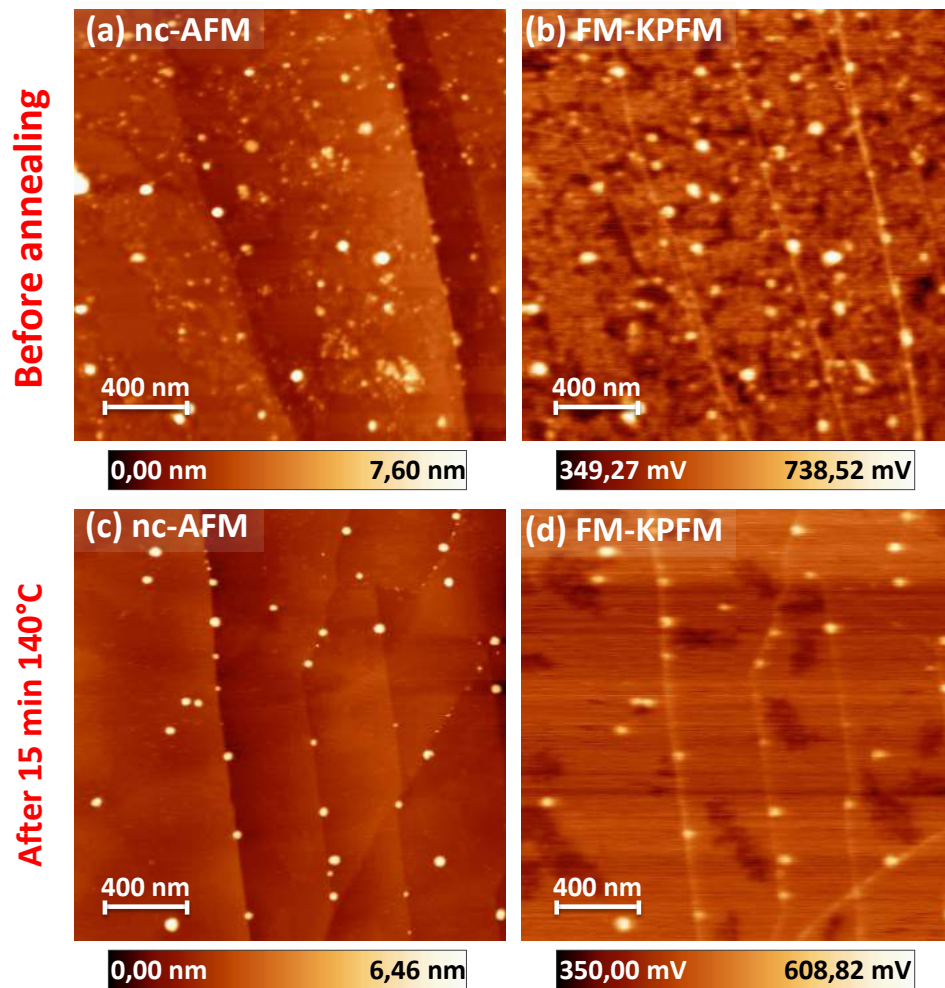
**Figure 3.14 :** Images  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de NCx d'InAs intrinsèques avec des ligands DDA/DDAB,  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -9 \text{ Hz}$  (a) image nc-AFM sans régulation kelvin, (b) et (c) Images simultanées nc-AFM et FM-KPFM,  $f_{mod} = 300 \text{ Hz}$ ,  $V_{ac} = 200 \text{ mV}$ . La régulation KPFM permet une mesure de topographie s'affranchissant des effets électrostatiques.

### 3.3.4. Mesures KPFM sur NCx d'InAs dopés

Dans les mesures précédentes, la surface du HOPG est couverte par un excès de ligands assez important. Les nanocristaux ont aussi parfois tendance à s'agglomérer sur la surface après dépôt. Afin de pallier à cet état de fait et espérer retrouver une dispersion assez homogène de nanocristaux individuels sur la surface du HOPG, nous avons effectué, après dépôt des NCx dopés de type n, un recuit de l'échantillon à l'intérieur même de l'enceinte sous vide (VT-AFM). La **Figure 3.15**, illustre les images obtenues sur l'échantillon *n-NC-1500* de NCx d'InAs avant le recuit, **Figure 3.15 (a) et (b)** et après un recuit à  $140^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes environ, **Figure 3.15 (c) et (d)**. Le recuit consiste dans ce cas à chauffer le support portant l'échantillon sur le manipulateur (canne de transfert) du microscope. Un thermocouple mesurant la valeur de la température prise sur le support. Et tenant compte du gradient de température entre celui-ci et la surface de l'échantillon lui-même, nous estimons la température de l'échantillon aux alentours de  $140^\circ\text{C}$ . Nous notons un changement visible sur les images obtenues avant et après recuit avec une réorganisation des ligands après le recuit sous forme de couches plus homogènes<sup>5</sup>. L'image de topographie devient alors plus lisse après le recuit avec des cristaux individuellement isolés, et exploitable pour une interprétation plus qualitative des résultats.

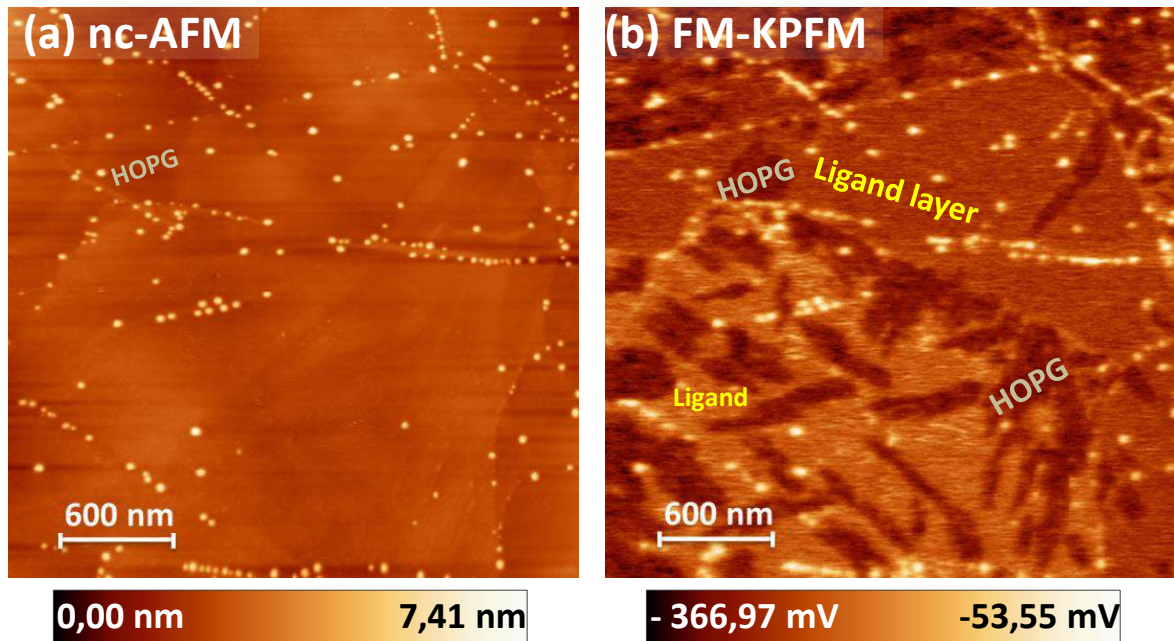
<sup>5</sup> On arrive à résoudre sur le microscope JT/AFM-STM, les zones d'arrangement ordonnées de ligand sur la surface du HOPG après le recuit. Ces images peuvent être visibles en détails dans l'annexe.





**Figure 3.15 :** Images  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de l'échantillon *n*-NC-1500,  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -8,8 \text{ Hz}$ . (a) et (b) *nc*-AFM et FM-KPFM avant recuit ; (c) et (d) *nc*-AFM et FM-KPFM après un recuit sous vide à  $140^\circ\text{C}$  pendant 15min. ( $f_{mod} = 300 \text{ Hz}$ ,  $V_{ac} = 200 \text{ mV}$ ).

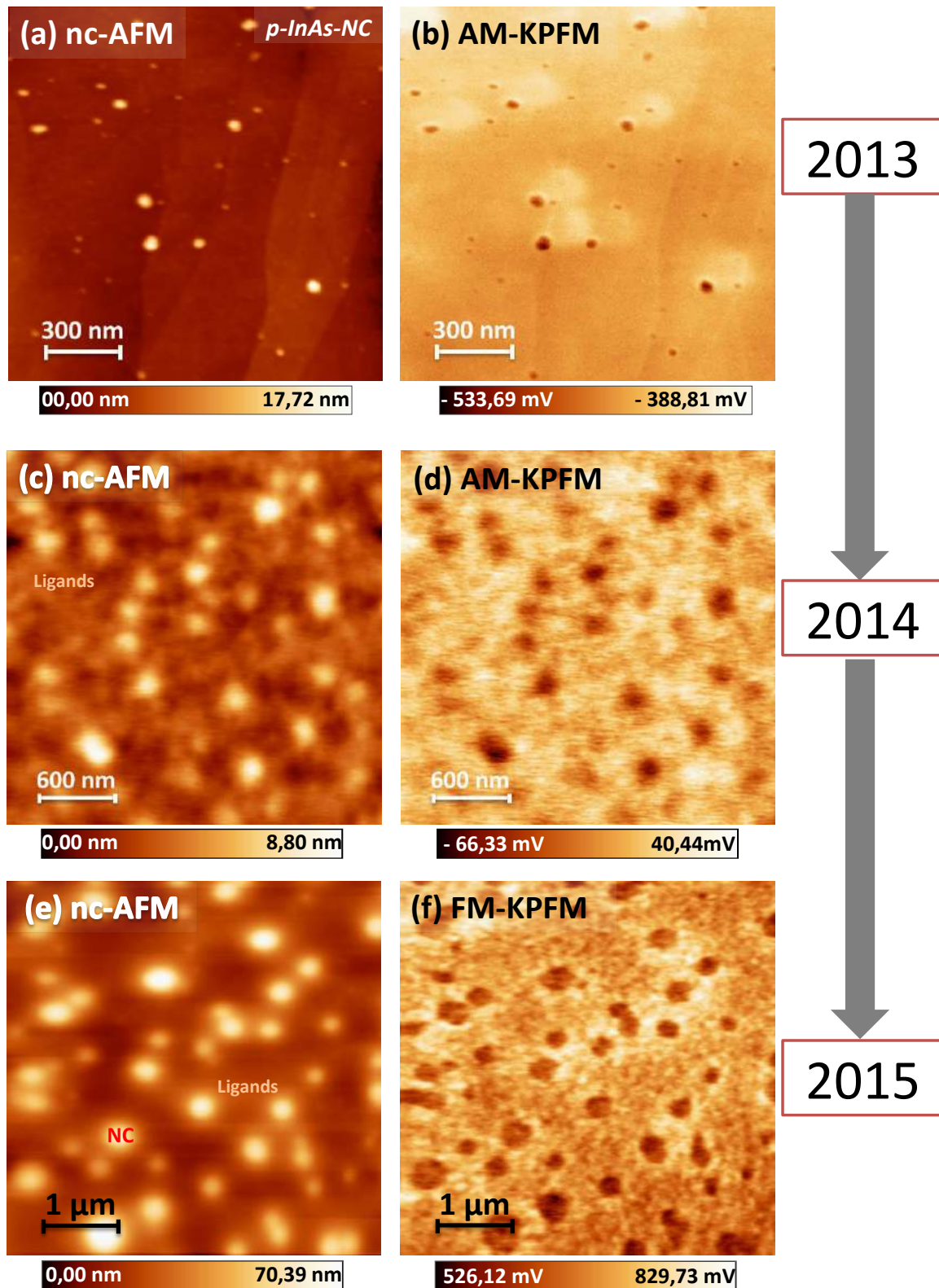
Afin de cartographier un grand nombre de cristaux sur la surface du HOPG, nous effectuons une image de l'échantillon *n*-NC-1500 recuit sur une échelle plus grande. La **Figure 3.16** ci-dessous illustre les images de topographie *nc*-AFM et FM-KPFM sur  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  montrant une dispersion de nanocristaux individuels sur la surface du HOPG. Les cristaux apparaissent brillants en KPFM, indiquant que les NCx d'InAs dopés de type *n* portent une charge positive lorsqu'ils sont déposés sur le substrat HOPG : ils sont ici partiellement ionisés. Ces résultats seront analysés dans les sections suivantes et interprétés en termes d'ionisation des dopants des NCx colloïdaux dopés, avec transfert de charge vers la surface du HOPG.



**Figure 3.16:** Images  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  de l'échantillon *n*-NC-1500;  $A_{pp} = 20\text{nm}$ ,  $\Delta f = -8 \text{ Hz}$ . (a) et (b) images nc-AFM et FMKPFM respectives obtenues après un recuit sous vide à  $140^\circ\text{C}$  pendant 15min

### 3.3.5. Mesures KPFM sur NCx dopés de type p

Les résultats sur les NCx dopés Ag présentés dans cette partie ont été obtenus à partir de solutions synthétisées par K. Gradkowski, en 2012. Ces solutions ont été réutilisées entre 2013 et 2015. Les conditions de dépôt sur la surface du HOPG sont les mêmes que pour les NCx dopés de type n. Plusieurs tests ont ainsi été effectués et révèlent que les NCx de type p ne sont pas aussi stables que les NCx de type n avec le temps. Nous supposons qu'au cours du temps les NCx perdent des ligands et se retrouvent agglomérés, comme on le constate sur la **Figure 3.17** ci-dessous. Les premiers tests effectués en 2013 révèlent toutefois des zones montrant en partie des nanocristaux individuels sur la surface du substrat HOPG, **Figure 3.17 (a) et (b)** ci-dessous, au prix d'un effort de recherche sur la surface de l'échantillon. Pour ces NCx dopés Ag, les images KPFM montrent des contrastes sombres, ce qui démontre que ces NCx dopés p sont négativement chargés, au contraire des nanocristaux dopés n, ce qui est cohérent avec un transfert de trous libres vers le substrat HOPG. Au contraire des nanocristaux dopés n, nous n'avons toutefois pas effectué d'étude quantitative du dopage de type p, en l'absence d'échantillon et de dépôts ultérieurs de qualité suffisante.



**Figure 3.17:** (a), (c) et (e) Images nc-AFM de l'échantillon p-InAs-NC correspondantes pour trois périodes différentes, après un dépôt respectivement, sans recuit sur  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ , et sur  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ , avec recuit à  $140^\circ\text{C}$  sur  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  ( $A_{pp} = 20\text{nm}$ ,  $\Delta f = -8 \text{ Hz}$ ). (b), (d) images respectives AM-KPFM,  $V_{ac} = 500 \text{ mV}$ ,  $V_{dc} = 2 \text{ V}$  et (f) image FM-KPFM,  $300\text{Hz}$ ,  $200\text{mV}$ .

### 3.4. Analyse des tailles et signaux KPFM des NCx

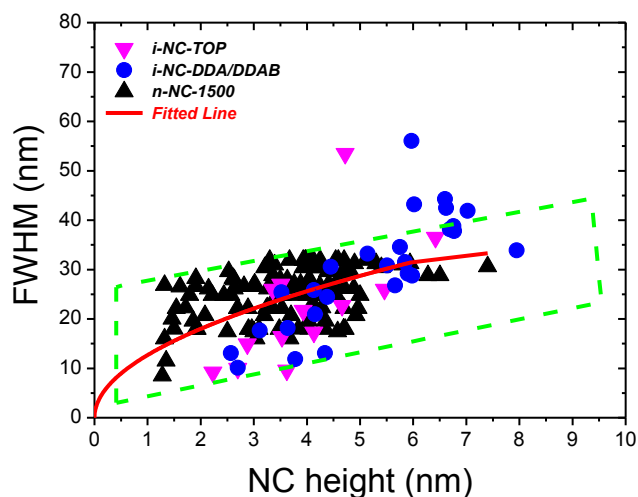
Dans cette partie, les différentes analyses seront effectuées sur les échantillons *i-NC-TOP*, *i-NC-Control* et *n-NC-1500*. Ces analyses consisteront en plusieurs étapes. D'abord, nous effectuerons une analyse des profils de hauteur pris sur les images de topographie nc-AFM obtenues en  $\Delta f = -5\text{Hz}$ , afin de dissocier les assemblages de NCx des NCx individuels. Ensuite, dans un second temps, nous décrirons les problématiques de mesures de hauteur notamment en fonction du régime d'interaction pointe-surface, qui sont d'une grande importance pour ces travaux réalisés, notamment pour les NCx de plus petites tailles. Nous interpréterons alors les signaux KPFM, obtenus dans la section 3.3 en extrayant la variation du potentiel de surface mesurée en fonction de la hauteur correcte des NCx. Des simulations numériques seront effectuées, afin de déduire la charge effective de cœur et le potentiel électrostatique des NCx à partir des signaux KPFM expérimentaux. Les résultats seront exploités dans le cadre d'un modèle de jonction entre les NCx semi-conducteurs et le substrat HOPG, et interprétés comme mécanismes de transfert de charge à l'interface entre le NC et le substrat.

#### 3.4.1. Identification des nanocristaux individuels

Pour analyser les données expérimentales KPFM, nous sélectionnerons uniquement les NCx individuels à partir des images nc-AFM et FM-KPFM, car deux ou quelques nanocristaux agglomérés contribuent de manière additive aux signaux KPFM, qui seront, dans la suite, analysées en fonction de la hauteur des NCx dans un modèle de NCx individuels.

Pour cela, nous représentons dans la **Figure 3.18** ci-dessous, la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des NCx en fonction de leur taille prises à  $\Delta f = -5\text{Hz}$ , pour les NCx intrinsèques et dopés n présentés à la **section 3.3** précédente. La ligne en rouge correspond à un modèle de convolution de la pointe AFM avec le rayon de courbure de la pointe choisi comme paramètre d'ajustement. Nous trouvons un rayon ajusté  $R_{\text{tip}} = 40\text{nm}$ , ce qui est cohérent avec le fait que les cantilevers de type silicium ont un rayon de courbure d'environ 10 nm et que l'épaisseur de la couche de métallisation Pt/Ir est aux alentours de 25 nm. Ce rayon peut être interprété comme un rayon effectif en bout de pointe, pour la gamme de hauteurs de nano-objets considérée (ici, hauteurs inférieures à 10 nm).

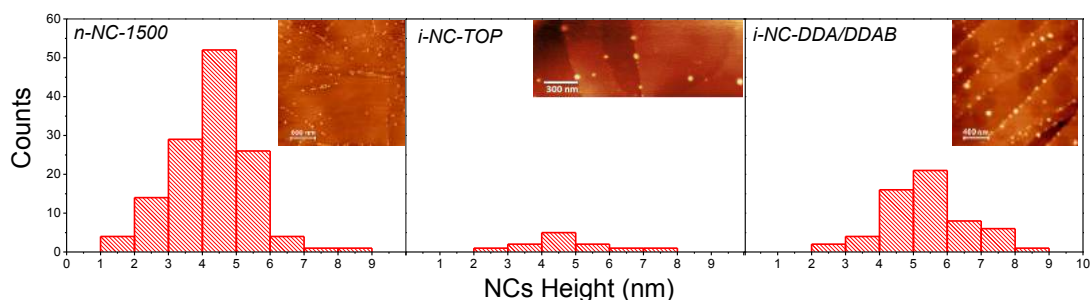
La **Figure 3.18** nous permet de formuler un critère pour dissocier dans les images nc-AFM entre les nanocristaux individuels et les assemblages de nanocristaux, qui présentent des largeurs à mi-hauteur plus élevées pour une même taille de NC. Ainsi, tous les points de mesures situés dans l'encadré vert, **Figure 3.18**, sont attribués aux points de mesures de NCx individuels, et tous les autres points extérieurs de cet encadré seront exclus par la suite dans l'analyse des signaux KPFM.



**Figure 3.18 :** Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la taille des NCx pour les échantillons *i-NC-TOP*, *i-NC-Control* et *n-NC-1500* étudiés. L'ajustement correspond à la FWHM attendue pour un NC sphérique imagé avec une pointe AFM sphérique de rayon  $R \sim 40$  nm. Tous les points en dehors de la région encadrée ne seront pas pris en compte dans la suite des analyses.

### 3.4.2. Mesure de hauteurs de nanocristaux

Nous montrons à la **Figure 3.19** ci-dessous, dans un premier temps les histogrammes les distributions de hauteurs mesurées pour les échantillons de NCx dopés n et aux NCx intrinsèques étudiés précédemment par AFM. Les histogrammes ainsi représentés sont dépendants des conditions d'imagerie en nc-AFM ( $A_{pp} = 20$  nm,  $\Delta f = -8$ ;  $-9$  et  $-10$  Hz), respectivement pour les échantillons *n-NC-1500*, *i-NC-TOP* et *i-NC-Control*.



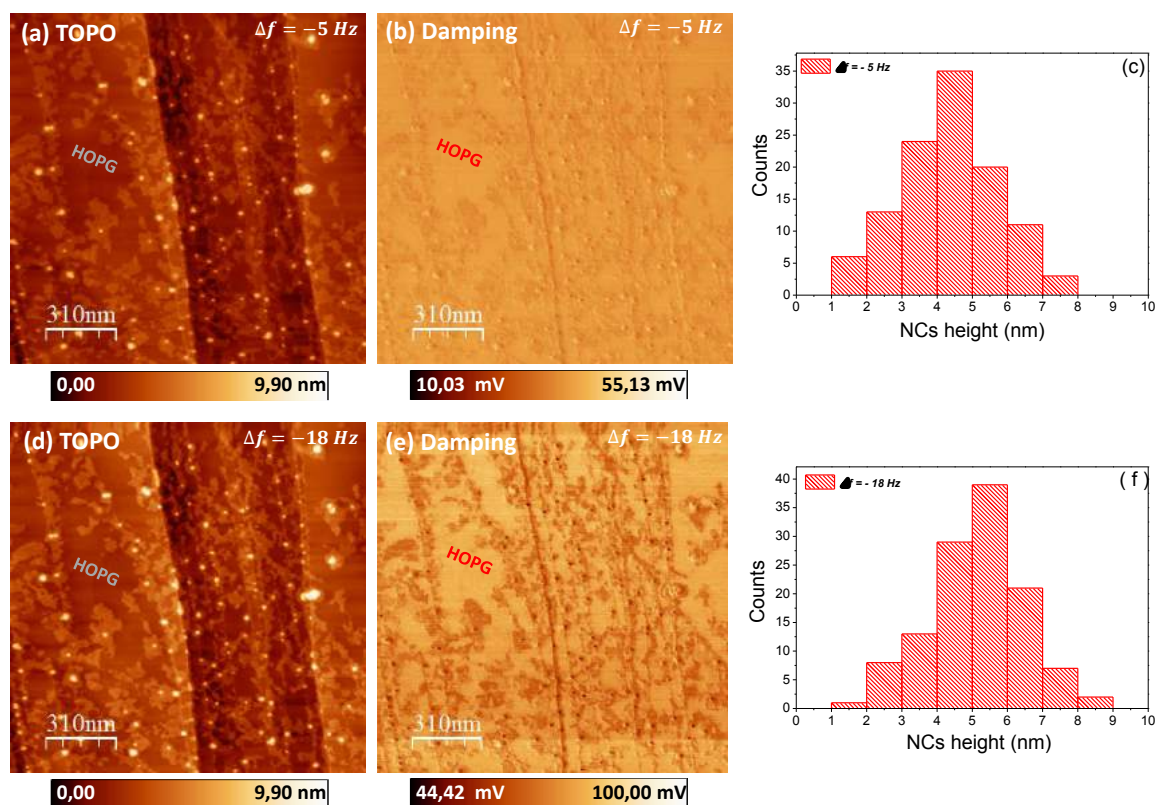
**Figure 3.19 :** Histogrammes montrant la distribution de taille pour les trois échantillons précités.

Nous mesurons ainsi une taille moyenne de  $(4.4 \pm 0.3)$  nm pour les NCx dopés, mais nous n'avons pas beaucoup de point de mesures pour conclure sur les intrinsèques. Ensuite, dans l'interprétation de tailles de NCx mesurées à l'AFM, des mesures de hauteurs ont été effectuées à ( $\Delta f = -18$  Hz) à courte portée dans lequel la distance pointe-surface est aux alentours de 1-2 nm et

qualitativement comparées à celles à ( $\Delta f = -5 \text{ Hz}$ ) pour les régimes de longue portée, où la pointe est à environ 4-5 nm de la surface. Ces expériences sont réalisées sur l'échantillon *n-NC-1500*.

Cette problématique de mesure de taille correcte a été abordée par exemple par Y. Ebenstein et al, [55] qui ont étudié en mode tapping à l'air les hauteurs de NCx de CdSe mesurées sur différents substrat. Ils ont montré que les forces attractives capillaires, causées par la présence de contaminations sur la surface, entraînent une réduction de la taille mesurée à l'échelle nanométrique. Et par conséquent, les NCx apparaissent plus petits dans ce régime par rapport à leurs tailles réelles.

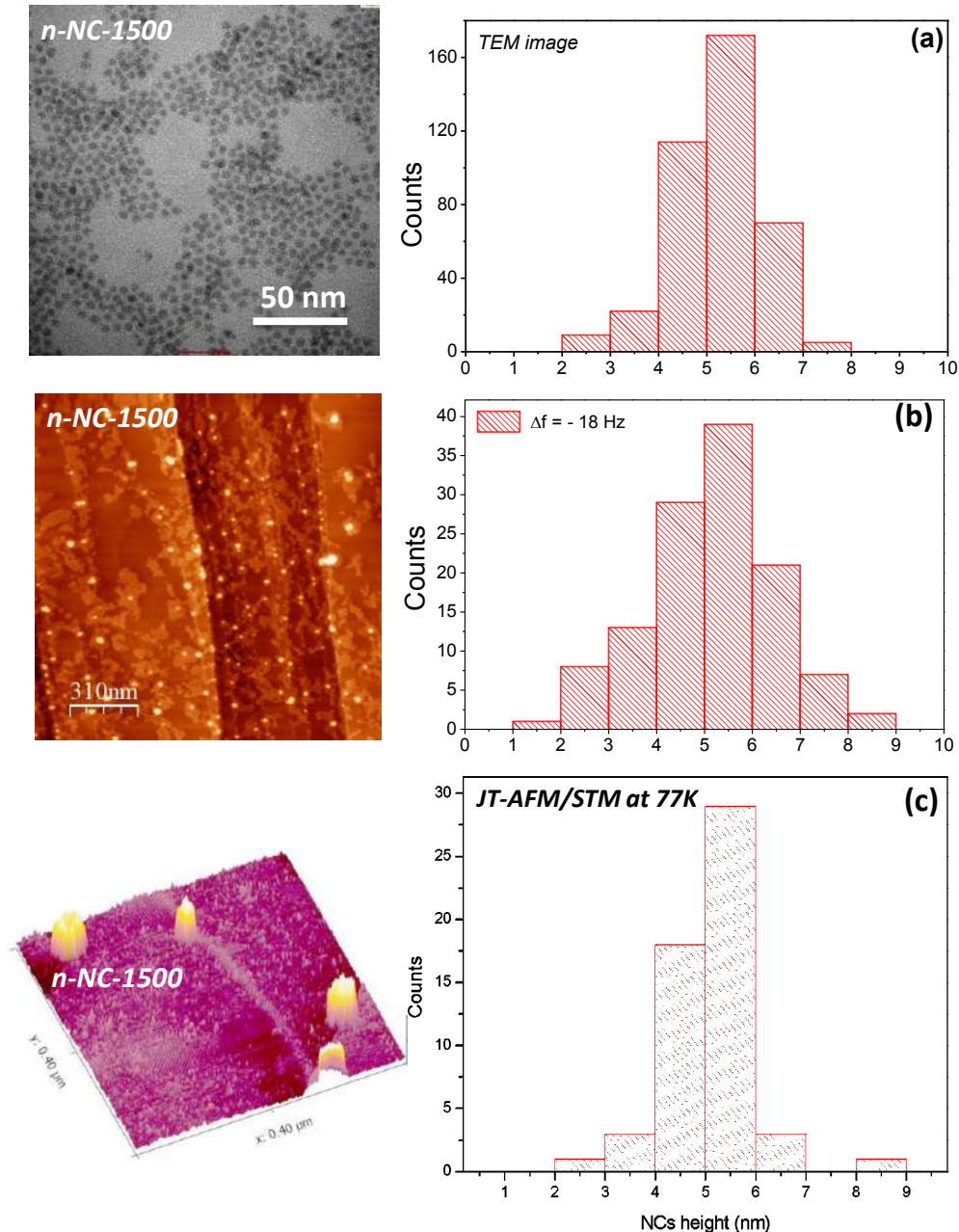
Par ailleurs, F. Fuchs et al, [56] ont étudié cette problématique de hauteur correcte dans le cas du nc-AFM sur des polymères déposés sur HOPG. Ils ont montré que la hauteur correcte est obtenue lorsque l'on scanne dans les forces à courte portées faisant apparaître un contraste dans l'image de dissipation. C'est à l'image de ce dernier cas que nous tenterons d'apporter une réponse aux cas des NCs d'InAs déposés sur du HOPG. La Figure 3.20 ci-dessous illustre les résultats obtenus sur les dopés Cu à -5 Hz et -18 Hz. Les tailles sont mesurées par rapport au substrat HOPG sur lequel les NCx ont été déposés.



**Figure 3.20 :** (a) et (d) images de topographie nc-AFM de l'échantillon *n-NC-1500*,  $A_{pp}=20 \text{ nm}$  avec  $\Delta f = -5 \text{ Hz}$  et  $-18 \text{ Hz}$  respectivement. (b) et (e) images de dissipation correspondantes ; (c) et (f) Histogrammes de taille correspondants aux scans à  $-5 \text{ Hz}$  et  $-18 \text{ Hz}$  respectivement.

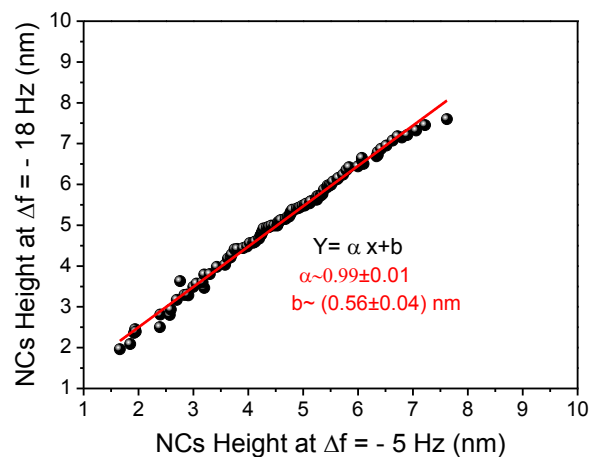
L'exploitation de l'histogramme à  $\Delta f = -18 \text{ Hz}$  donne un diamètre moyen de  $(5.16 \pm 0.1) \text{ nm}$  cohérent aux mesures TEM fournis par Y. Amit sur les *n-NC-1500* avec un diamètre moyen de

( $5.45 \pm 0.25$ ) nm et, par ailleurs, aux mesures sur Joule-Thomson/AFM-STM de l'IEMN à une température de 77 K sous azote, avec une sonde AFM raide de type 'Length extensional resonator' (Kolibri sensor) utilisée en mode non-contact avec une consigne  $\Delta f > 0$ . Ces mesures complémentaires, présentées également sur la **Figure 3.21** ont été effectuées dans le cadre de la thèse de Natalia Turek, doctorante à l'IEMN.



**Figure 3.21** : Comparaison de mesure de hauteur de NCx d'InAs dopés Cu, (a) par mesure MET effectuée par Y. Amit sur l'échantillon n-NC-1500 ; (b) par nc-AFM sous VT-AFM à  $\Delta f = -18\text{Hz}$ , et (c) JT-AFM/STM à 77K ( $A_{pp}=400$  pm,  $\Delta f=1\text{Hz}$ ). L'image 3D montrée est une image de topographie sur  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  et pour avoir la statistique donnée en (c), il a fallu répéter cette même zone de scan sur plusieurs endroits différents.

Nous représentons sur la **Figure 3.22** ci-dessous les tailles à  $\Delta f = -18 \text{ Hz}$  en fonction des tailles de NCx à  $\Delta f = -5 \text{ Hz}$ . Elle montre une régression linéaire avec une pente sensiblement égale à 1. Ainsi, nous nous servirons de la formule ( $Y = a \times X + b$ ) pour corriger les tailles de NCx obtenue en amont pour les analyses et interprétations ultérieures, où  $Y$  sera la taille actuelle correcte des NCx,  $x$  la taille mesurée à  $\Delta f = -5 \text{ Hz}$ ,  $a$  et  $b$  respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine obtenue.



**Figure 3.22** : représentation des mesures de hauteurs à -18Hz en fonction des mesures à -5Hz déduites des images nc-AFM de la figure 3.20.

Finalement, au vu des résultats obtenus, nous pouvons affirmer avoir su mesurer des hauteurs correctes. Ce qui nous servira pour les analyses ultérieures en fonction de la taille.

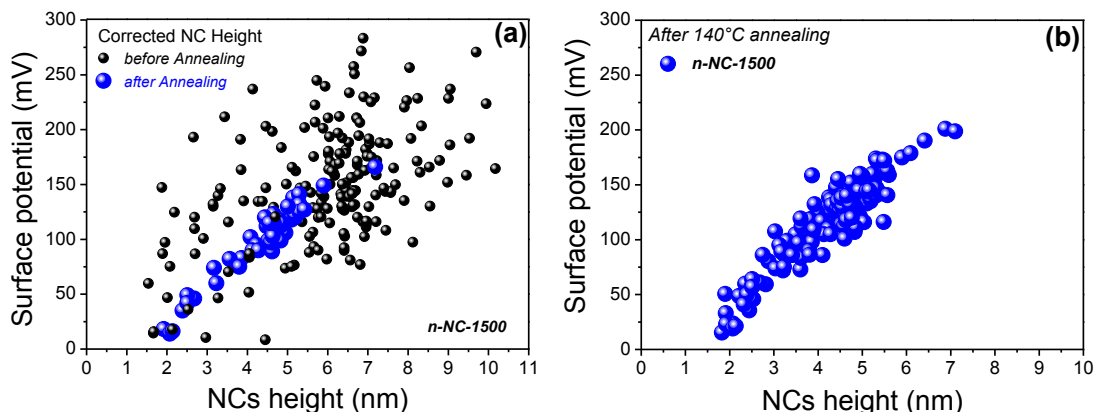
### 3.4.3. Analyse des signaux KPFM en fonction de taille des NCx

#### Nanocristaux dopés n :

La **Figure 2.23** ci-dessous illustre qualitativement les variations des signaux KPFM déduites des images des **Figure 3.15** et **Figure 3.16** de NCx dopés en fonction de leur taille. A partir de ce paragraphe, les hauteurs de NCx mesurées dans les images nc-AFM acquises à  $\Delta f = -5 \text{ Hz}$  seront corrigées pour correspondre aux hauteurs mesurées pour  $\Delta f = -18 \text{ Hz}$ .

Nous remarquons avant le recuit, que les signaux KPFM sont relativement dispersés et fluctuent entre 10 mV et 300mV pour des tailles des cristaux allant de 1.5 nm jusqu'à environ 10 nm. Après le recuit de l'échantillon, on note une évolution croissante bien définie des potentiels mesurés en fonction de la taille des NCx, **Figure 3.23 (a)**. Ce graphe montre par ailleurs qu'il n'y a pas de décalage significatif des signaux avant et après le recuit, hormis en ce qui concerne le "bruit" sur les signaux KPFM. Cette évolution est présentée **Figure 3.23 (b)** pour l'ensemble des nanocristaux de la **Figure 3.16** (environ 130 particules imagées). Cette situation est qualitativement similaire au cas des nanocristaux de Si dopés n, préalablement discutés dans la **section 3.1.1** [23].

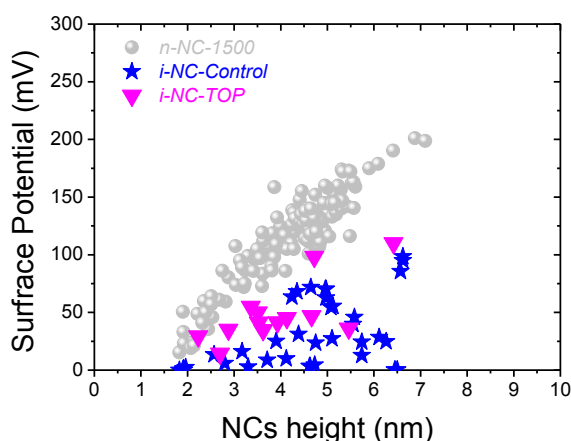




**Figure 3.23 :** Variation des potentiels de surface en fonction de la taille des NCx; (a) avant et après un recuit à 140°C déduites des images de la **Figure 3.15**. (b) après recuit de l'échantillon sur une grande échelle, déduite de la **Figure 3.16**, environ 130 particules sont imagées.

### Nanocristaux intrinsèques :

Nous montrons dans la **Figure 3.24** les variations du potentiel de surface en fonction de la taille des NCx pour les échantillons de NCx intrinsèques, *i-NC-TOP* et *i-NC-Control*. Ces échantillons n'avaient pas subi de recuit. Nous notons une tendance croissante des signaux KPFM en fonction de la taille, sans avoir toutefois autant de points de mesures que les NCx dopés. Ces signaux restent qualitativement plus faibles que ceux mesurés pour les NCx dopés avec une dispersion. Cependant, comme pour les NCx dopés, les signaux des NCx non-dopés sont également brillants en KPFM, montrant qu'il existe également dans ce cas un transfert de charge (chargement positif) ou formation de dipôle (pointant vers la pointe AFM) entre le NC et le substrat HOPG.



**Figure 3.24 :** Variation des potentiels de surface des NCx intrinsèques en fonction de la taille; échantillon *i-NC-TOP* représenté en triangle magenta, *i-NC-DDA/DDAB* (control) représenté en étoile bleu, par rapport aux NCx dopés représentés en gris clair.

### 3.5. Potentiel électrostatiques des NCx

Pour l'analyse des données en termes d'énergie électrostatique, nous étudions dans un premier temps les données KPFM associées aux NCx dopés n. Nous considérons un modèle de charge « de cœur » correspondant à des NCx portant une charge  $Q_{core}$  uniformément répartie dans leur volume. Ce modèle est équivalent, en ce qui concerne les signaux KPFM mesurés, à des NCx portant une charge  $Q_{core}$  ponctuelle placée en leur centre, ou encore à une charge  $Q_{core}$  répartie sur la surface des NCx<sup>6</sup>. Ce modèle de charge en volume ne tient toutefois pas compte de la distribution de charge qui pourrait être inhomogène au sein des nanocristaux. C'est le cas en particulier si l'ionisation des NCx est partielle et se fait sous la forme d'une jonction à l'interface entre le NC et le substrat [57], comme dans une jonction semiconducteur-métal. Le modèle de charge de cœur est dans ce cas une modélisation effective de la charge portée par le NC, mais permet d'avoir un accès quantitatif au potentiel électrostatique des NCx, qui est une grandeur inchangée lorsqu'on passe à un modèle de jonction. Le modèle de charge de cœur sera par contre à nouveau quantitatif dès lors que les NCx sont totalement ionisés, et donc, pour estimer le taux de dopage à partir des données KPFM des nanocristaux les plus petits ; il est également quantitatif – dans le cas de nanocristaux non dopés – pour décrire l'ionisation associée à des défauts répartis de manière homogène en surface des nanocristaux.

L'analyse électrostatique est donc faite dans un premier temps en utilisant une charge effective  $Q_{core}$  pour représenter l'état de charge des nanocristaux dopés partiellement ionisés. Une fois le taux de dopage des NCx estimé, les charges réelles de déplétion portées par les NCx dopées seront calculées dans un modèle de jonction abrupte à l'interface entre les NCx et le substrat de HOPG. Enfin, dans un second temps, l'analyse avec un modèle de charge de cœur est appliquée au cas des NCx non dopés, et permettra d'appréhender directement les densités de défauts chargés portés par ces NCx.

#### 3.5.1. Simulation numériques par COMSOL

Des simulations électrostatiques réalisées via le logiciel Comsol Multiphysics (module ac-dc), adaptées des simulations décrites dans les travaux de Ł. Borowik et al. [24] sont effectués sur ces NCx d'InAs. La géométrie du problème est telle que nous considérons une pointe métallique au-dessus d'un NC déposée sur un substrat métallique. Les NCx sont décrits comme un modèle de sphères diélectriques cœur/coquille portant une charge volumique homogène notée  $Q_{core}$ . Le cœur considéré est le NC d'InAs et les ligands autour de ce NC forment ainsi la coquille. L'épaisseur de la couche de ligand considérée autour du NC est prise à 0,35 nm. Les constantes diélectriques interne pour le NC cœur et externe pour le ligand ont été respectivement prises à 15,1 et 2,6 [26, 58, 59]. Pour les calculs,

---

<sup>6</sup> Ce point a été vérifié sous COMSOL, avec une différence sur les signaux KPFM de l'ordre de 2%.

nous utilisons une pointe métallique dans une géométrie sphère-cône avec un rayon de courbure d'apex de 25 nm et un demi-angle au sommet du cône de la pointe de 15°. L'amplitude d'oscillation de la pointe est prise à  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$  avec la distance minimale pointe-surface de 4 nm.

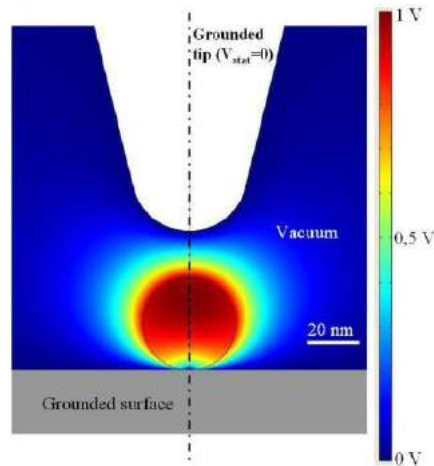
L'interface graphique de la solution de l'équation de Poisson est représentée sur la **Figure 3.25** ci-dessous, dans laquelle l'ensemble (pointe-NC chargé-surface) est dans le vide. La formule analytique pour résoudre ces simulations numériques des signaux FM-KPFM à partir de champ de force statique découle du modèle de capacité formé par d'un côté la pointe et de l'autre le substrat [60]. Pour dériver l'expression du potentiel  $dc$  régulé par la boucle kelvin, ici en FM-KPFM, nous partons de la composante de la force totale qui s'écrit comme  $F_{Tot} = 1/2\epsilon_0 \iint E_{tot}^2 dS$ , où  $E_{tot} = E_Q + E_{dc} + E_{ac}\sin\omega t$  ( $E_Q$ , le champ électrique en présence de la charge Q sans polarisation à la pointe,  $E_{dc} + E_{ac}\sin\omega t$  est le champ électrique généré par l'excitation électrostatique de la pointe et pour  $Q=0$ ). L'amplitude de forces capacitatives  $F_\omega(t) = F_\omega\sin(\omega t)$  à la pulsation  $\omega$ , est donnée par :

$$F_\omega = \epsilon_0 \iint E_{dc}E_{ac}dS + \epsilon_0 \iint E_QE_{ac}dS \quad (3.1)$$

Le premier terme de l'équation (3.1) inclut les champs électriques capacitifs ( $E_{ac} + E_{dc}$ ) et le second terme correspond à un produit intégré de la capacité et du champ électrique image. Les champs de force statiques peuvent, ainsi être calculés indépendamment par trois résolutions de l'équation de Poisson :  $F_{V_{stat}\neq 0, Q\neq 0}$ ,  $F_{V_{stat}=0, Q\neq 0}$  et  $F_{V_{stat}\neq 0, Q=0}$  obtenues si la tension statique  $V_{stat}$  est appliquée à la pointe et/ou la charge est présente à la surface. De ce fait, la condition de régulation KPFM,  $F_\omega = 0$ , va permettre de déduire l'expression du potentiel de surface  $V_{dc}$  pour le mode FM-KPFM pour une amplitude d'oscillation  $A_{pp} \neq 0$ . Soit :

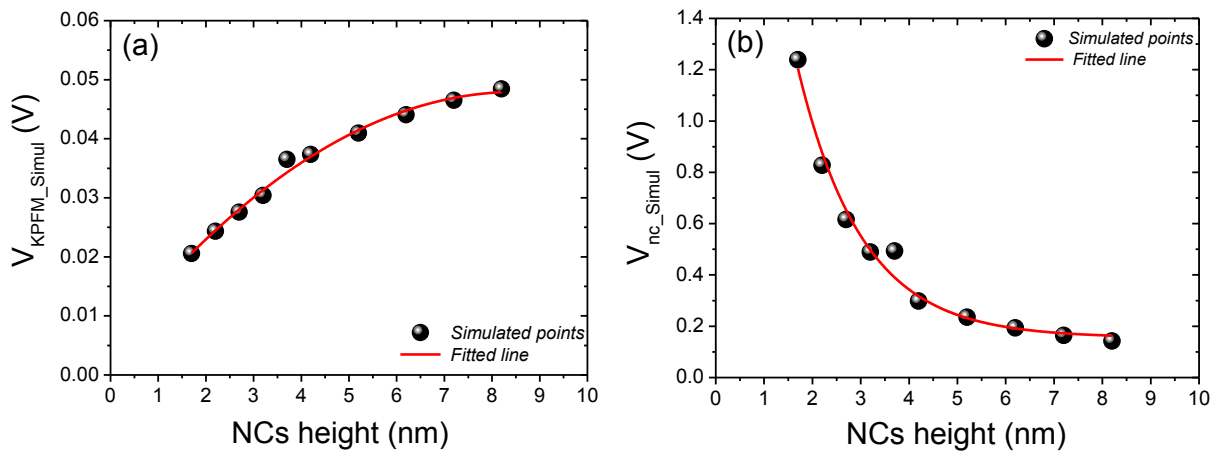
$$V_{dc|FM-KFM, A_{pp}\neq 0} = -V_{stat} \times \left[ \frac{\int F'_{V_{stat}\neq 0, Q\neq 0} dt - \int F'_{V_{stat}\neq 0, Q=0} dt}{- \int F'_{V_{stat}=0, Q\neq 0} dt} \right] / 2 \int F'_{V_{stat}\neq 0, Q=0} dt \quad (3.2)$$

où les  $F'_{V_{stat}, Q}$  sont des gradients de force électrostatiques calculés par une intégration des forces  $F'_{V_{stat}, Q}$  sur une période d'oscillation du levier pour  $A_{pp} \neq 0$  [54].



**Figure 3.25 :** Interface graphique de Comsol (extraite de la réf. [24]). La pointe AFM au-dessus du NC sphérique chargé sur un substrat à un rayon de courbure de 25 nm, de demi-angle au sommet 15°.

La **Figure 3.26** ci-dessous montre les résultats de simulation obtenus par ces calculs via COMSOL, pour un NC portant une charge élémentaire  $+e$  uniformément répartie sur le volume du NC ( $Q_{core} = +e$ ). Elle donne d'une part le potentiel électrostatique du NC, et d'autre part le signal KPFM calculé en fonction de la taille des NCx.



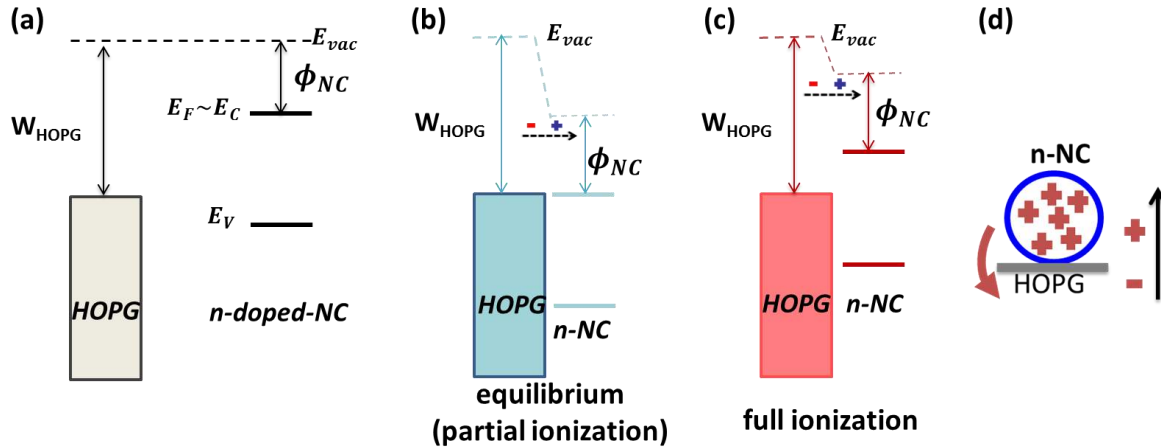
**Figure 3.26 :** (a) Simulations électrostatiques du signal KPFM, pour la charge  $Q_{core} = +e$ . Les calculs sont utilisés pour dériver la charge  $Q_{core}$  du NC et le potentiel électrostatique à partir des résultats expérimentaux et (b) du potentiel électrostatique du NC en fonction des tailles de NCx.

Ces graphes permettent donc de transformer les données KPFM expérimentales, afin de déterminer à la fois la charge  $Q_{core}$  portée par les NCx (par proportionnalité des signaux KPFM avec le signal KPFM simulé pour  $Q_{core} = +e$ ) et le potentiel électrostatique  $V_{nc}$  des NCx.

### 3.5.2. Mécanisme des transferts de charges des NCx dopés n

#### - Modèles de transfert de charges :

Nous montrons sur la **Figure 3.27** les schémas illustratifs des différentes situations du mécanisme de transfert de charges entre le NC et le substrat (HOPG).



**Figure 3.27 :** (a) diagramme d'énergie représentant le substrat HOPG et la structure de bande du NC. (b) diagramme à l'état d'équilibre entre le NC et le substrat, (c) diagramme d'énergie pour une ionisation totale indiquant le décalage du niveau de fermi du NC et (d) Schéma du transfert NC/substrat HOPG.

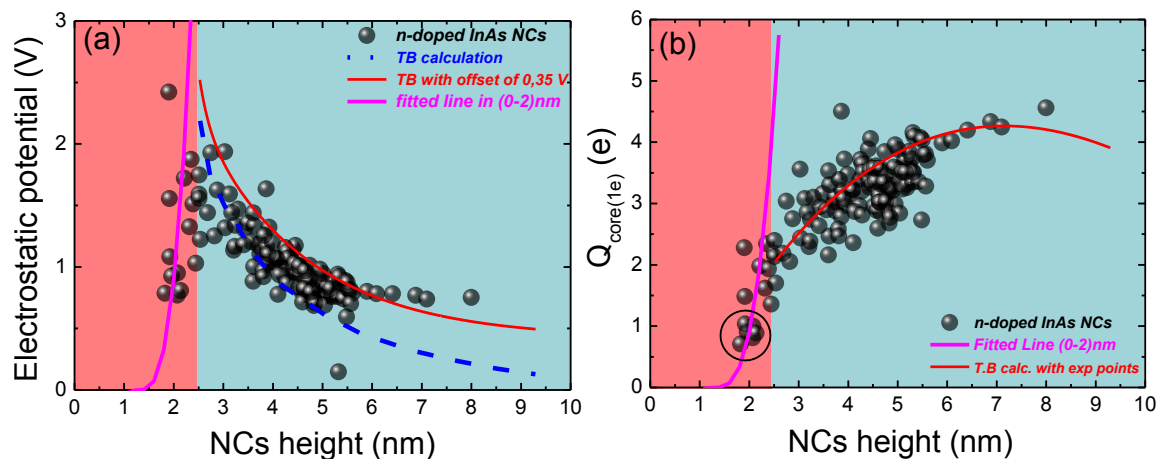
Les diagrammes représentent le substrat HOPG avec un travail de sortie de  $W_{HOPG} \sim 4.6 \text{ eV}$  [56,57] et les structures de bandes du NC avant et après ionisation. L'affinité du NC, notée  $\phi_{NC}$ , est définie comme la différence d'énergie entre le niveau du vide ( $E_{vac}$ ) et le premier niveau confiné de la bande de conduction. Pour le NC dopé dégénéré, le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction et est en réalité supérieure à celle-ci à cause du fort dopage du système, mais nous choisissons en première approximation de le représenter au même niveau que la bande de conduction du NC dopé ( $E_F \sim E_C$ ), **Figure 3.27 (a)**. Les électrons de la bande de conduction sont ainsi transférés du NC vers le substrat, permettant une ionisation des NCx, **Figure 3.27 (d)**, ce qui est cohérent avec le fait qu'on observe expérimentalement une charge positive en KPFM. Après le transfert de charge, un équilibre peut être atteint, dans lequel le potentiel électrostatique correspond à la différence entre le travail de sortie du HOPG ( $W_{HOPG}$ ) et l'affinité du NC ( $\phi_{NC}$ ). Le diagramme d'énergie correspondant est représenté sur la **Figure 3.27 (b)** (niveau de Fermi du NC et du HOPG sont alignés). Par ailleurs, cette figure illustre que pour être à l'équilibre le NC doit nécessairement contenir plus de dopants électriquement actifs que le nombre d'électrons nécessaires pour atteindre cet équilibre, d'où le régime d'ionisation partielle des NCx. Le potentiel électrostatique du NC ionisé dans ce scénario est de  $(W_{HOPG} - \phi_{NC})/e$ .

Le régime pour lequel les NCx ont une taille en dessous de l'ordre de 2nm, correspond à une ionisation totale des NCx et est représenté, **Figure 3.27 (c)**. Dans ce cas, les NCx ne contiennent pas

assez de dopants actifs pour assurer l'équilibre électrostatique. La bande de conduction du NC reste au-dessus de la position du niveau de Fermi du HOPG. Le potentiel électrostatique du nanocristal est donc inférieur à  $(W_{HOPG} - \phi_{NC})/e$  dans la limite d'ionisation totale (régime hors équilibre).

### - Potentiel électrostatique et charge de NCx dopés n

La **Figure 3.28** illustre les variations des potentiels électrostatiques et charge  $Q_{core}$  du NC obtenus en fonction de la taille des NCx.



**Figure 3.28 :** (a) Energie électrostatique du NC, (b) variation de la charge effective du NC en fonction de la taille, déduite des calculs COMSOL et des résultats expérimentaux.

La **Figure 3.28 (a)** représente le tracé du potentiel électrostatique des NCx ionisés. Nous pouvons remarquer deux régimes respectivement pour les petites tailles (tailles inférieures à  $\sim 2$  nm, coloriées en rouge), et pour des grandes tailles (supérieures à  $\sim 2$  nm, coloriées en vert). Dans le régime de grandes tailles, on observe une exaltation du potentiel électrostatique  $V_{NC}$  lorsque la hauteur des NCx diminue. Le potentiel électrostatique chute ensuite brutalement aux plus faibles hauteurs (régime de faibles tailles, en dessous de  $\sim 2$  nm). Cet effet correspond qualitativement aux modèles décrits ci-haut. Le modèle d'ionisation partielle correspond au régime de grandes tailles, où le potentiel électrostatique des NCx ionisés par être dominé par les effets de confinement quantique sur  $\phi_{NC}$  et se trouve alors exalté lorsque la taille des NCx diminue (cf diagrammes d'énergie de la **Figure 3.27 (b)**). Le régime hors équilibre d'ionisation totale correspond au plus petites tailles, où les NCx ne comportent cette fois pas assez de dopants pour pouvoir assurer une situation d'équilibre. On observe bien dans ce cas une chute du potentiel électrostatique par rapport aux plus gros NCx. La transition entre ces deux régimes nous permettra d'estimer le taux de dopage des NCx.

Dans la **Figure 3.28 (b)**, nous montrons l'évolution de la charge effective  $Q_{core}$  du NC, correspondant aux mêmes points de données que sur la **Figure 3.28 (a)**. Comme décrit plus haut, dans

le régime d'ionisation totale, la charge du NC  $Q_{core}$  correspond à la charge réelle du NC ionisé<sup>7</sup>. On peut constater que, dans ce régime, les charges les plus faibles (points encerclés) sont proches de  $Q_{core} = 1e$ , ce qui correspond à des NCx portant un dopant ionisé individuel, et dont on comprend bien qu'ils se trouvent en régime d'ionisation totale et hors d'équilibre, sans possibilité de satisfaire à l'équilibre électrostatique entre le NC dopé et le substrat. On notera également à ce stade qu'aucun paramètre ajustable n'a été utilisé dans les simulations COMSOL : seule une description de la forme de pointe a été introduite, sur la base des spécifications du fabriquant.

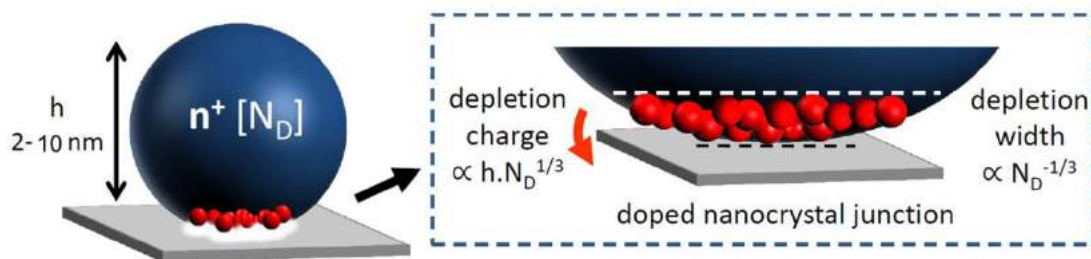
De manière plus quantitative, on peut comprendre les résultats de la **Figure 3.28** à la fois dans les régimes d'ionisation partielle et d'ionisation totale. Dans le premier cas (régime de fortes tailles), le potentiel électrostatique escompté pour les NCx est la quantité  $(W_{HOPG} - \phi_{NC})/e$ , qui est gouvernée par l'évolution de  $\phi_{NC}$  avec le confinement quantique des NCx. Cette évolution a été calculée en liaisons fortes par A. Tadjine et C. Delerue (groupe Physique, IEMN) pour des NCx non dopés, selon les calculs décrits dans la référence [26]. Les résultats correspondants sont représentés en tiretés bleus sur la **Figure 3.28 (a)**, en ajoutant aux diamètres des NCx une épaisseur de 7 Å correspondant l'épaisseur estimée des ligands. Le tracé suit la tendance des points expérimentaux. Un accord quantitatif est obtenu en ajoutant un décalage rigide de potentiel électrostatique de  $\sim +350$  mV aux calculs de  $(W_{HOPG} - \phi_{NC})/e$  (ligne continue rouge dans la **Figure 3.28 (a)**). Nous attribuons cet offset au régime de fort dopage des NCx, pour lequel le niveau de Fermi est tel que  $(E_F - E_c) > 0$ , ce qui sera cohérent avec les valeurs de dopage estimées ci-après. Dans le cas du régime de faible taille, l'ajustement (trait continu rose) correspond à la valeur du potentiel électrostatique simulée pour une charge  $+e$ , multipliée par le nombre de charges porté par un nanocristal dopé, égal à  $\pi/6 N_D (h-0.7 \text{ nm})^3$ , où  $h$  est la hauteur des nanocristaux et 0.7 nm l'épaisseur des ligands. L'ajustement de la valeur de  $N_D$  sur les données de la **Figure 3.28 (a)** donne :  $N_D \sim 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est inférieure de près d'un ordre de grandeur par rapport aux valeurs de dopage extraites de la **Table 3.2** pour les échantillons considérés (n-NC-1500), suggérant une activité électrique des dopants introduits de l'ordre de 10%.

### 3.6. Analyse dans un modèle de jonction NC/substrat

En ce qui concerne les NCx en régime d'ionisation partielle, une description de la jonction électrostatique (de largeur de déplétion  $W$  et charge de déplétion  $Q_{dep}$ ) peut être obtenue au-delà de la

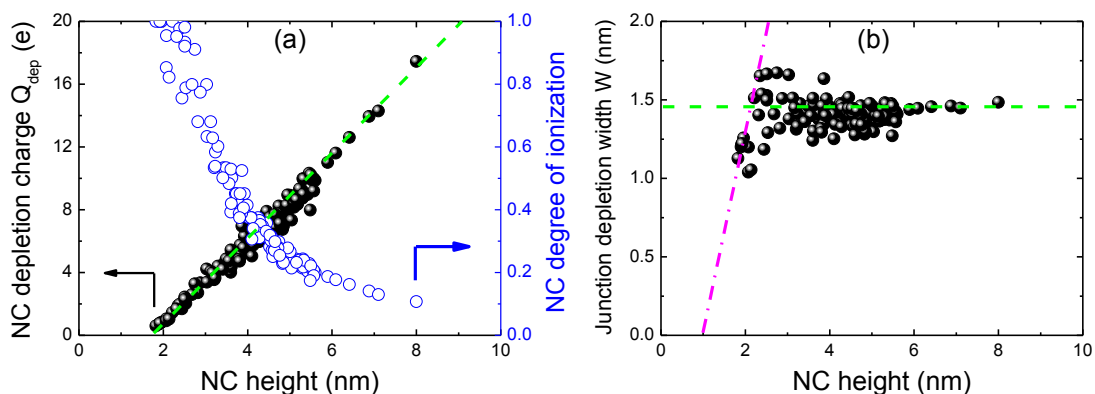
<sup>7</sup> Ceci est vrai en supposant la charge  $Q_{core}$  au centre du NC. Compte-tenu de l'écrantage lié au substrat de HOPG, une charge élémentaire individuelle apparaîtra en réalité dans cette analyse comme une charge  $Q_{core}$  dans la gamme 0-2e en fonction de son emplacement dans le NC : 0 si la charge est placée au niveau du substrat, 2e si la charge est placée au sommet du NC.

charge de cœur, et a déjà été développée dans le cas des NCx dopés de Si [57]. Ce modèle permet d'estimer la charge électrique réellement transférée entre les NCx et le substrat, et le taux d'ionisation des NCx en régime d'ionisation partielle. La **Figure 3.29** montre une illustration du modèle de jonction entre le NC et la surface du HOPG, où le transfert de charge s'effectue à l'interface entre le NC et le substrat. L'équivalence entre le modèle de charge répartie en volume (ou modèle de charge de cœur utilisé plus haut) se fait en considérant que les dipôles électrostatiques de surface associés aux deux modèles sont équivalents, ce qui correspond en réalité à dire qu'ils génèrent les mêmes signaux KPFM. En ce qui concerne les nanocristaux de silicium étudiés précédemment [57], il avait été montré par ailleurs que la largeur de la zone de déplétion  $W$  est indépendante de la taille des nanocristaux et proportionnelle à  $N_D^{-1/3}$ , et que la charge de déplétion  $Q_{dep}$  est proportionnelle à  $N_D^{+1/3}$  et à la hauteur des nanocristaux.



**Figure 3.29 :** Schéma du modèle de jonction du NC dopé pour comprendre les transferts de charge à l'interface avec le substrat.

L'analyse de la largeur de jonction  $W$  et de la charge de déplétion  $Q_{dep}$  à partir des données de Qcore est présentée dans la **Figure 3.30** ci-dessous.



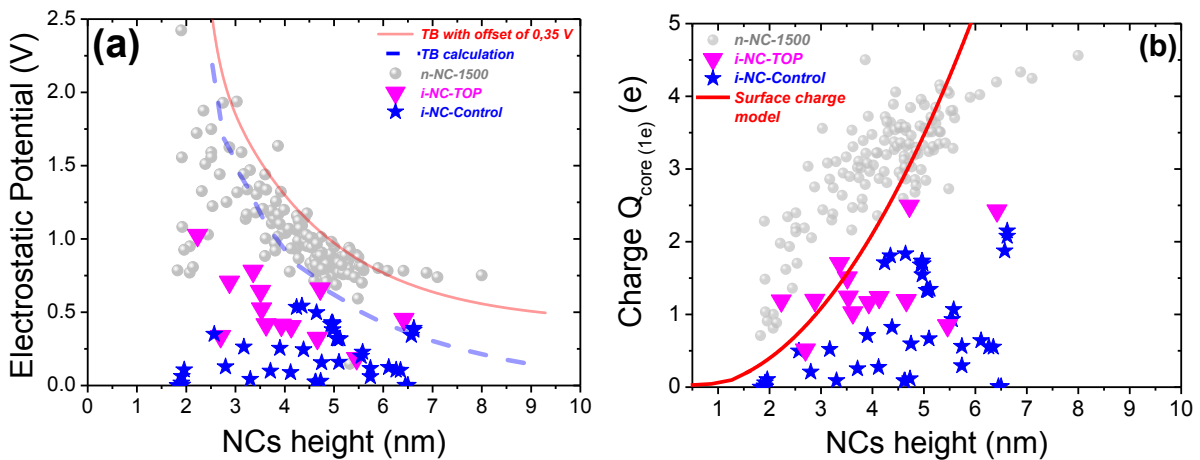
**Figure 3.30 :** (a) Courbe donnant la charge de déplétion du NC (symboles pleins) et du degré d'ionisation (symboles ouverts) du NC de l'échantillon n-NC-1500. Les traits en pointillés verts indique le caractère linéaire de la charge de déplétion  $Q_{dep}$  en fonction de la taille du NC. (b) Variation de la largeur de déplétion  $W$  en fonction de la taille des NCx. Les tirets verts horizontaux correspondent à un ajustement linéaire de la largeur de déplétion et constant à  $W$  à 1.45 nm et le trait en pointillés magenta correspond à la largeur limite de déplétion associée au régime d'ionisation totale des NCx ( $W=h$ ).



Ces résultats sont en accord qualitatif avec ceux obtenus sur les modèles de jonctions des NCx de Si dopés. La largeur de déplétion est presque constante et égal à 1.45 nm. La charge de déplétion du NC, elle, varie linéairement avec la hauteur du NC (également proportionnelle à la hauteur du NC dans le cas des NCx de Si [57], (tiretés magenta sur la **Figure 3.30 (b)**).

### 3.7. Potentiel électrostatique des NCx intrinsèques

L'analyse des NCx d'InAs non dopés révèle que ces NCx sur HOPG portent une charge positive, attribuée ici à des défauts chargés. Nous appliquons dans ce cas la même analyse que pour les NCx dopés, afin d'extraire le potentiel électrostatique et la charge  $Q_{core}$  portée par ces nanocristaux à partir des données expérimentales. La charge  $Q_{core}$  est toutefois ici directement représentative de l'état de charge réel des nanocristaux en supposant qu'elle provienne des défauts de surface ou de volume des NCx. Les résultats sont présentés dans la **Figure 3.31** ci-dessous, montrant les variations du potentiel électrostatique et de la charge  $Q_{core}$  des nanocristaux non dopés (échantillons i-NC-TOP et i-NC-Control) en fonction de la taille des NCx.



**Figure 3.31 :** (a) Energie électrostatique du NC en fonction de leur taille pour les mêmes données expérimentales; (b) Variation de la charge  $Q_{core}$  extrait des données expérimentales, les données pour les NCx dopés Cu apparaissent en gris clair. La ligne rouge correspond à un modèle de défauts surfaciques avec une densité surfacique de défauts égale à  $n_s \sim 5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ .

On constate que le potentiel électrostatique des nanocristaux non dopés est fortement fluctuant, ce que l'on attribue a priori à la présence d'un faible nombre de défauts, et une fluctuation de la position de ces défauts au sein ou en surface des NCx. Cette interprétation est confortée par le fait que le potentiel électrostatique (**Figure 3.31 (a)**) n'excède pas la limite de la bande de conduction des nanocristaux (tiretés bleus dans le même graphe), ce qui est cohérent avec un niveau de Fermi dans le

gap des nanocristaux. D'autre part, l'analyse de la charge électrostatique  $Q_{core}$  portée par les NCx montrée dans la **Figure 3.31 (b)** correspond à au plus quelques charges élémentaires, ce qui est cohérent avec la présence de quelques défauts seulement dans les NCx. Autrement dit, les charges des NCx non dopés n'excèdent jamais celles des dopés, ce qui signifie que le « dopage » via des états de surface est inférieur au dopage introduit intentionnellement. Une estimation de densité de surface peut être obtenue à partir de la **Figure 3.31 (b)** en utilisant une charge  $Q_{core} = \pi n_s (h - 0.7)^2$  et donne une valeur estimative dans les  $10^{12} cm^{-2}$ , (courbe en trait rouge).

### 3.8. Conclusion

Nous avons, à travers ce chapitre, étudié les propriétés électrostatiques des NCx semiconducteurs colloïdaux d'InAs de diamètres dans la gamme 2-8 nm par microscopie KPFM couplée au nc-AFM. Nous avons étudié le transfert de charges à l'interface entre les NCx et le substrat HOPG, et les modifications induites par le dopage de type n et p. Nous avons en particulier identifié pour les NCx dopés n un régime d'ionisation partielle des dopants correspondant à un régime d'équilibre thermodynamique des NCx sur le substrat ; et un régime d'ionisation totale des dopants hors équilibre, dans lequel les dopants électriquement actifs sont tous ionisés. Nous avons mesuré un taux de dopage des NCx d'InAs dopés Cu de l'ordre de  $N_D \sim 8 \times 10^{20} cm^{-3}$  et une densité de surface  $n_s \sim 5 \times 10^{12} cm^{-2}$ . Ces mesures sont en accord avec les résultats sur des nanocristaux de silicium dopés passivés hydrogène (taux de dopage dans la gamme  $10^{20} - 10^{21} cm^{-3}$  et des densités de surface dans la gamme  $n_s \sim 2 \times 10^{11} - 10^{14} cm^{-2}$ , pour des tailles en dessous de 10 nm. Ces travaux sur les NCx d'InAs dopés vont ainsi donc au-delà des travaux effectués sur les NCx de Si, où la transition entre régime d'équilibre et hors équilibre n'était pas résolue, et où l'étude n'était pas exclusivement réalisée en régime quantique. Les résultats obtenus sur les nanocristaux colloïdaux d'InAs confortent toutefois les modèles précédemment établis pour décrire les effets de jonctions entre nanocristaux et substrats, en régime de fort confinement quantique et coulombien.

### 3.7 Références bibliographiques :

- [1] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* **110**, 389–458 (2010).
- [2] A. Luque and S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. (John Wiley & Sons, Chichester), Chap. 9, 2<sup>nd</sup> Ed. (2010).
- [3] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature* **408**, pp 440-444, (200).
- [4] H. G. Grimmeiss et J. W. Allen. Light emitting diodes - How it started. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 871-880, (2006).
- [5] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, Ling Z. G. Harbers, et M. G. Grafod, Status and Future of high-power light-emitting diodes for solar-state lighting. *J. Disp. Technol.* **3**, 160-175 (2007).
- [6] A. P. Alivisatos. Semiconductors clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **271**, 933-937, (1996). Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, pp 13226-13239, (1996).
- [7] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. « Quantum Cascade Laser », *Science*, **264** (5158), pp 553-556, (1994).
- [8] R. F. Kazarinov and R. A. Suris. Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice. *Soviet Phys. Semic. Vol. 5, No. 4*, 797-800 (1971).
- [9] M. Bruchez Jr, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* **281**, 5385, pp 2013-2016, (1998).
- [10] S. Jin, Y. Hu, Z. Gu, L. Liu, and H.-C. Wu. Application of Quantum Dots in Biological Imaging. *J. of Nanomat.* **2011**, 834139, (2011).
- [11] M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, and H. Weller. Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots. *Pure Appl. Chem.*, **72**, pp. 295-307, (2000).
- [12] www.wikipedia.org
- [13] J. R. Meyer et al., Type II W, interband cascade and vertical-cavity surface-emitting mid-IR lasers. *IEE Proc.: Optoelectron.* **145**, 275 (1998).
- [14] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th Ed., New York: John Wiley, 1986, p. 185. C. Kittel. Physique de l'état solide. Bordas, Paris Dunod Université (1983).
- [15] S. Kan, T. Mokari, E. Rothenberg, and U. Banin. Synthesis and size-dependent properties of zinc-blende semiconductor quantum rods. *Nature Materials* **2**, 155-158, (2003).
- [16] L. Pavesi, and R. Turan. Silicon Nanocrystals : Fundamentals, Synthesis and Applications. Wiley-VCH. Technol. & Engin., (2010).
- [17] L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductors crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, **80**, 4403, (1984).
- [18] W. L. Wilson, P.F. Szajowski, and L. E. Brus. Quantum confinement in size-selected, surface-oxidized silicon. *Science*, **262**, 5137, pp 1242-1244, (1993).
- [19] C. D. M. Donega: Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. *Chem.Soc.Rev.* **40**, pp 1512-1546 (2011).
- [20] S. Baskoutas and A. F. Terzis. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. *J. Appl. Phys.* **99**, 013708 (2006).
- [21] S. Ossicini, E. Degoli, F. Lori, E. Luppi, R. Magri, G. Cantele, F. Trani, and D. Ninno. Simultaneously B- and P-doped silicon nanoclusters : formation energies and electronic properties. *App. Phys. Lett.*, **87**, 173120 (2005).
- [22] J. R. Chelikowsky, M. M. Alemany, T. L. Chan, and G. M. Dalpian. Computational studies of doped nanostructures. *Rep. Prog. Phys.* **74**, 046501 (2011).
- [23] Ł. Borowik, K. Kusiaku, D. Deresmes, D. Theron, H. Diesinger, T. Nguyen-Tran, P. Roca i Cabarrocas, and T. Mélin. Mapping charge transfers between quantum levels using noncontact atomic force microscopy. *Phys. Rev. B* **82**, 073302 (2010).
- [24] Łukasz Borowik. Study of electronic properties of nanostructures by ultrahigh vacuum atomic force microscopy. *Thèse de l'Université Lille1*, (2009).
- [25] J. Xu, J. Xu, P. Lu, D. Shan, W. Li, and K. Chen. Charge transfer of single laser crystallized intrinsic and phosphorus-doped Si-nanocrystals visualized by Kelvin probe force microscopy. *J. App. Phys. Lett.* **116**, 134309 (2014).

- [26] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures. *Phys. Rev. B* 62, 8, 5109, (2000). "Interpretation and theory of tunneling experiments on single nanostructures". *Phys. Rev. B* 65, 16, 165334, (2002).  
[http://www.iop.vast.ac.vn/theor/conferences/smp/4th/lec/Tight\\_Binding\\_YM%5B1%5D.Niquet.pdf](http://www.iop.vast.ac.vn/theor/conferences/smp/4th/lec/Tight_Binding_YM%5B1%5D.Niquet.pdf)
- [27] K. Sooklal, S. B. Cullum, S. M. Angel, and C. J. Murphy. Photophysical Properties of ZnS Nanoclusters with Spatially Localized Mn<sup>2+</sup>. *J. Phys. Chem.*, 100 (11), pp 4551–4555, (1996).
- [28] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, and C. R. Kagan. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *J. Res. & Dev.* 45, pp 47-58, (2001).
- [29] J. van Embden, A. S. R. Chesman, and J. J. Jasieniak. The heat-up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* 27(7), pp 2246-2285, (2015).
- [30] L. Li, M. Protière and P. Reiss. Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor. *Chem. Mater.*, 20 (8), pp 2621-2623, (2008).
- [31] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng and A. P. Alivisatos, Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots. *App. Phys. Lett.* 69, 1432, (1996).
- [32] U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich and A. P. Alivisatos. Exchange interaction in InAs nanocrystal quantum dots. *Superlattices and Microstructures.* 22, pp 559-568 (1997).
- [33] U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A.V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, W. Jaskolski, G. W. Bryant, A. L. Efros and M. Rosen. Size dependent electronic level structure of InAs nanocrystal quantum dots: Test of multiband effective mass theory. *J. Chem. Phys.* 109, pp 2306-2309 (1998).
- [34] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, and O. Millo. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots. *Nature*, 400, 542–544, (1999).
- [35] U. Banin, O. Millo. Tunneling and optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 465–492, (2003).
- [36] O. Millo, D. Katz, Y. W. Cao and Uri Banin. Scanning tunneling spectroscopy of InAs nanocrystal quantum dots. *Phys. Rev. B* 61, 16773, (2000).
- [37] D. Mocatta, G. Cohen, J. Schattner, O. Millo, E. Rabani and U. Banin. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. *Science*, Vol. 332, 6025, pp 77-81, (2011).  
<http://science.sciencemag.org/content/sci/suppl/2011/03/31/332.6025.77.DC1>
- [38] Y. Amit, H. Eshet, A. Faust, A. Patllola, E. Rabani, and U. Banin. Unravelling the Impurity Location and Binding in Heavily Doped Semiconductor Nanocrystals: The Case of Cu in InAs Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 117 (26), pp 13688-13696, (2013).  
<http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/jp4032749>
- [39] Y. Amit, A. Faust, O. Millo, E. Rabani, A. I. Frenkel and U. Banin. How to Dope a Semiconductor Nanocrystal. *ECS Transactions*, 58 (7), pp 127-133, (2013).
- [40] Y. Amit, Y. Li, A. I. Frenkel and U. Banin. From Impurity Doping to Metallic Growth in Diffusion Doping: Properties and Structure of Silver-Doped InAs Nanocrystals. *ACS Nano*. 9 (11), pp 10790-10800, (2015).
- [41] S. Kan, A. Aharoni, T. Mokari, and U. Banin. Shape control of III–V semiconductor nanocrystals: Synthesis and properties of InAs quantum rods. *Faraday Discuss.* 125, pp 23-38, (2004).
- [42] C. Yang, A. Faust, Y. Amit, I. Gdor, U. Banin, and S. Ruhman. Impurity Sub-Band in Heavily Cu-Doped InAs Nanocrystal Quantum Dots Detected by Ultrafast Transient Absorption. *J. Phys. Chem. A, articles ASAP (DOI: 10.1021/acs.jpca.5b10682 )* (2015).  
[http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.jpca.5b10682/suppl\\_file/jp5b10682\\_si\\_001.pdf](http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.jpca.5b10682/suppl_file/jp5b10682_si_001.pdf)
- [43] D. Yu, C. Wang, P. Guyot-Sionnes. n-Type Conducting CdSe Nanocrystal Solids. *Science*, 300, pp 1277-1280, (2003).
- [44] M. Soreni-Harari, N. Yaacobi-Gross, D. Steiner, A. Aharoni, U. Banin, O. Millo, and N. Tessler. Tuning Energetic Levels in Nanocrystal Quantum Dots through Surface Manipulations. *Nano. Lett.* 8, pp 678-684, (2008).
- [45] I. Vurgaftman, L. R. Ram-Mohan, and J. R. Meyer. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J. App. Phys.* 89, 11, (2001).
- [46] S. Lee, J. Kim, L. Jonsson, and J. W. Wilkins. Many-body levels of optically excited and multiply charged InAs nanocrystals modeled by semiempirical tight binding. *Phys. Rev. B* 66, 235307 (2002).
- [47] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan, and Y.-M. Niquet. Confinement effects and tunneling through quantum dots. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 361, 259–273, (2003).
- [48] A. J. Williamson and Alex Zunger. Pseudopotential study of electron-hole excitations in colloidal free-standing InAs quantum dots. *Phys. Rev. B* 61, 1978 (2000).
- [49] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B* 14, pp 556-582 (1976).
- [50] Alberto Franceschetti and Alex Zunger. Pseudopotential calculations of electron and hole addition spectra of InAs, InP, and Si quantum dots. *Phys. Rev. B* 62, pp 2614-2623, (2000).

- [51] E. Palacios-Lidon, C. R. Henry, and C. Barth. Kelvin Probe Force Microscopy in Surface Chemistry: Reactivity of Pd Nanoparticles on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *ACS Catal.* 4, pp 1838–1844, (2014).
- [52] D. Martinez-Martin, R. Longuinhos, J. G. Izquierdo, A. Marele, S. S. Alexandre, M. Jaafar, J. M. Gómez-Rodríguez, L. Bañares, J. M. Soler, and J. Gomez-Herrero. Atmospheric contaminants on graphitic surfaces. *Carbon* 61, pp 33-39, (2013).
- [53] W. N. Hansen, G. J. Hansen. Standard reference surface for work function measurements in air. *Surface science* 481, pp 172-184, (2001).
- [54] F.J. Giessibl. A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 78 (1): 123, (2001). “Advances in atomic force microscopy”. *Rev. Mod. Phys.*, 75: 949–983, (2003).
- [55] Y. Ebinstein, E. Nahun, and U. Banin. Tapping Mode Atomic Force Microscopy for Nanoparticle Sizing: Tip-Sample Interaction Effects. *Nano Letters* 2, pp 945-950, (2002).
- [56] F. Fusch, F. Bocquet, L. Nony, C. Loppacher, and B. Grevin. Correct height measurement by Kelvin probe force microscopy: Poly(3-dodecylthiophene) on highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B* 88, 205423 (2013).
- [57] Ł. Borowik, T. Nguyen-Tran, P. Roca i Cabarrocas, and T. Mélin. Doped semiconductor nanocrystal junctions. *J. Appl. Phys.* 114, 204305 (2013).
- [58] S. O Morgan, and W. A. Yager. Dielectric Properties of Organic Components Relation to Chemical Composition and Physical Structure. *Ind. Eng. Chem.*, 32(11), pp 1519-1528, (1940).
- [59] S. Otín, J. Fernández, J. Muñoz Embid, I. Velasco and C. Gutiérrez Losa. Thermodynamic and dielectric properties of binary polar + non-polar mixtures. I. Static dielectric constants and excess molar enthalpies of n-alkylamine + dodecane systems. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, 1179-1183, (1986).
- [60] Ł Borowik, K. Kusiaku, D. Théron, and T. Mélin. Calculating Kelvin force microscopy signals from static force fields. *Appl. Phys. Lett.* 96, 103119 (2010).



### Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse ont eu pour but de sonder les propriétés électroniques de nanostructures colloïdales, individuelles ou assemblées, par microscopie à force atomique.

Il s'est agi dans une première partie de mesurer les propriétés électromécaniques d'assemblées de nanoparticules d'or confinées à l'échelle micronique, par mesures de transport électronique en fonction de la force appliquée au cantilever AFM et en fonction de la température. Ces études montrent que le transport s'effectue par transport tunnel à travers les ligands, par opposition à un transport cohérent. La variation de la conductance des assemblées de particules a été analysée en régime linéaire ainsi qu'en régime Fowler-Nordheim. Ces données permettent de remonter à une mesure du module de Young effectif des ligands entourant les nanocristaux, dans un modèle de chaîne unidimensionnelle de nanoparticules, et en accord satisfaisant avec les modules de Young estimés par dynamique moléculaire.

Dans une seconde partie, nous avons mesuré les propriétés électrostatiques de nanocristaux colloïdaux individuels d'InAs dopés par microscopie à force atomique en mode non-contact couplée à la microscopie à sonde de Kelvin sous ultravide. Les expériences, effectuées à température ambiante et à sensibilité de charge unique, permettent de mesurer quantitativement le potentiel électrostatique et la charge d'ionisation des nanocristaux dopés, et de mesurer le taux de dopage  $N_D \sim 8.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  des nanocristaux, et d'estimer la densité surfacique de défauts des nanocristaux non dopés  $n_s \sim 5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

En annexe sont également présentées des mesures de photo-génération de porteurs effectuées au SPrAM sur des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs de type pérovskites ( $\text{CsPbBr}_3$ ) par technique de microscopie à sonde de Kelvin sous excitation optique.

Ces travaux ont des perspectives naturelles en termes de nanocaractérisation, pour des études fondamentales ou appliquées : affinement des techniques de mesures électromécaniques pour arriver à une exploitation quantitative des propriétés mécaniques de nanostructures individuelles ou assemblées ; application des caractérisations électrostatiques locales à l'étude de dopage de type p et à l'étude de dispositifs fonctionnels ; et d'une manière plus générale, couplage des techniques de mesures en champ proche à des techniques optiques, pour l'étude locale des propriétés physiques de nanodispositifs optoélectroniques.





# **Annexe A**

**Photo-transfert de charges de nanocristaux colloïdaux de types Pérovskite : CsPbBr<sub>3</sub>**

## **Annexe A : Photo-transfert de charge de nanocristaux colloïdaux de type pérovskites : CsPbBr<sub>3</sub>**

### **Sommaire :**

---

<b>A.1. Introduction.....</b>	<b>105</b>
<b>A.2. Synthèse chimique des pérovskites CsPbBr<sub>3</sub> .....</b>	<b>106</b>
<b>A.3. Caractérisation des NCx CsPbBr<sub>3</sub> sous Illumination .....</b>	<b>108</b>
A.3.1. Dispositif expérimental .....	108
A.3.2. Mesures KPFM sous illumination sur les NCx CsPbBr <sub>3</sub> .....	109
<b>A.4. Conclusion .....</b>	<b>112</b>
<b>A.5. Références Bibliographiques.....</b>	<b>113</b>

---

Nous avons présenté, à travers le chapitre 3, les mécanismes de transfert de charges entre un nanocristal d'InAs et le substrat HOPG sur lequel ils sont déposés. Dans cette annexe, nous effectuons des mesures de photo-activité de nanocristaux semi-conducteur colloïdaux de Bromide de Césium-Plomb (CsPbBr<sub>3</sub>), de forme cubique et de taille de l'ordre d'une dizaine de nm dans un environnement ultravide. Les expériences seront réalisées dans le noir puis sous illumination laser avec différentes longueurs d'onde (405 nm, 515 nm et 685 nm à puissance égale). Les images de photo-potential de surface seront interprétées afin de comprendre les mécanismes de photo-génération des porteurs à l'échelle du nanocristal.

## A.1. Introduction

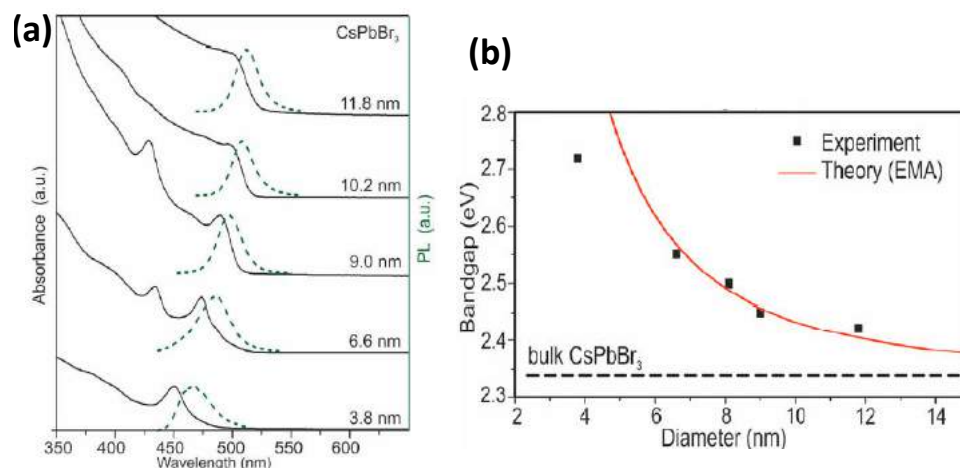
Depuis de nombreuses décennies, les matériaux semi-conducteurs à l'image du silicium (Si) ou de l'arséniure d'indium (InAs) ont constitué des matériaux clés dans des applications électroniques (transistors...) ou optoélectronique (photovoltaïque ou émissions de lumière...) [1]. Alternativement, depuis un certain temps, des semi-conducteurs de pérovskites<sup>1</sup> aux halogénures métalliques, ont attiré une curiosité particulière du fait de leurs excellentes propriétés photo-physiques [2 - 4]. Leur structure cristalline est généralement de forme AMX<sub>3</sub> où A et M sont des cations et X est un anion lié à chaque cation. Ils possèdent une symétrie cubique, mais peuvent présenter des structures orthorhombique, rhomboédrique et même plus rarement tétragonale suivant l'encombrement stérique de A [5 - 9]. Dans le cas des pérovskites aux halogénures de plomb, tel le bromide de césium plomb, CsPbBr<sub>3</sub>, M est l'atome de Pb et X est un halogène (Cl, Br, I ou une combinaison d'éléments) [6-8]. Ces pérovskites sont des composés inorganiques, mais peuvent exister sous forme hybride avec des cristaux de molécules formés, par exemple d'une partie organique et d'une partie inorganique (exemple, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> [10, 11]. Ces derniers font l'objet de nombreuses études pour des applications telles que le photovoltaïque et l'éclairage (les diodes électroluminescentes).

Les nanocristaux de bromide de césium plomb (CsPbBr<sub>3</sub>), sous leur forme colloïdale, présentent des propriétés remarquables (telles l'étroite largeur des raies d'absorption et d'émission, leur stabilité colloïdale, la courte durée de vie radiative, leur capacité à émettre la lumière avec une grande efficacité) [6, 7, 12] qui leur font des matériaux prometteurs, par exemple pour des dispositifs émetteur de lumière. La synthèse chimique en solution des NCx colloïdaux de CsPbBr<sub>3</sub> sera présentée dans le paragraphe A.2 ci-dessous. Elle est décrite par L. Protesescu et al, [6] et tire profit de la nature ionique des liaisons chimiques dans ces composés.

Les propriétés photo-physiques présentées en amont découlent du fait que la structure cristalline de ces NCx pérovskites forme des puits quantiques naturels dans lesquels des excitons sont diélectriquement confinés. Ces effets de taille quantique sont visibles sur les spectres d'absorption et d'émission des NCx CsPbBr<sub>3</sub> de taille entre 3.5-12 nm, **Figure A.1**, avec un décalage des pics excitoniques du bleu vers le rouge [6]. Ce confinement leur confère une énergie de liaison  $E_l$  importante de l'ordre de quelques dizaines de meV (l'énergie de liaison de NCx de CsPbBr<sub>3</sub> est estimée à 40 meV et le diamètre effectif de Bohr à 7nm). La **Figure A.1 (b)** montre les variations de l'énergie de confinement (Bande interdite)  $\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2m^* r^2$ , (r, rayon de la particule et  $m^*$ , la masse réduite de l'exciton) calculée, cas d'un puits de potentiel sphérique, en accord avec l'expérience. L'énergie de bande interdite est de **2.34 eV** pour le cristal massif CsPbBr<sub>3</sub>.

---

<sup>1</sup> Le terme « pérovskite » désigne à l'origine le titanate de calcium (CaTiO<sub>3</sub>) qui est un cristal ionique massif relativement rare. Il fut découvert en 1839 par l'allemand G. Rose et dédié au minéralogiste russe L. A. Perovski (1792-1856), d'où son nom.



**Figure A.1 :** (a) Effet de taille quantique dans les spectres d'absorption et d'émission de NCx CsPbBr<sub>3</sub> de taille 3.5-12 nm. (b) Dépendance en taille de l'énergie de la bande interdite obtenue par (approximation de la masse effective, EMA), en accord avec les données expérimentales [6].

	$E_g$ (eV)	$m_h^*$	$m_e^*$	$\epsilon^\infty$	$E_l$ (meV)	$a_0$ (nm)
<b>CsPbCl<sub>3</sub></b>	2,82	0,17	0,20	4,07	75	5
<b>CsPbBr<sub>3</sub></b>	<b>2,00</b>	<b>0,14</b>	<b>0,15</b>	<b>4,96</b>	<b>40</b>	<b>7</b>
<b>CsPbI<sub>3</sub></b>	1,44	0,13	0,11	6,32	20	12

**Tableau A.1 :** Propriétés calculées de trois halogénures ternaires (cubiques), avec un décalage de  $\sim 0.2$  eV de la bande interdite. Le diamètre de Bohr  $a_0$  est calculé par la théorie EMA ( $a_0 = 2\hbar^2\epsilon^\infty/m^*e^2$ ) et  $\epsilon^\infty$  représente la constante diélectrique effective, et  $E_l = 2\hbar^2/m^*a_0^2$ , l'énergie de liaison entre l'électron et le trou [6].

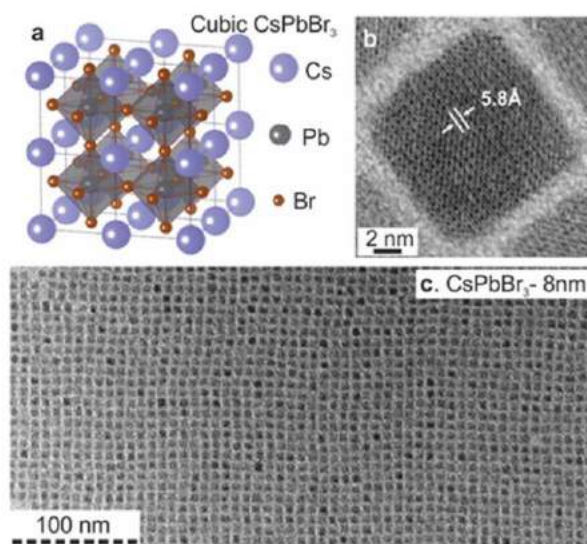
Par ailleurs, outre les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs pérovskites aux halogénures métalliques remarquablement vues [13-15], les propriétés de conduction électrique ont aussi été étudiées [16,17]. En revanche, le potentiel des halogénures métalliques semi-conducteurs sous forme de NCx colloïdaux reste assez inexploré. C'est sur ce point que nous nous focaliserons pour tenter d'effectuer des mesures de potentiel de surface sous illumination laser à l'image de récents travaux sur les semi-conducteurs à jonction unique ou multiple, et matériaux à interface organique pour le photovoltaïque [18, 19].

## A.2. Synthèse chimique des pérovskites CsPbBr<sub>3</sub>

Les NCx colloïdaux de CsPbBr<sub>3</sub> utilisés dans le cadre de ce travail ont été synthétisés par le groupe de P. Reiss, SPrAM-INAC, CEA-CNRS. La synthèse telle que décrite par L. Protesescu et al, [6] se réalise en plusieurs étapes. Nous en décrivons ici brièvement les différentes étapes. La première étape consiste en la préparation des ions oléates Cs<sup>+</sup> en mélangeant du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans de l'acide oléique

(AO) en plus de l'octadécène (ODE) ; puis la solution est séchée pendant 1h à 120°C et finalement chauffée sous azote à plus de 150°C pour faire réagir l'oxyde de césium avec l'acide oléique. Ensuite, dans une seconde étape, les NCx de CsPbBr<sub>3</sub> sont synthétisés en dissolvant rapidement la solution d'ions oléate et le PbBr<sub>2</sub> préalablement solubilisée en mélangeant l'oleylamine (OA) et l'acide oléique dans l'octadécène. Après nucléation et croissance des NCx, la solution est purifiée dans un bain d'eau et les agrégats de NCx sont séparés par centrifugation, après quoi, les particules sont dispersées dans du toluène formant ainsi, une solution colloïdale stable de NCx. Par ailleurs, la solution finale peut être purifiée à nouveau dans le souci d'avoir une solution pure de CsPbBr<sub>3</sub> bien meilleure. Mais cela peut, toutefois, entraîner l'agglomération et/ou la fusion de nanocristaux CsPbBr<sub>3</sub> en raison, notamment de la détérioration significative de la stabilité colloïdale [12]. Après synthèse, la structure cristalline, la taille et l'organisation des NCx sur surface peuvent être étudiées par microscopie MET [6], **Figure A.2**, mais aussi les spectres de PL et d'absorption optiques. Ainsi, dans notre cas, des NCx de forme cubique et de taille ~ 8-10 nm ont été synthétisés.

A l'image des semi-conducteurs d'InAs, les pérovskites de CsPbBr<sub>3</sub> peuvent se déposer par des méthodes très simples et peu coûteuses telles que l'évaporation de solvant, par CVD ou par spin-coating [20], sur des substrats très divers. Les NCx de CsPbBr<sub>3</sub> utilisés dans ce travail ont été déposés sur un substrat de HOPG selon la technique d'évaporation de solvant telle que nous l'avons utilisée et décrite dans le chapitre 3.

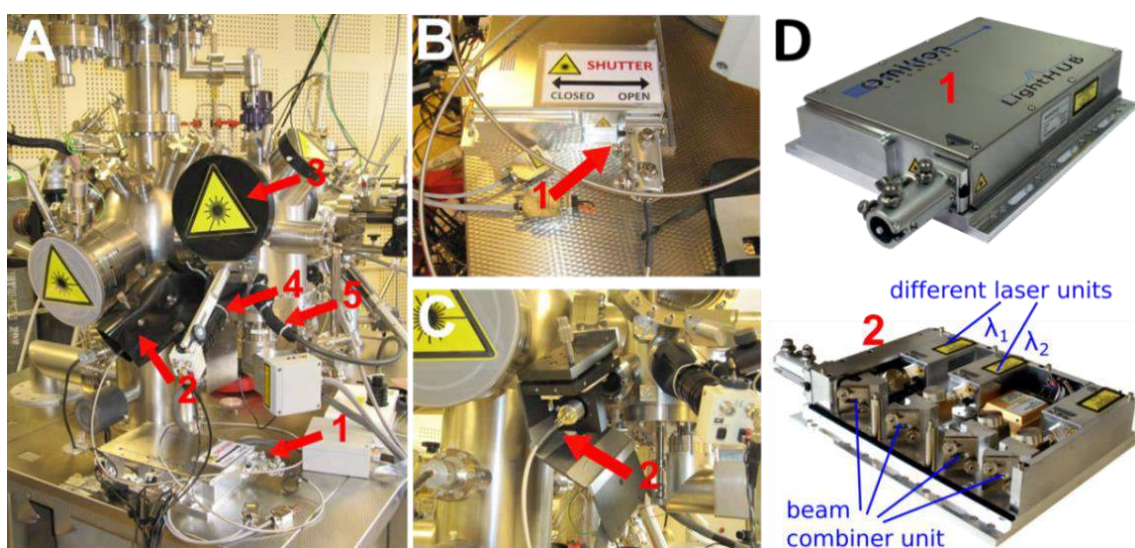


**Figure A.2 :** (a) : Structure cubique du CsPbBr<sub>3</sub>, (b) et (c) Cliche MET de NCx de CsPbBr<sub>3</sub> de ~8 nm montrant un réseau dense d'arrangement cristallin en forme cubique et un zoom sur un cristal.

### A.3. Caractérisation des NCx CsPbBr<sub>3</sub> sous Illumination

#### A.3.1. Dispositif expérimental

Les mesures KPFM sous illumination ont été effectuées au laboratoire INAC/SPrAM de Grenoble. Le dispositif expérimental de mesure, représenté sur la **Figure A.3** ci-dessous, est constitué d'une enceinte de microscopie AFM/STM-UHV d'Omicron, **Figure A.3-A**, à laquelle est couplé un module laser de classe 3B "LightHUB", **Figure A.3-D**. Ce module laser d'Omicron est utilisé de manière non permanente dans cette pièce pour illuminer les échantillons photovoltaïques situés dans l'enceinte ultravide de l'AFM, au travers d'un hublot. Il comprend trois sources lumineuses de longueur d'ondes 405 nm, 515 nm et 685 nm de puissances variables et maximales de 60 mW, 50 mW et 50 mW correspondantes respectivement aux trois sources lumineuses. Ce module laser est équipé d'un obturateur mécanique "shutter", **Figure A.3-B**, et les trois sources lumineuses sont collectées par la même fibre optique (FO) blindée en sortie de la boîte et directement connectée à l'étage de positionnement, **Figure A.3-C**.



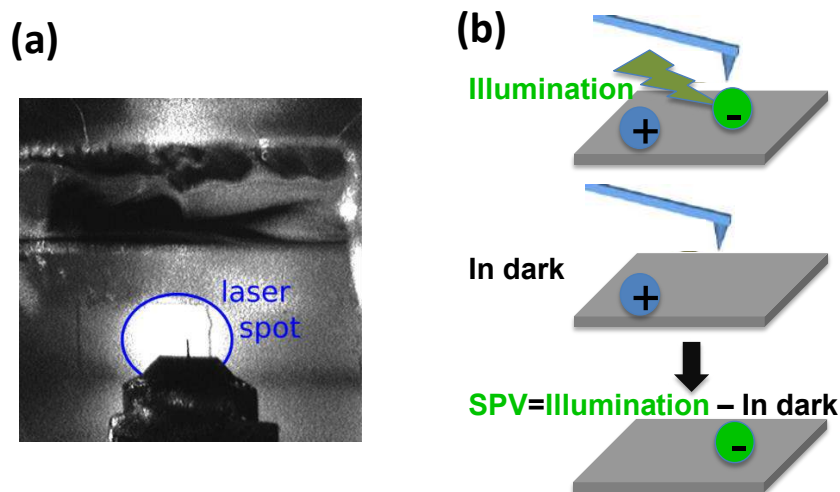
**Figure A.3** : **A** : VT-AFM/STM avec l'ensemble des protections optiques. **1**- départ de la fibre optique (FO) en sortie de module. **2**- arrivée de la fibre, étage de positionnement 3 axes / 2 angles. **3**- cache hublot. **4**- caméra CCD et protection. **5**- arrivée source lumière froide et protection. **B** : Détail montrant le départ de la fibre au niveau du module et l'obturateur mécanique (ici en position fermée). **C** : Détail montrant l'arrivée de la fibre au niveau de l'étage de positionnement, avant que celui-ci ne soit totalement capoté. **D** : **1**- module laser d'Omicron laser « LightHUB ». **2**- différentes longueurs d'ondes intégrées et les unités de combinaison de faisceaux.

A noter que ce dispositif global est équipé d'un système de protection qui répond aux normes imposées à l'utilisation des lasers, et qui, une fois en phase de fonctionnement normal, permet

d'assurer un confinement total du faisceau laser, rendant l'ensemble équivalent à un équipement de classe 1. Pour cela, les hublots de l'enceinte ultravide sont recouverts de tapes en plastique opaques, qui ne peuvent être retirées que par action volontaire (serrage par plusieurs vis téflon de fort diamètre). Des tissus noirs opaques sont mis autour du hublot par lequel passe le trajet optique du faisceau laser. La table X,Y,Z réceptacle de l'extrémité de la FO (servant à aligner le faisceau sur l'échantillon), est entièrement capotée. Des tissus noirs sont mis autour du hublot de la caméra CCD de visualisation de l'échantillon, et du hublot par lequel on illumine la chambre du microscope au moyen d'une source de lumière froide. Enfin, un dernier niveau de protection additionnel est mis en place (en mode de fonctionnement normal), sous la forme d'un ensemble d'écrans opaques en face des hublots.

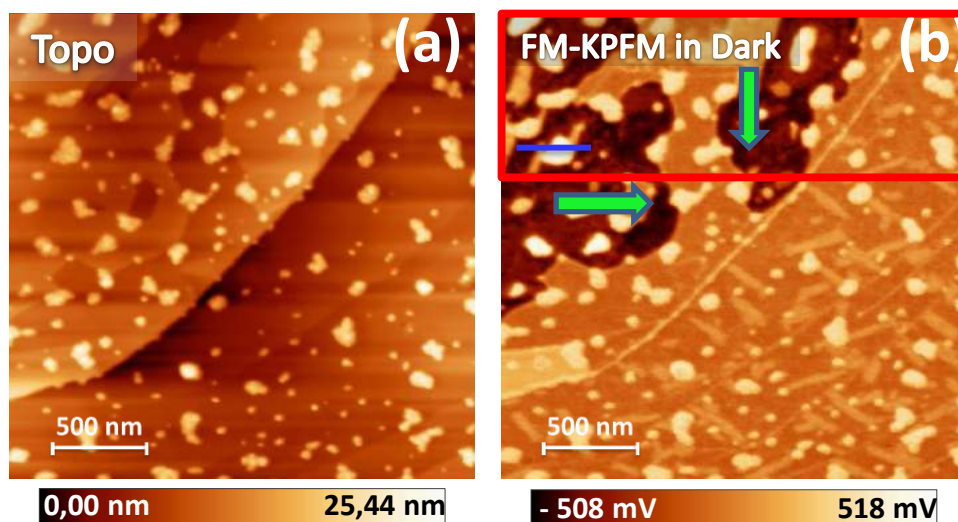
### A.3.2. Mesures KPFM sous illumination sur les NCx CsPbBr<sub>3</sub>

Après un dépôt de NCx sur surface HOPG, l'échantillon est rentré sous ultra vide dans le VT-Omicron décrit ci-haut pour des mesures de microscopie nc-AFM couplées aux mesures Kelvin. Deux types de cantilever ont été utilisés. Le cantilever de type « Silicon SuperSharp » AFM (fréquence de résonance autour de 79 KHz, et de raideur  $\sim 2.8\text{N/m}$ ) pour lequel la calibration a donné des amplitudes de vibration  $A_{vib} \approx 52.7\text{nm}$ , pour une intensité totale sur la photodiode de 1.72 V. Les types SSS-NCH Nanoworld (fréquence de résonance  $\sim 320\text{KHz}$ ,  $k \sim 42\text{N/m}$ ), eux calibrés à des amplitudes de vibration  $A_{vib} \approx 13.7\text{nm}$ , pour  $I_T = 1.78\text{V}$ . Ces cantilevers ont été préalablement soumis à un bombardement à l'argon sous vide pour enlever la couche d'oxyde et les possibles contaminations que la pointe peut subir. Nous avons utilisé le mode de modulation de fréquence, FM-KPFM pour les mesures KPFM par application d'un potentiel  $V_{dc}$  à la pointe qui compense le CPD (voir chapitre 1). Les mesures sont effectuées, dans un premier temps dans le noir, puis sous une illumination laser de la surface de l'échantillon, **Figure A.4 (a)**. L'image de photo-potentiel correspondante est obtenue par soustraction des images de potentiel de surface (CPD) sous illumination à celle dans le noir telle que nous montre la **Figure A.4 (b)**.  $SPV = CPD_{Light} - CPD_{Dark}$ .



**Figure A.4 :** (a) Photographie de la surface de l'échantillon à imager et de la pointe AFM, éclairée par un spot laser. (b) Schéma du mécanisme d'obtention de l'image de photo-potential après une illumination de la surface de l'échantillon par un faisceau laser.

Une première imagerie nc-AFM et FM-KPFM, représentée dans la **Figure A.7** ci-dessous nous montre la présence d'excès de ligands (acide oléique) sur la surface. Nous obtenons des signaux brillants en KPFM montrant que les cristaux de CsPbBr<sub>3</sub> sont positivement chargés. Mais les images indiquent également que ces NCx s'agglomèrent en grand nombre. D'où la nécessité soit d'aller sur une autre zone de la surface ou de faire une re-dilution au toluène.

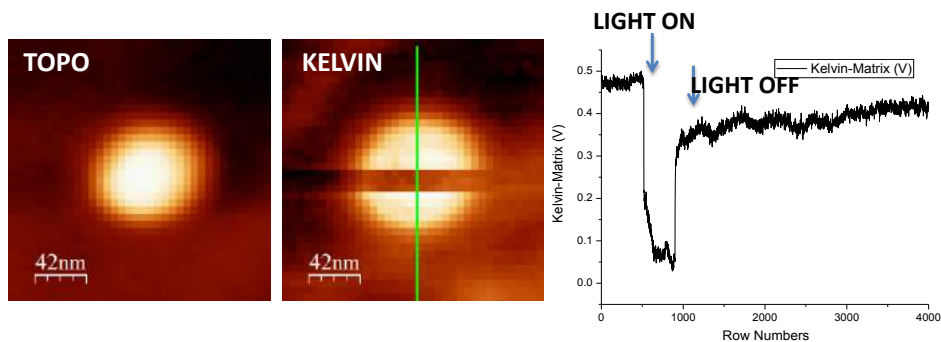


**Figure A.5 :** Images  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$  ( $A_{\text{vib}} = 13.7 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -20 \text{ Hz}$ ,  $f_{\text{res}} = 320 \text{ KHz}$ ) (a) de topographie, (b) FM-KPFM dans le noir.

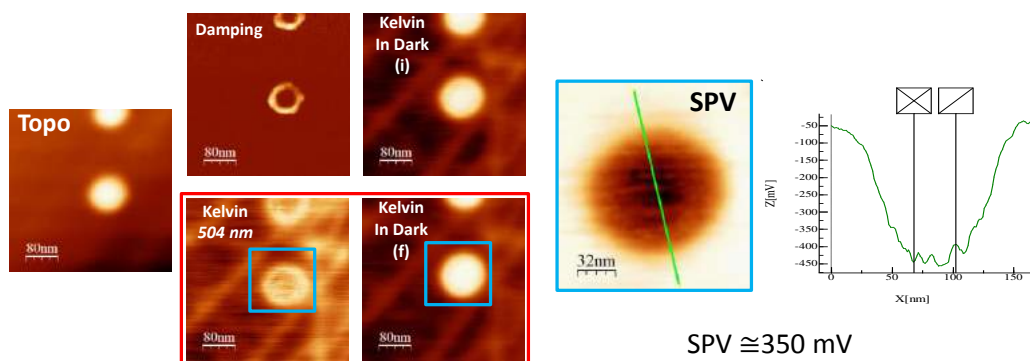
Dans la **Figure A.6** ci-dessous, un zoom a été fait et nous montrons les images de topographie, de damping et de CPD (initialement dans le noir puis à 405 nm, puis finalement on revient au noir). Sous



éclaircissement, les NCx apparaissent bien sombres. Ils sont alors négativement chargés, confirmant ainsi les effets de photo-activité observés précédemment. Nous avons un changement significatif des images CPD dans le bleu (405 nm) par rapport au noir avec un photopotential de surface de l'ordre d'une centaine de mV, **Figure A.7**.

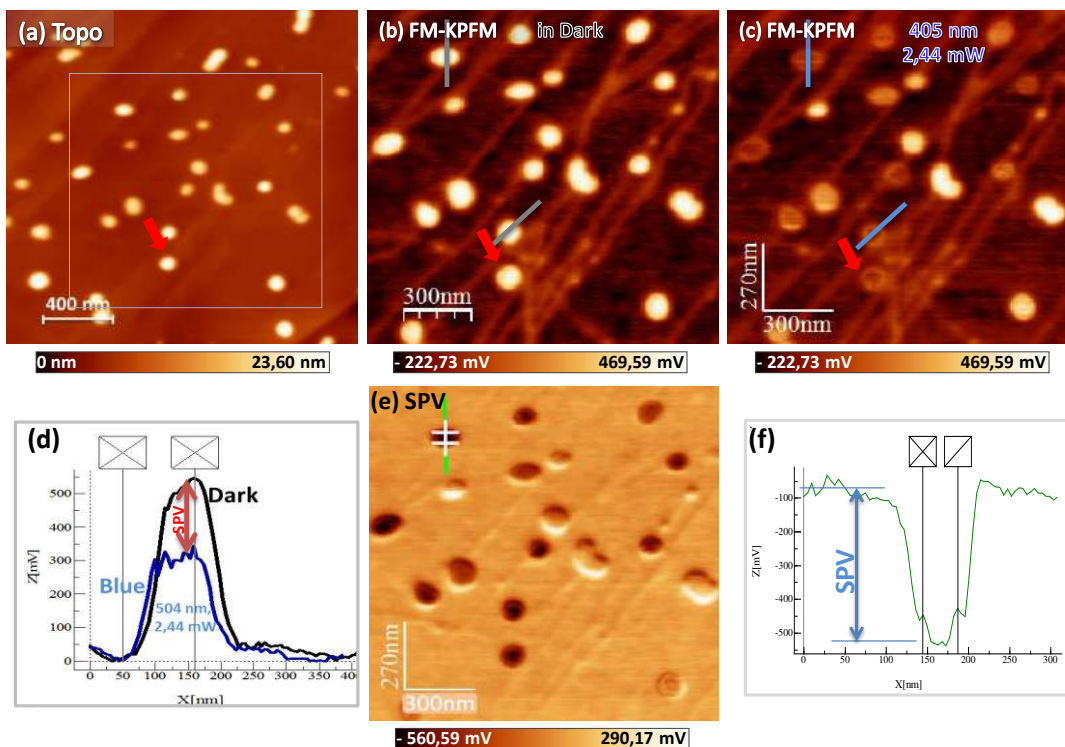


**Figure A.6 :** Images zoomée et caractéristique en on et off du laser au-dessus d'un NC



**Figure A.7 :** Images zoomée de la figure précédente 400 x 400 nm<sup>2</sup>, topographie, damping et FM-KPFM dans le noir, puis à 405 nm, puis retour dans le noir, et image SPV correspondante du NC encadré avec le profil SPV.

Après re-dilution de la solution, nous obtenons cette fois un dépôt assez homogène avec quelques NCx individuels, comme on peut le voir sur la **Figure A.8** ci-dessous. Sur les images de cette **Figure A.8**, nous avons des effets de photo-activité des nanocristaux colloïdaux de CsPbBr<sub>3</sub> très clairs. Sous éclaircissement, les nanocristaux se chargent ainsi négativement (NCx sombres en KPFM à 405 nm, **Figure A.8 (c)**). Ces données propres démontrent sans ambiguïté que pour ces NCx semi-conducteurs, les excitons sont dissociés. Ces effets peuvent s'expliquer par les courbures de bandes à l'interface entre le NC et la surface du HOPG [18]. Par ailleurs, l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface entre le NC et le substrat HOPG peut nous permettre de comprendre le contraste KPFM obtenu dans le noir, puisque à travers cela nous pouvons interpréter les mécanismes de transfert de charge ou de dipôle à l'interface entre le NC et le HOPG.



**Figure A.8 :** Images  $1,6 \times 1,6 \text{ nm}^2$ , ( $A_{vib} = 52.7 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -14.7 \text{ Hz}$ ) de (a) topographie, (b) FM-KPFM dans le noir, (c) FM-KPFM sous illumination dans le bleu 405 nm. (d) profils de potentiel sur un NC montrant la différence du niveau de potentiel mesurée (chute du niveau de potentiel à 405 nm par rapport au noir) (e) image de photo-potentiel de surface correspondante, (f) Profil d'un NC de l'image SPV le chargement négatif.

#### A.4. Conclusion

Nous avons à travers caractérisé par nc-AFM couplée aux mesures KPFM sous vide, des NCx colloïdaux semi-conducteurs de CsPbBr<sub>3</sub> déposés sur substrat HOPG. Nous avons présenté le dispositif expérimental sur lequel ces mesures ont été effectuées puis montré les résultats de mesures KPFM obtenus dans un premier temps dans le noir puis sous une illumination laser à 405 nm. Les signaux KPFM obtenus dans le noir ont montré que les NCx sont négativement chargés contrairement aux signaux obtenus sous une illumination laser. Ces effets sont interprétés comme un transfert de charges électroniques entre le NC et le substrat HOPG. Cette interprétation reste à valider à l'aide de simulations Comsol des signaux KPFM.

## A.5. Références Bibliographiques

- [1] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* **110**, 389–458 (2010).
- [2] C. K. Moller. Crystal Structure and Photoconductivity of Cesium Plumbohalides. *Nature* **182**, 1436, (1958).
- [3] G. Murtaza and I. Ahmad. First Principle Study of the Structural and Optoelectronic Properties of Cubic Perovskite CsPbM<sub>3</sub> (M=Cl, Br, I). *Phys. B* **406**, pp 3222-3229, (2011).
- [4] R. E. Beal, D. J. Slotcavage, T. Leijtens, A. R. Bowring, R. A. Belisle, W. H. Nguyen, G. F. Burkhard, E. T. Hoke, and M. D. McGehee. Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, pp 746-751, (2016).
- [5] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, T. C. Chasapis, A. C. Wibowo, D. Y. Chung, A. J. Freeman, B. W. Wessels, and M. G. Kanatzidis. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr<sub>3</sub>: A New Material for High-Energy Radiation Detection. *Cryst. Growth Des.* **13** (7), pp 2722-2727, (2013).
- [6] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **15**, 3692, (2015).
- [7] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, M. J. Grotevent, M. V. Kovalenko. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, I). *Nano Lett.* **15**, pp5635–5640, (2015).
- [8] Soranyel Gonzalez-Carrero, Raquel E. Galian, and Julia Pérez-Prieto. Organic-inorganic and all-inorganic lead halide nanoparticles [Invited]. *Optical Society of America*, **24**, 2, pp. A285-A301, (2016).
- [9] R. A. Jishi, O. B. Ta, and A. A. Sharif. Modeling of Lead Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C* **118**, pp 28344-28349, (2014).
- [10] Y. H. Chang, C. H. Park, and K. Matsuishi. First-Principles Study of the Structural and Electronic Properties of the Lead-Halide-Based Inorganico-Organic Perovskites (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbX<sub>3</sub> and CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I). *J. Korean Phys. Soc.* **44**, pp 889-893, (2004).
- [11] T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. K.Schreyer, F.Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel and T. J. White. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitized solar cell applications. *J. Mater.Chem. A* **1**, 5628-5641 (2013).
- [12] Y. Kim, E. Yassitepe, O. Voznyy, R. Comin, G. Walters, X. Gong, P. Kanjanaboos, A. F. Nogueira, and E. H. Sargent. Efficient Luminescence from Perovskite Quantum Dot Solids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (45), pp 25007–25013, (2015).
- [13] K. Heidrich, H. Künzel and J. Treusch. Optical properties and electronic structure of CsPbCl<sub>3</sub> and CsPbBr<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, Vol. **25**, pp. 887-889, (1978).
- [14] M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes. How Important Is the Organic Part of the Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr<sub>3</sub> Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2452, (2015).
- [15] Q. A. Akkerman, V. D’Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, and L. Manna. Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10276–10281, (2015).
- [16] R. L. Narayan, M. V. S. Sarma, S. V. Suryanarayana. Ionic conductivity of CsPbCl<sub>3</sub> and CsPbBr<sub>3</sub>. *J. of Mat. Sc. Lett.* **6**, pp 93-94, (1987).
- [17] S. J. Clark, J. D. Donaldson and J. A. Harvey. Evidence for the direct population of solid-state bands by non-bonding electron pairs in compounds of the type CsM<sup>II</sup>X<sub>3</sub> (M<sup>II</sup>= Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, I). *J. Mater. Chem.* **5**, pp 1813-1818, (1995).
- [18] F. Steicher, S. Sadewasser, and M. Ch. Lux-Steiner. Surface photovoltage spectroscopy in a Kelvin probe force microscope under ultrahigh vacuum. *Rev. of Scient. Inst.* **80**, 013907, (2009).
- [19] F. Fuchs, F. Caffy, R. Demadrille, T. Mélin, and B. Grevin. High-Resolution Kelvin Probe Force Microscopy Imaging of Interface Dipoles and Photogenerated Charges in Organic Donor–Acceptor Photovoltaic Blends. *ACS Nano*, **10**, pp 739–746, (2016).
- [20] Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ishigure: Preparation and characterization of natural lower dimensional layered perovskite-type compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, **61**:837–845, (2000).



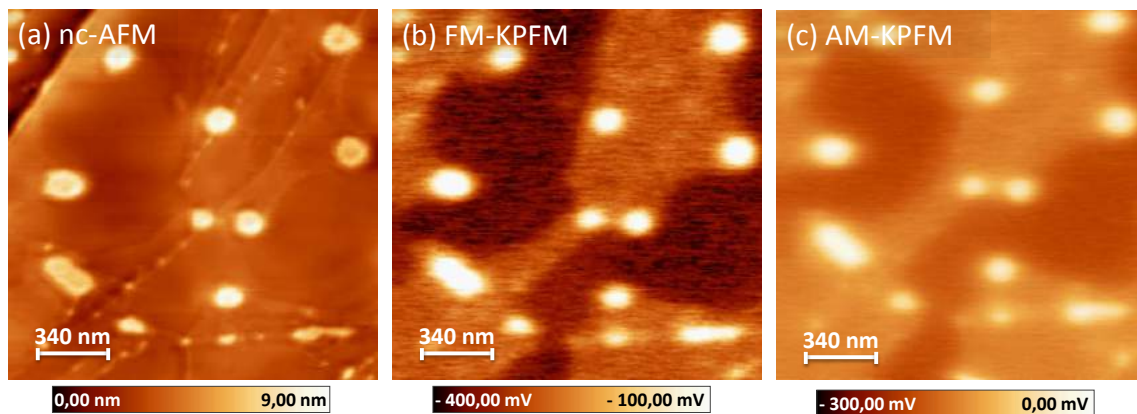
# **Annexe B**

**Mesures complémentaires sur nanocristaux  
dopés d'InAs**

## B. Mesures complémentaires KPFM sur nanocristaux colloïdaux d'InAs

### B.1. Echantillon de NCx dopés de type n : n-NC-500

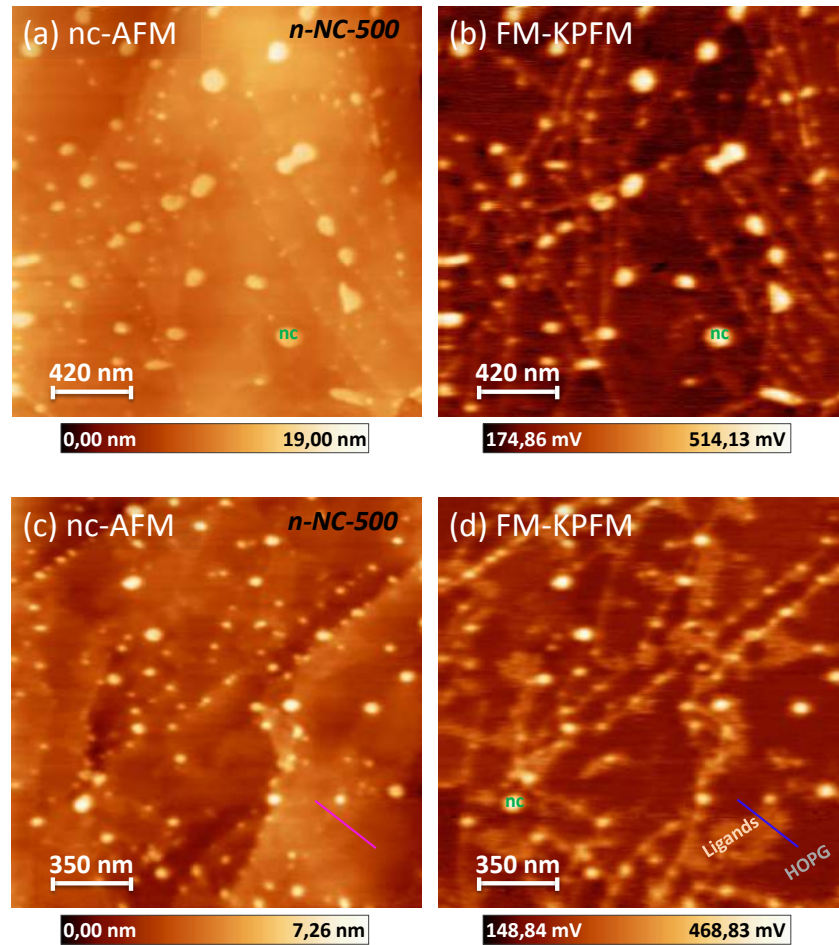
A l'image des échantillons de NCx dopés avec 1500 dopants par NC (n-NC-1500), nous avons effectué des mesures KPFM sur l'échantillon de NCx dopés Cu avec 500 dopants/NC en solution (n-NC-500). Cet échantillon a été étudié dans les deux modes d'imagerie AM- et FM-KPFM. Le cantilever utilisé est de type EFM (SCM-PT, Nanosensors,  $f_r \sim 62\text{KHz}$ ). Le dépôt révèle beaucoup de NCx agglomérés (ici avec recuit) sur la surface du HOPG avec un excès de ligands organiques.



**Figure B.1 :** Images  $1,7 \times 1,7 \mu\text{m}^2$ ,  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -5\text{Hz}$ . (a) Topographie en nc-AFM; (b) image FM-KPFM ( $f_{mod} = 300 \text{ Hz}$ ,  $V_{ac} = 200 \text{ mV}$ ); (c) image AM-KPFM avec  $V_{dc} = 2\text{V}$ ,  $V_{ac} = 0,2\text{V}$ .

Sur une échelle plus grande, nous montrons sur la **Figure B.2 (a) et (b)** des images nc-AFM et FM-KPFM de l'échantillon précédent. Nous observons une distribution des NCx sur la surface du HOPG avec des agglomérats en grand nombre.

Une autre dilution de la solution de NCx est présentée **Figures B.2 (c) et (d)** dans lesquelles nous notons également une distribution des NCx mais avec beaucoup de ligands sur la surface. Un exemple de profil pris sur une partie de l'image indique qualitativement la hauteur des ligands ainsi déposés et leur potentiel de surface correspondant. Toutefois, des cristaux individuels apparaissent en grand nombre avec des NCx agglomérés. Pour cet échantillon, une analyse complète des signaux KPFM en fonction de la taille des NCx n'a pas été achevée, puisque l'échantillon n-NC-1500 avait l'air beaucoup mieux résolu en termes de topographie nc-AFM.

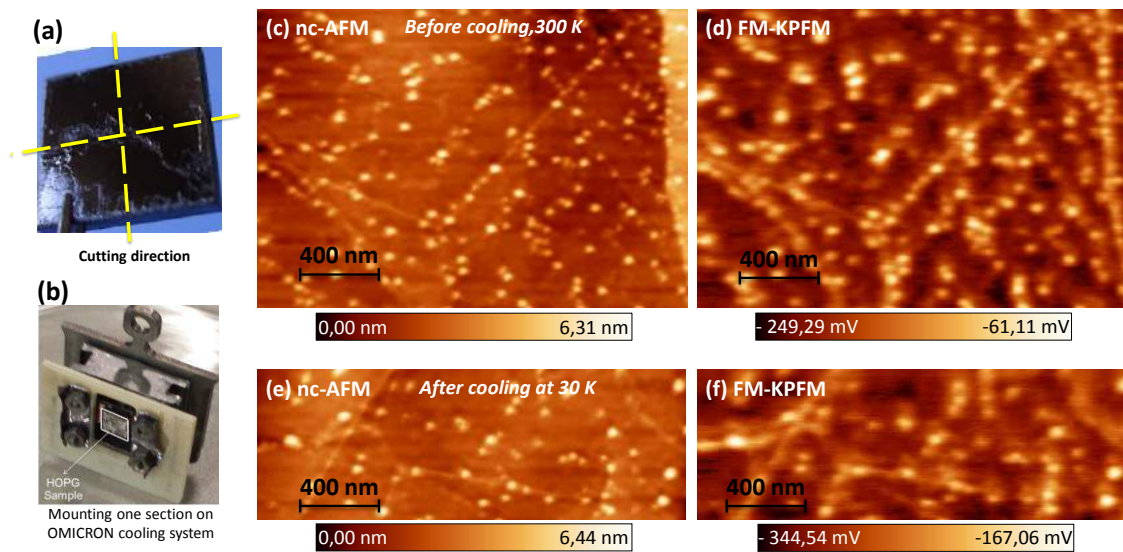


**Figure B.2 :** (a) et (b) Images  $2,1 \times 2,1 \mu\text{m}^2$ ,  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -5 \text{ Hz}$ , respectivement de topographie en nc-AFM; et FM-KPFM ( $f_{mod} = 300 \text{ Hz}$ ,  $V_{ac} = 200 \text{ mV}$ ); (c) et (d) Images  $1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$ ,  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -9 \text{ Hz}$ , respectivement de topographie en nc-AFM; et FM-KPFM ( $f_{mod} = 300 \text{ Hz}$ ,  $V_{ac} = 200 \text{ mV}$ ). Les profils donnent une hauteur de couche de ligands sur surface et son niveau de potentiel de surface respectivement à  $5.6 \text{ \AA}$  et  $60 \text{ mV}$ .

## B.2. Echantillon n-NC-1500 : Mesures à basse température

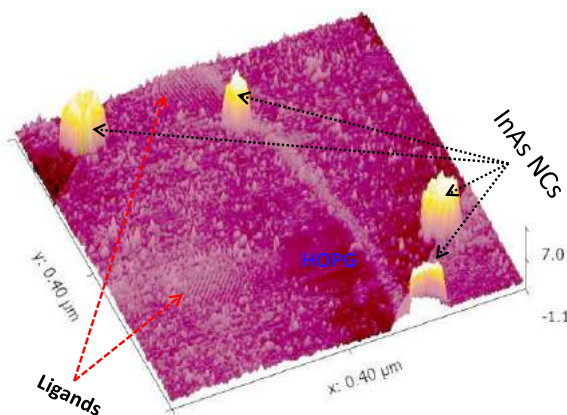
Nous avons mené des mesures sous vide à basse température sur l'échantillon n-NC-1500. D'abord sous VT-AFM, l'échantillon est refroidi dans ce cas à l'hélium jusqu'à une température estimative de 30 K, en utilisant le système de porte échantillon d'Omicron, illustré **Figure B.3 (b)**. Notre substrat HOPG a subi une découpe en quatre parties, **Figure B.3 (a)** pour pouvoir être replacé sur le support ainsi adapté. Subséquemment, un nouveau dépôt de NCx d'InAs dopés est effectué sur la surface bien propre après un clivage et l'ensemble (échantillon +support omicron) est ainsi transporté dans le VT pour les mesures. Les mesures nc-AFM et FM-KPFM effectuées avant et après le refroidissement sont illustrées et montrent que l'on n'a pas de décalage systématique des signaux KPFM, après avoir refroidi le système. Toutefois, au cours de l'imagerie et au-delà de cette zone de

scan, nous avons remarqué que la pointe est devenue instable au cours du temps et ne permet pas de visualiser toute l'imagerie correspondante en (c) et (d).



**Figure B.3 :** (a) et (b) Images  $2,1 \times 2,1 \mu\text{m}^2$ ,  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -5 \text{ Hz}$ , respectivement de topographie en nc-AFM; et FM-KPFM ( $f_{mod} = 300 \text{ Hz}$ ,  $V_{ac} = 200 \text{ mV}$ ); (c) et (d) Images  $1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$ ,  $A_{pp} = 20 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -9 \text{ Hz}$ , respectivement de topographie en nc-AFM; et FM-KPFM ( $f_{mod} = 300 \text{ Hz}$ ,  $V_{ac} = 200 \text{ mV}$ ). (e) Profils de hauteur de couche de ligands sur surface et son niveau de potentiel de surface.

La **Figure B.4** montre une image nc-AFM obtenue avec une sonde rigide (Kolibri sensor) sur l'échantillon de NCx *n*-Cu-1500 déposées sur HOPG. Ces mesures ont été effectuées sur un microscope Joule/Thomson-AFM/STM de la société SPECS, à une température de 77 K. Le procédé de dépôt est similaire à celui effectué pour les mesures dans le VT-AFM (drop-casting) et un recuit in-situ ( $<1 \text{ min}$ ,  $<100^\circ \text{ C}$ ) a été effectué avant les mesures nc-AFM.



**Figure B.4 :** Images 3D  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ , obtenue sur NCx d'InAs avec une pointe colibri sensors, sous JT/AFM/STM à 77K, ( $A_{pp} = 400 \text{ pm}$ ,  $\Delta f = 1 \text{ Hz}$ ).



# **Annexe C**

**Modélisation par dynamique moléculaire**

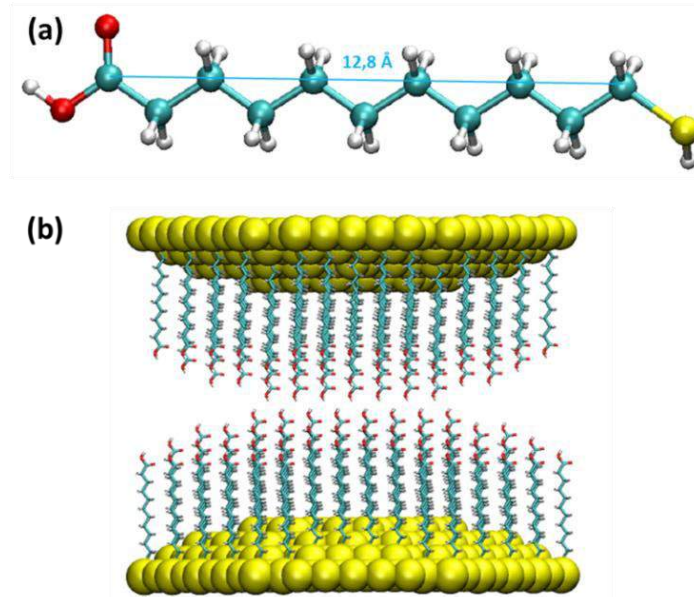
## C. Modélisation dynamique sur les systèmes MUDA

Nous décrivons ici des résultats des simulations effectuées par Guillaume Copie (post-doctorant de l'équipe SDYNA travaillant avec Christophe Krzeminski et Fabrizio Cleri, IEMN) sur le système de molécules MUDA présenté et étudié dans le deuxième chapitre de ce manuscrit. Ces simulations microscopiques par dynamique moléculaire donnent dans un premier temps la structure de la molécule MUDA autour des nanoparticules d'or, puis permettent d'établir leur comportement sous une compression mécanique et d'en déduire un module de Young effectif pour ces molécules.

Les simulations par dynamique moléculaire (MD) sur ces systèmes ont été effectuées avec le code DLPOLY4, en utilisant le champ de force MM3 pour la description des molécules [1, 2]. Une modélisation atomistique de la réponse mécanique de NPs d'or entourées de molécules MUDA a été menée. Les atomes d'or de la surface de NP ont été continuellement maintenus gelés pendant la simulation, en considérant que les très petites vibrations des atomes de Au par rapport au mouvement moléculaire à une température inférieure à 300K devraient avoir un effet très mineur sur la réponse mécanique du système.

### C.1. Structure des molécules sur NPs

La **Figure C.1** ci-dessous montre la structure de la molécule MUDA et son arrangement autour des atomes d'or. Ici, en mettant vis-à-vis deux nanoparticules d'or plus ligands, sans établir un contact entre eux, on peut regarder la relaxation des chaînes MUDA par rapport à leurs degrés de liberté internes. La taille de la jonction est nominale de 2x2 nm.

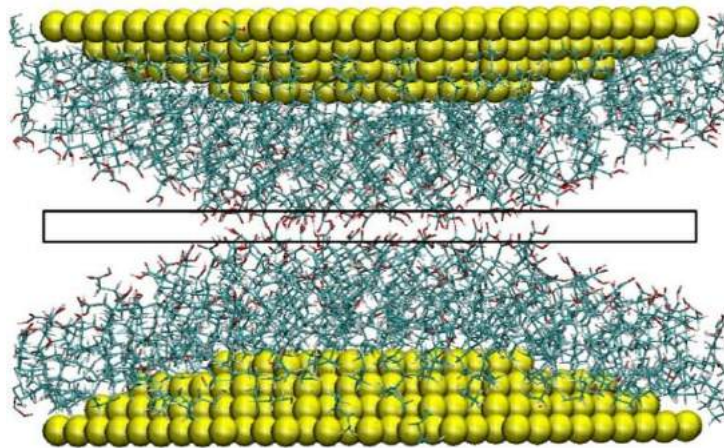


**Figure C.1 :** (a) Représentation 3D de la structure de la molécule MUDA. En représentation sphérique les différents atomes qui constituent la chaîne moléculaire. Les couleurs rouge, cyan, blanc et jaune correspondent, respectivement aux atomes d'Oxygène, de Carbone, d'Hydrogène et de Soufre. (b) Représentation du système initial de molécules MUDA greffées sur les NPs d'or. Ici, les sphères jaunes représentent les atomes d'or.

## C.2. Estimation du module de Young

Sous une compression  $F$ , on passe de la taille nominale, **Figure C.2.** à une double jonction relaxée de 2.7 nm, au seuil de contact entre les ligands (à l'équilibre). Ce résultat est en accord qualitatif avec les mesures TEM effectuées et montrées à la **section 2.2.1** du chapitre 2.

Pour estimer le module de Young du système, le modèle établi est dérivé de la loi de Hooke autour de la distance d'équilibre, puisque la surface de contact établie entre les deux NPs est assez faible, **Figure C.2.** En supposant  $A$  l'aire de contact sur laquelle est appliquée la force, l'expression de  $F$  à l'équilibre  $F = AE\Delta l/l_0$  [2], permet de déduire le module de Young efficace. En revanche au-delà de la distance d'équilibre, le modèle de contact de Hertz s'applique dans ce cas et le module de Young effectif  $E^* \approx 3FR/4a^3$  est alors extraite.



**Figure C.2 :** Représentation du système à l'équilibre après une compression entre deux NPs montrant que les NPs ne s'interdigitent pas. La zone encadrée correspond à la surface de contact estimée dans le modèle de Hertz en mesurant la distance maximale entre deux atomes d'oxygène situés dans une épaisseur de  $4\text{\AA}$ .

Un module d'Young effectif  $E$  dans la gamme  $3 - 4 \text{ GP}_a$  est estimé, selon qu'on applique un modèle de Hertz ou de Hooke, respectivement. Cependant, cette valeur peut varier en fonction de la longueur de chaîne, la densité, le mode de compression.

### C.3. Références bibliographiques

- [1] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 111: pp 8551-8566 and 8576, (1989).
- [2] G. Copie, M. Biaye, H. Diesinger, T. Melin, C. Krzeminski, F. Cleri Localised deformation in constrained molecular layers between self-assembled Au nanoparticles. (2016).

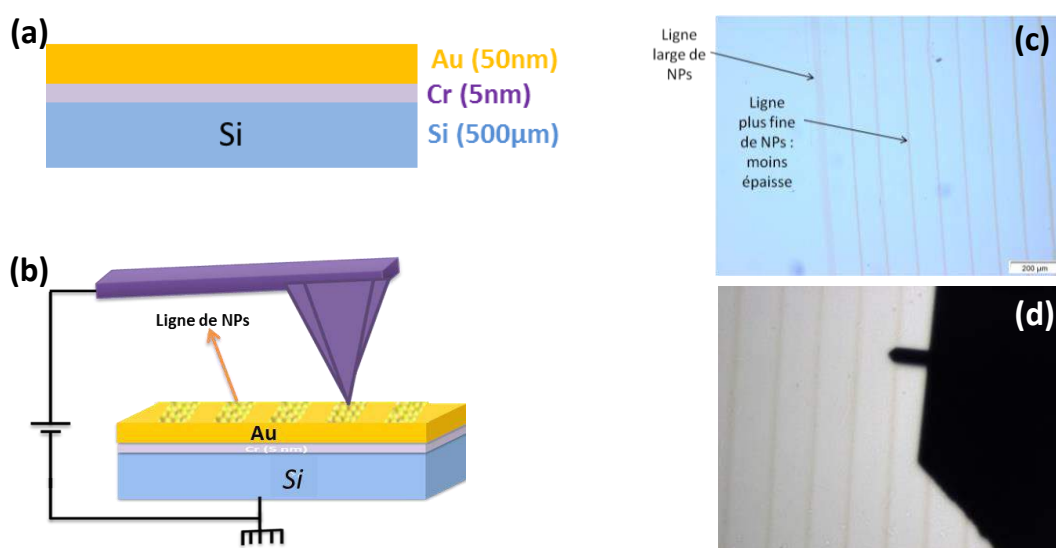


# **Annexe D**

**Propriétés de transport de nanoparticules  
d'ITO**

## D. Transport à travers les assemblages de nanoparticules d'ITO

Nous avons effectué des mesures de conducting-AFM sur des nanoparticules transparentes d'ITO avec des ligands organiques à plusieurs chaînes carbonées, formant ici des lignes assemblées. La fabrication du substrat, la synthèse et l'assemblage des NPs d'ITO sur substrat ont été menés au LPCNO-Toulouse. Le substrat sur lesquels sont déposées les NPs est un substrat de silicium avec une métallisation Cr/Au 5 nm/50 nm, comme le montre la **Figure D.1 (a)**. Une illustration de la configuration des mesures de conducting AFM est donnée **Figure D.2 (b)**. Les techniques de dépôt (CSA) sont les mêmes que pour les NPs d'or étudiées dans le manuscrit. Les différentes molécules fonctionnelles autour des NPs sont de trois types : il s'agit des ligands butanoate avec quatre atomes de carbone ( $C_4$ ), octanoate ( $C_8$ ) et oléate ( $C_{18}$ ). Des images optiques après un dépôt effectué sont montrées **Figure D.1. (c) et (d)**.

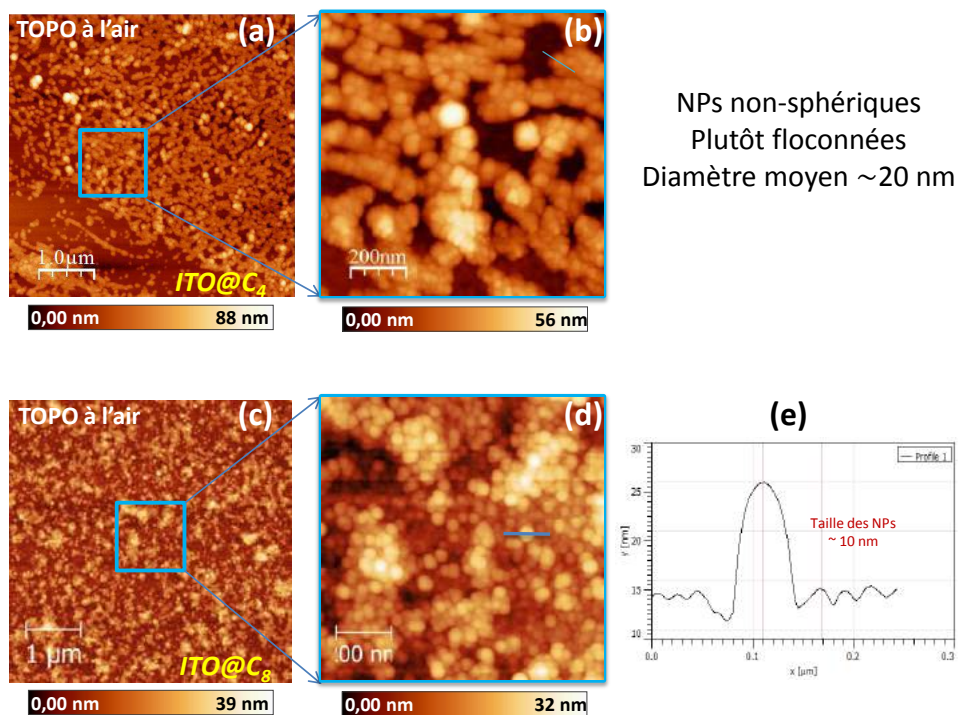


**Figure D.1 :** (a) Schéma du substrat sur lequel les NPs d'ITO sont assemblées ; (b) Schéma illustratif de la configuration des mesures c-AFM sous vide avec la pointe au-dessus d'une ligne de NPs ; (c) et (d) Images optiques de lignes de NPs, respectivement avant et après une approche du cantilever AFM à l'air montrant des lignes de dépôts.

Après le dépôt, nous avons effectué des mesures à l'AFM à l'air pour voir la densité des lignes de particules déposés.

### D.1. Mesures à l'AFM l'air

Les images représentées sur la **Figure D.2** ci-dessous concernent les échantillons de NPs  $ITO@C_4$  et  $ITO@C_8$ . Elles montrent que les NPs d'ITO avec les ligands butanoate sont non sphériques et ont un diamètre moyen de l'ordre de 20 nm comme illustré **Figure D.2** (a) et (b) sur une ligne fine et peu dense. En revanche les NPs entourées de ligand octanoate sont sphériques avec des tailles de 10 nm, comme illustré **Figure D.2** (c) et (d) sur une ligne dense de NPs déposées.

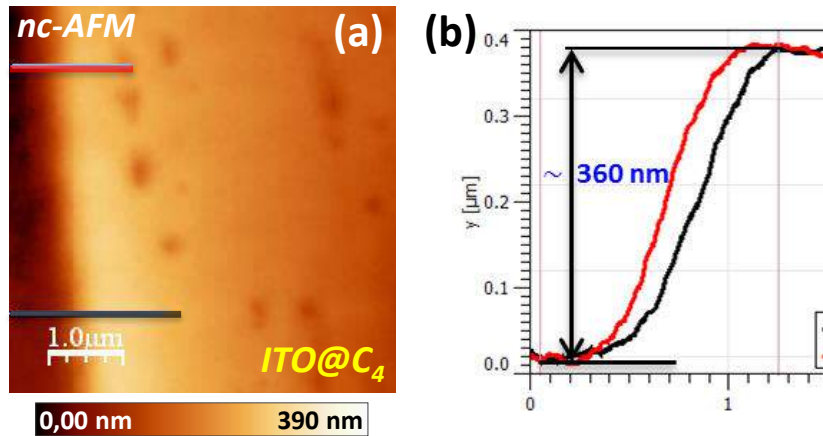


**Figure D.2 :** (a) et (b) Images de topographie sur  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  et  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de NPs  $ITO@C_4$ . (c) et (d) Images topographique de NPs sphériques d' $ITO@C_8$ , avec (e) un profil de taille d'une NP.

### D.2. Transport à travers les assemblages de NPs d'ITO : Mesures sous vide

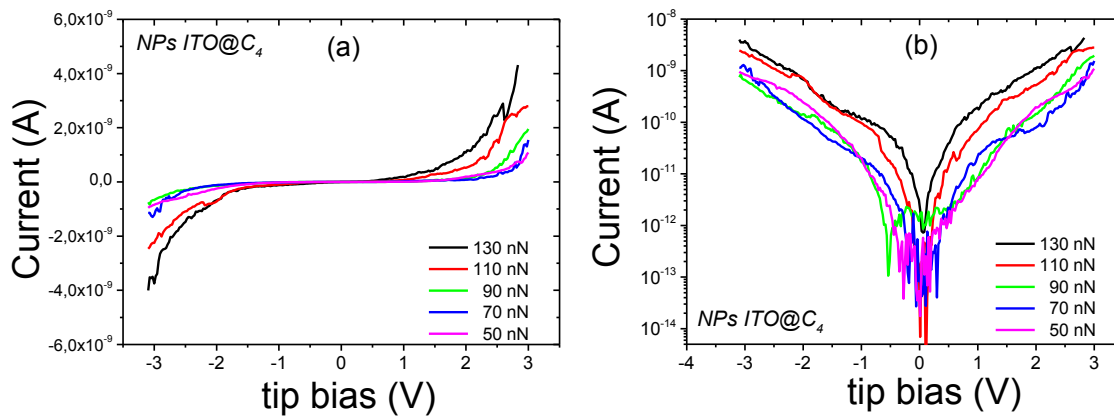
La **Figure D.3** (a) montre une image AFM non-contact obtenue sur une ligne dense de NPs d' $ITO@C_4$ . Une coupe à travers le bord de la ligne est représentée **Figure D.3** (b), et indique qu'environ 18 couches de particules sont assemblées (360 nm de hauteur pour des NPs de diamètre 20nm).





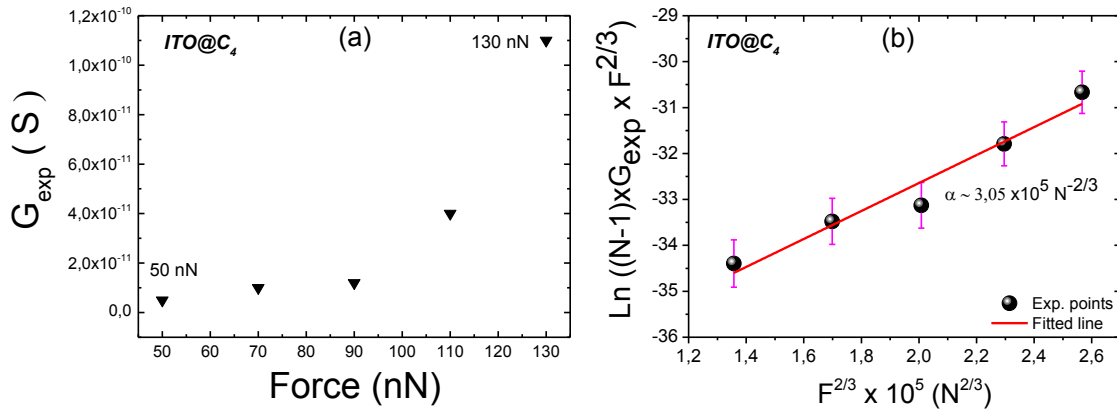
**Figure D.3 :** (a) Image nc-AFM 5x5 μm<sup>2</sup> d'une ligne de NPs d'ITO@C<sub>4</sub>. (b) Profil donnant la hauteur approximative de la ligne et le nombre de couche assemblées sur la surface.

Les spectroscopies I(V) prises sur les NPs d'ITO@C<sub>4</sub>, sont représentées **Figure D.4** en échelle linéaire puis logarithmique. Ces caractéristiques sont non-linéaires dans la gamme de tension [-3V,+3V] et présentent une inflexion à zéro volt, avec des niveaux de courant dans la gamme du préamplificateur. Le niveau de bruit en courant se situe dans les  $10^{-13}$  A, pour cet échantillon.



**Figure D.4 :** Caractéristiques I(V) en fonction de la force d'appui du levier sur l'échantillon ITO@C<sub>4</sub>, (a) en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique.

En se plaçant dans le régime de tunnel direct soit autour de zéro volt où les caractéristiques I(V) sont linéaires, nous appliquons le modèle de contact de Hertz dans ce régime. En considérant un modèle vertical de jonction tunnel, la conductance tunnel linéarisée pour (N-1) jonctions comme pour l'équation (2.9) du chapitre 2 :  $\ln[(N-1)G_{exp}F^{2/3}] = \frac{\beta}{2r} \left( \frac{3R^*}{4E^*} \right)^{2/3} F^{2/3}$  et  $E^* = \frac{3R^*}{4} \left( \frac{\beta}{2r\alpha} \right)^{3/2}$ , où  $\alpha$  est la pente sur la courbe (b)



**Figure D.5 :** (a) Variation de la conductance tunnel en fonction de la force appliquée au levier ; (b) Conductance linéarisée selon le modèle de Hertz permettant de ressortir le module de Young.

Les paramètres expérimentaux obtenus via les mesures macroscopiques sur les ITO@C<sub>x</sub>, sont résumés dans le **Tableau D.1** suivant.

Sample	NC size (nm)	$R_0$ (300 K)( $\Omega$ )	$\rho_0$ (300 K) ( $\Omega.cm$ )	$L_0$ (nm) <sup>a</sup>	$R_I$ (300 K)( $\Omega$ )	$g_T$
ITO@C <sub>4</sub>	10.5	$\sim 3 \times 10^5$	$\sim 1 \times 10^3$	0.4	$1.1 \times 10^9$	$5.7 \times 10^{-6}$
ITO@C <sub>8</sub>	10.2	$\sim 1 \times 10^7$	$\sim 3 \times 10^4$	0.8	$2.6 \times 10^{10}$	$2.5 \times 10^{-7}$
ITO@C <sub>18</sub>	10	$\sim 4 \times 10^9$	$\sim 3 \times 10^6$	2	$2.6 \times 10^{12}$	$2.5 \times 10^{-9}$

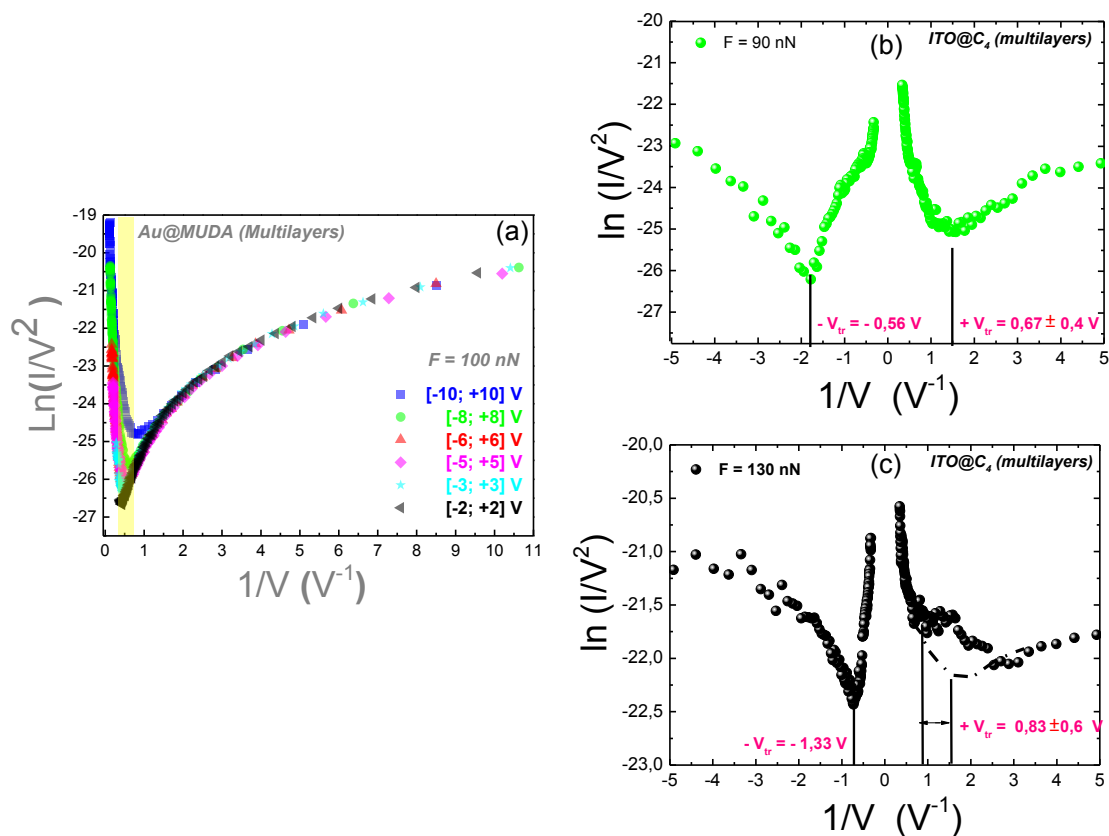
**Tableau D.1 :** Extrait de paramètres électriques d'une ligne de NPs ITO avec différents ligands. Reproduit d'après<sup>1</sup>. Les longueurs des ligands mis en jeux ont été obtenues par mesures SAXS.

Ainsi, tenant compte de ces données, et du fait que  $R^* = (r + d_{ligand})/2 = 5,2 \text{ nm}$  et  $\beta \sim 9 \text{ nm}^{-1}$ , nous déduisons un module de Young de  $E^* \sim 7 \text{ GPa}$ .

Si maintenant, nous nous plaçons dans le régime de fort champ (FN), nous voyons que les NPs d'ITO@C<sub>4</sub> présente une allure spectroscopique dans laquelle la transition des deux régimes de faibles et fortes valeurs de potentiel est clairement détectable. Nous montrons, **Figure D.6 (a)** les spectres I(V) que l'on avait pris sur les NPs Au@MUDA en multicouches, pour voir la stabilité des mesures TVS pour différentes gamme de tension. Pour un temps d'acquisition plus court (de l'ordre de quelques ms par point de mesure), nous obtenons plus de stabilité et de reproductibilité des mesures que si nous enregistrons les spectres beaucoup plus longtemps. Cette façon de faire a été reproduite sur

<sup>1</sup> J Grisolia, N Decorde, M Gauvin, N M Sangeetha, B Viallet and L Ressier. Electron transport within transparent assemblies of tin-doped indium oxide colloidal nanocrystals. *Nanotechnology* 26, 335702, (2015).

les NPs ITO@C4, et nous voyons la TVS aussi bien pour des potentiels négatifs que positifs, **Figure D.6 (b)**. Les valeurs des tensions de transition sont non symétriques.



**Figure D.6 :** (a) Représentation F-N de la mesure TVS de l'échantillon de NPs d'Au@MUDA avec une force d'appui de 100 N, pour différentes gammes de tensions appliquées à la pointe, (b) et (c) Mesures TVs sur NPs ITO@C4 issues de la **Figure D.4**, pour 90 nN et 130 nN.



# **Annexe E**

**Copie de Publication**

# Tunneling mechanism and contact mechanics of colloidal nanoparticle assemblies

Moussa Biaye<sup>1</sup>, Ewa Zbydniowska<sup>1</sup>, Thierry Mélin<sup>1</sup>, Dominique Deresmes<sup>1</sup>, Guillaume Copie<sup>1</sup>, Fabrizio Cleri<sup>1</sup>, Neralagatta Sangeetha<sup>2</sup>, Nicolas Decorde<sup>2</sup>, Benoit Viallet<sup>2</sup>, Jérémie Grisolia<sup>2</sup>, Laurence Ressier<sup>2</sup> and Heinrich Diesinger<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut d'Electronique, Microelectronique et Nanotechnologie, CNRS UMR 8520, CS60069, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, INSA UMR 5215, 135 Av de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 04, France

E-mail: [heinrich.diesinger@isen.iemn.univ-lille1.fr](mailto:heinrich.diesinger@isen.iemn.univ-lille1.fr)

Received 25 April 2016, revised 31 August 2016

Accepted for publication 1 September 2016


Published 24 October 2016



CrossMark

## Abstract

Nanoparticle assemblies with thiol-terminated alkyl chains are studied by conducting atomic force microscopy (c-AFM) regarding their use as strain gauges for touch-sensitive panels. Current–force spectroscopy is used as a characterization tool complementary to the macroscopic setup since it allows a bias to be applied to a limited number of junctions, overcoming the Coulomb blockade energy and focusing on the contact electromechanics and the transport mechanism across the ligand. First, transition voltage spectroscopy is applied with varying force to target the underlying tunneling mechanism by observing whether the transition between the ohmic and exponential current–voltage behavior is force-dependent. Secondly, current–force spectroscopy in the ohmic range below the transition voltage is performed. The current–force behavior of the AFM probe in contact with a nanoparticle multilayer is associated with the spread of force and current within the nanoparticle lattice and at the level of adjacent particles by detailed contact mechanics treatment. The result is twofold: concerning the architecture of sensors, this work is a sample case of contact electromechanics at scales ranging from the device scale down to the individual ligand molecule. Regarding transport across the molecule, the vacuum tunneling mechanism is favored over the conduction by coherent molecular states, which is a decision-making aid for the choice of ligand in applications.

 Online supplementary data available from [stacks.iop.org/nano/27/475502/mmedia](http://stacks.iop.org/nano/27/475502/mmedia)

Keywords: strain gauge, colloidal nanoparticles, tunneling mechanism, contact mechanics, conductive atomic force microscopy

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Colloidal nanoparticles can be assembled into tunneling resistive strain gauges [1–5] with potential applications in touch sensitive panels. They can be fabricated chemically at low cost, can be made from transparent, wide bandgap semiconductors and can be shaped into assemblies by

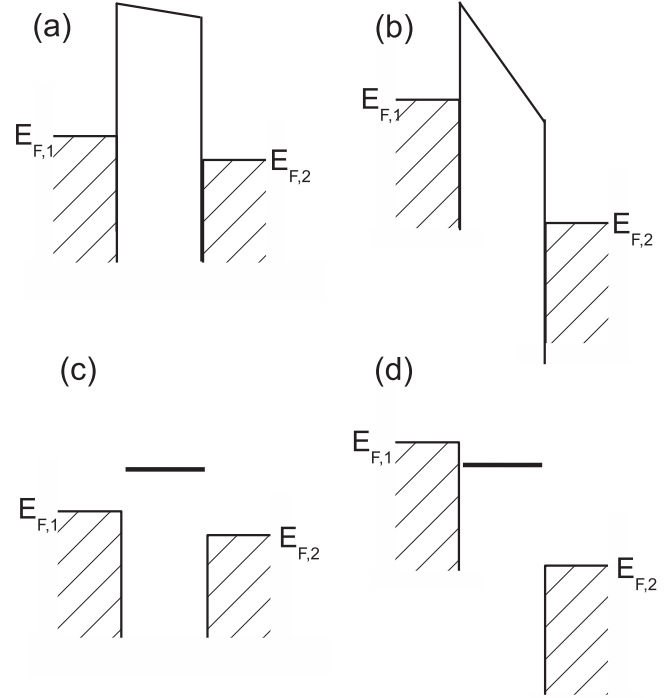
solution-based techniques even on unstructured surfaces. Colloidal nanoparticles are naturally covered by ligand molecules upon synthesis, but the ligand layer is also involved in the assembly technique from liquid suspensions and determines the strain-dependent tunneling current. The nanoparticles are part of a mechanism that translates and concentrates an externally applied force into strain at the

interface of adjacent nanoparticle apices. By redirecting fingerprint force onto a small number of interparticle junctions, the resistance can be reduced and the responsivity enhanced to adapt to the expected force range, operating voltage range and input impedance of the subsequent circuitry. Obviously, trade-offs apply between responsivity, reliability, reproducibility and lifetime, e.g. the responsivity can be increased at the expense of averaging over fewer junctions, introducing more wear, and observing hysteretic behavior while reaching plastic deformation. The scope of this article is complementary to macroscopic current–strain measurements that consist of imposing the relative deformation on assemblies consisting of thousands of junctions. In these works, the collective properties of the assembly play a dominant role. In particular, the Coulomb blockade in macroscopic devices, with a bias per junction in the millivolt range, has been extensively discussed [6–9]. In contrast to these works, we perform near-field current–voltage and current–force spectroscopy in a vertical strain gauge configuration with a depth of some nanoparticles. We address a limited number of junctions by applying intermediate and high bias. This work is divided into two parts: the first makes use of overcoming the Coulomb blockade effect by the increased bias applicable per junction in order to focus on the underlying tunneling transport mechanism across the ligand layer; the second part is a contact electromechanical treatment of the force applied to an AFM probe in contact with the assembly. The spread of the force is treated via the particle lattice down to the interparticle interface, and the conductance is modeled back up to the observed probe–substrate conductance. The AFM probe indenting a few-layer nanoparticle film resembles potential sensor applications more closely than macroscopic setups applying a given relative deformation, and comparable mechanical contact treatment is beneficial to all sensor architectures that rely on the transformation of finger pressure into microscopic strain on the order of the elasticity module in the GPa range.

Tunneling can either occur across a vacuum barrier or via coherent energy levels. The band structures for the two mechanisms at different biases are shown in figure 1.

In vacuum tunneling (a, b), the voltage drop is distributed over the length and the barrier height is position-dependent. In coherent transport (c, d) the voltage drop occurs at the contact and the energy level of the ligand is constant over the length of the junction. Both mechanisms have a transition between two regimes: for barrier tunneling it occurs as the barrier shape transits from trapezoidal to triangular, and for coherent tunneling, as the molecular level falls between the Fermi levels of the contacts.

Vacuum tunneling is described by the Simmons model [10]. At low junction bias with a rectangular barrier shape it has ohmic behavior  $I \propto V$ , whereas in the high bias range with a triangular barrier,  $I \propto V^2 \exp(-c/V)$ , where  $c$  is a constant. Therefore, plotting  $\ln(I/V^2)$  over  $1/V$  yields a linear function with a negative slope at high bias and a logarithmic function at low bias. This so-called Fowler–Nordheim (FN) representation was originally chosen to determine the barrier height of the vacuum barrier tunneling.



**Figure 1.** The difference between the band alignment for vacuum tunneling (a and b) and through coherent molecular states (c and d) for a bias lower than the barrier height or band offset (a and c) and higher than it (b and d).

For a long time it was considered that the voltage of its minimum  $V_m$  directly yielded the barrier height [11]. Regarding length dependence, for the rectangular barrier the current decreases exponentially with increasing junction length.

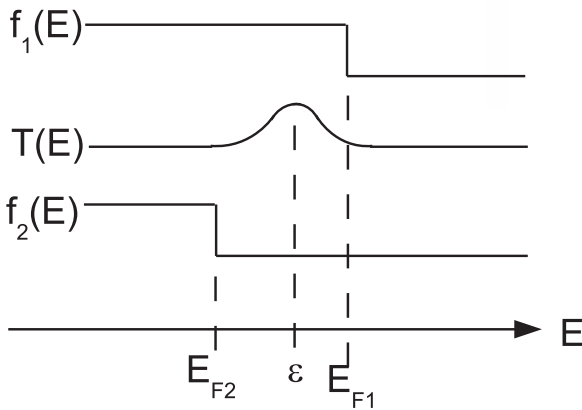
In the case of transport via coherent molecular levels, in the voltage range of interest, the  $I(V)$  characteristics can be approximated by the Landauer equation, with a Lorentzian shaped transition probability  $T(E)$  and idealized zero temperature Fermi functions  $f(E)$  on both sides:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE. \quad (1)$$

The integration of the transition probability between the Fermi levels is illustrated in figure 2. It corresponds to figures 1(c) and (d) if the discrete energy level is replaced by a Lorentzian.

When computing the conduction of molecular transport in the range  $eV \gg kT$  applicable to transition voltage spectroscopy (TVS), it is necessary to integrate the Lorentzian transfer function (with a width of some 100 meV) between the two Fermi energies, whereas it is justified to approximate the Fermi functions as Heaviside functions.

For coherent transport, decreasing the junction length increases the intermediate bias conductance exponentially as it does for vacuum tunneling; however, in this case it translates into broadening of the Lorentzian. At our intermediate bias  $eV \ll \epsilon$  (below the HOMO level offset), the two Fermi levels are still far away from the center of the Lorentzian and



**Figure 2.** The band scheme of the Landauer model used by Huisman.

the queuing of it at the Fermi levels increases its amplitude. However, the center position of the Lorentzian, and hence the observed transition voltage, remain unaffected by the length change.

More recently it was found that for vacuum transport, the use of an FN-plot to determine barrier height is too primitive since it neglects the bias range where the barrier is trapezoidal. This was resolved by Huisman [12]: by applying the Stratton equation, a closed analytic  $I(V)$  function valid above and below the transition voltage, he finds that the minimum of the Fowler–Nordheim plot, rather than yielding the barrier height  $\phi$ , has a minimum at  $V_m \propto \sqrt{\phi}$  and  $\propto 1/l$ :

$$V_m \approx \frac{2\hbar}{el} \sqrt{\frac{2\phi}{m}} = \frac{\beta\hbar^2}{4\pi^2 el} \quad (2)$$

where  $h$  is the Planck constant,  $e$  the elementary charge,  $l$  the barrier length,  $\phi$  the barrier height,  $m$  the electron mass, and  $\beta$  the tunneling decay constant.

Ironically, the FN plot originally meant to interpret the TVS of vacuum barrier tunneling applies surprisingly well to coherent tunneling, yielding a transition voltage proportional to (but slightly above) the band offset  $\epsilon$ . For coherent tunneling, the shape, and in particular the  $V_m$  of the TVS spectra, would be length-independent in the length range of the alkyl molecules studied by Beebe [11].

Huisman therefore suggested that tunneling mechanisms could be distinguished by the barrier length dependence of the current voltage characteristics studied by TVS. While both vacuum tunneling and coherent molecular transport show the same exponential length dependence of their respective low to intermediate bias conductance, the transition voltage between this linear regime and the exponential high bias regime shall be length-independent for coherent transport and depend inversely on the length for vacuum tunneling.

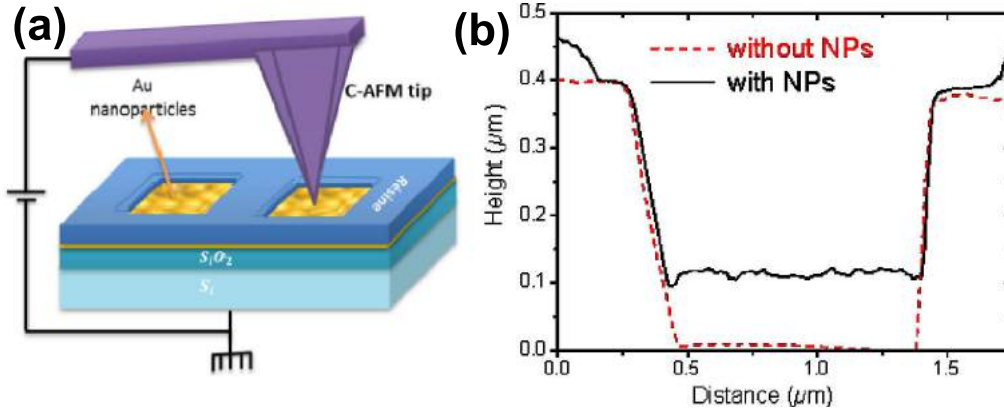
The outline of the article is the following: section 2 contains a description of the sample fabrication, the experimental setup and the obtained current–force and current–voltage measurement. In section 3, we will perform TVS under strain in the intermediate to high bias range to

determine whether the shape of the spectra changes. We will then derive an estimate of the elasticity modulus from the pressure dependence of the transition voltage to judge whether this interpretation is reasonable. TVS aims at a range of bias that includes the transition from linear to exponential  $I(V)$  behavior. Due to nonlinear conductance in this range and the different scaling under force of such nonlinear resistors in a complex network describing a realistic nanoparticle assembly, we treat the conductance across a network of particles in a very rough approximation as a current flow along a 1D chain of equally compressed junctions. In contrast, the next part, section 4, is dedicated to correlating the observed probe-substrate conductance to the current path across a realistic hexagonal closely packed (HCP) nanoparticle assembly and the behavior of the interparticle junction. This study will be limited to the bias range above the Coulomb blockade but below the transition voltage which presents ohmic conductance for either model. The HCP network will be described by an equivalent circuit made of resistors exposed to different forces. The contact mechanics between two homogeneous spheres will be described by an extension of the Hertz model [13], adapted to the colloidal nanoparticle consisting of a hard core and a softer shell, and the conductance will be modeled by its electrical counterpart.

## 2. Sample and experiments

Gold (Au) colloidal nanoparticles were synthesized following the Turkevich–Frens method that consists of reducing tetrachloroauric acid by sodium citrate (CIT) in boiling water [2, 6, 14]. These nanoparticles were functionalized with 11-mercaptoundecanoic acid (MUDA). The obtained MUDA-stabilized gold nanoparticles (Au-MUDA) had an average core radius of 7 nm with a standard deviation of 15%, as determined by transmission electron microscopy (TEM), and a ligand layer 1.4 nm thick. This is roughly in agreement with recent small-angle x-ray scattering measurements that yield 1.12 Angstrom per carbon for similar molecules [15]. The stop-and-go convective self-assembly (CSA) technique was used for assembly and involves the translation of the meniscus of a drop of colloidal suspension across a substrate. Under adequate experimental conditions, particles in the colloidal suspension are deposited along the straight meniscus of the suspension drop due to a combination of capillary particle drag toward the substrate-liquid-air interface and solvent evaporation [14]. Both force-dependent TVS and low bias current–force spectroscopy are performed on a Au-MUDA multilayer with approximately seven to nine layers (for the squared or HCP lattice respectively), deposited into wells 1 micron wide etched into PMMA layers 400 nm thick on gold metallized substrate, as shown in figure 3. The measurements were performed with an Omicron variable temperature atomic force microscope (AFM) in an ultra-high vacuum.





**Figure 3.** Force-dependent TVS on a multilayered film; (a) film deposited into mesa etched in PMMA under the AFM probe; (b) AFM profile showing a thickness equal to seven to nine layers.

### 3. Transition voltage spectroscopy under variable force

A series of Fowler–Nordheim plots is shown in figure 4. The Stratton formula [16] is an analytical expression of the  $I(V)$  curve of barrier tunneling, valid throughout the transition from a rectangular via a trapezoidal to a triangular barrier. Due to the wide spread of the FN plot, it was then suggested to derive an expression for the minimum of this representation from the Stratton equation (equation (2)), which, adapted to  $n$  junctions in series with a barrier layer twice the molecule length  $2l$ , would be written:

$$\frac{V_m}{n} \approx \frac{\beta h^2}{8\pi^2 e l}. \quad (3)$$

The accurate determination of the minimum of the experimental data is tedious, and a polynomial fit could be helpful. However, since the thickness dependence is already contained in the  $I(V)$  curve, it is not necessary to represent the data as FN plots and determine their minima. Rather, we obtain the result directly by fitting the original sinh function describing the  $I(V)$  spectrum:

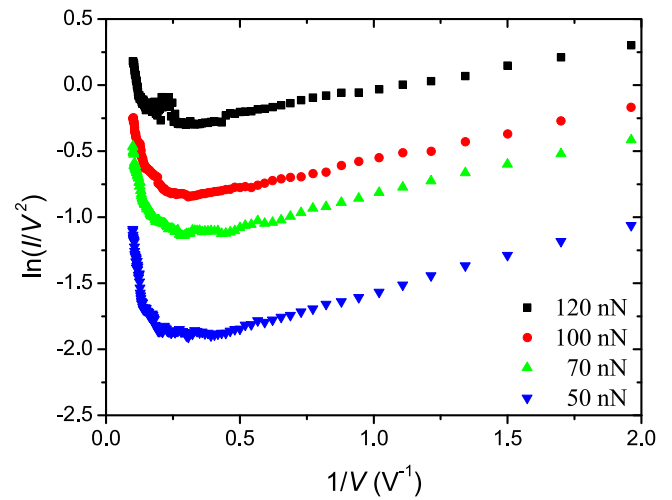
$$I \propto \sinh \frac{16\pi^2 e m V l}{h^2 \beta n}. \quad (4)$$

We fit the sinh functions to the  $I(V)$  curves at different probe forces, as shown in figure 5:

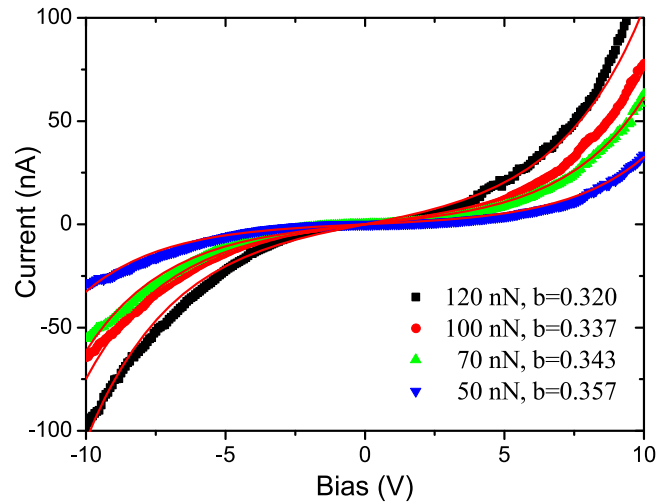
$$I = a \sinh bV. \quad (5)$$

The error on  $b$  by the curve fit is less than 2% and we therefore neglect it. We then obtain the junction length divided by the junction count with

$$\frac{l}{n} = \frac{b\beta h^2}{16\pi^2 m e}. \quad (6)$$



**Figure 4.** Fowler–Nordheim plots of force-dependent  $I(V)$  spectra on a MUDA multilayer.



**Figure 5.** The TVS spectra fitted directly by a sinh function rather than searching for the minimum of an FN plot.

We use the tunneling decay constant  $\beta = 10 \text{ nm}^{-1}$  from macroscopic measurements and confirm its order of magnitude *a posteriori* in section 4, where it is an adjustable parameter.

The number of junctions is *a priori* not precisely known. At zero force the junctions are uncompressed, but  $n$  cannot be determined this way because a  $I(V)$  curve cannot be acquired at forces down to  $F = 0$ . However, plotting  $l/n$  as a function of force and fitting it with an expression  $(l/n)(F)$  (see equation (9) for the deformation):

$$\frac{l}{n}(F) = \frac{1}{n} \left( l_0 - \sqrt{\frac{Fl_0}{\tilde{E}\pi R}} \right) \quad (7)$$

with  $l_0 = 1.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$  and  $R = 8.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$  allowing us to obtain the number of junctions in series  $n = 17.6 \pm 0.6$  and  $\tilde{E} = (64 \pm 20) \text{ GPa}$  in one step. The number of junctions in series is twice the number of stacked layers from the height profile. The obtained elasticity module is about one order of magnitude higher than expected. One explanation might be that the current does not take a direct vertical path and that the compression results from the projection of the force onto the non-vertical current path, letting the Young module appear higher. This remains speculative. In conclusion, the transition voltage does have a force dependence, and the Young modulus that translates force into a length difference appears large but is still within the expected range for uniaxial compression. A discussion on how the argumentation remains valid in a network of multiple junctions both in series (subsequent nanoparticles) and in parallel (parallel current paths through the molecules of a given interparticle junction) is included in the supplementary data.

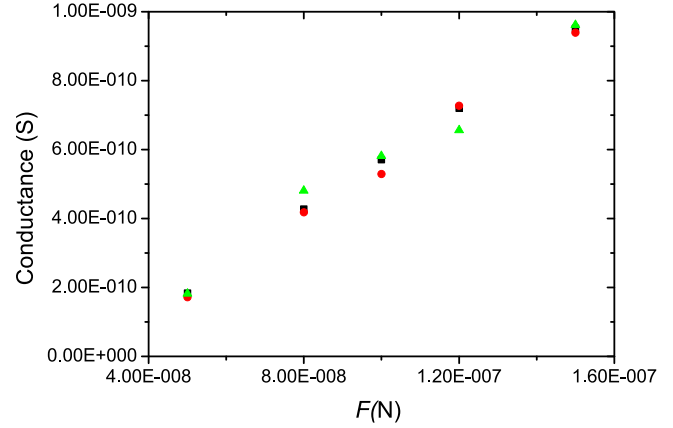
#### 4. Contact electromechanics in the ohmic bias range

##### 4.1. Contact electromechanics of an individual interparticle junction

The previous section was a qualitative investigation of the transport mechanism that, due to the nonlinear  $I(V)$  behavior in the applicable bias range, had to be based on rough approximations of the current path along a 1D chain and of the individual junction represented by ligand molecules that are equally compressed over the contact radius. Here we shall focus on a more quantitative study of the contact in the ohmic  $I(V)$  intermediate bias range, where the conductance varies exponentially with strain irrespective of the tunneling mechanism. Therefore, we acquire current–force curves at a different bias, but below the transition voltage of either mechanism, as shown in figure 6.

For all three voltages, the different force curves yield similar conductance, confirming that the bias is in the ohmic range.

We will model the individual contact by integrating the strain and conductivity of differently compressed



**Figure 6.** Force–conductance spectra at different voltages 0.3 V (green triangles), 1 V (black squares) and -1 V (red circles) showing the voltage-independent behavior of the ohmic range.

ligands over the contact area, yielding respectively force and current, both as a function of deformation. Details of these integrations are given in the online supplementary data. The two spheres pressed together form a planar interface, therefore we argue by the deformation  $d$  of a single sphere as if it was pressed against a flat surface. The resulting force is

$$F(d) = \tilde{E} \int_0^{\sqrt{2Rd}} 2\pi r \frac{d - r^2/2R}{l_0} dr = \frac{\tilde{E}\pi R d^2}{l_0} \quad (8)$$

with  $E$  the elasticity modulus,  $R$  the overall radius and  $l_0$  the ligand thickness. Inversely, the deformation as a function of force is

$$d(F) = \sqrt{\frac{Fl_0}{\tilde{E}\pi R}}. \quad (9)$$

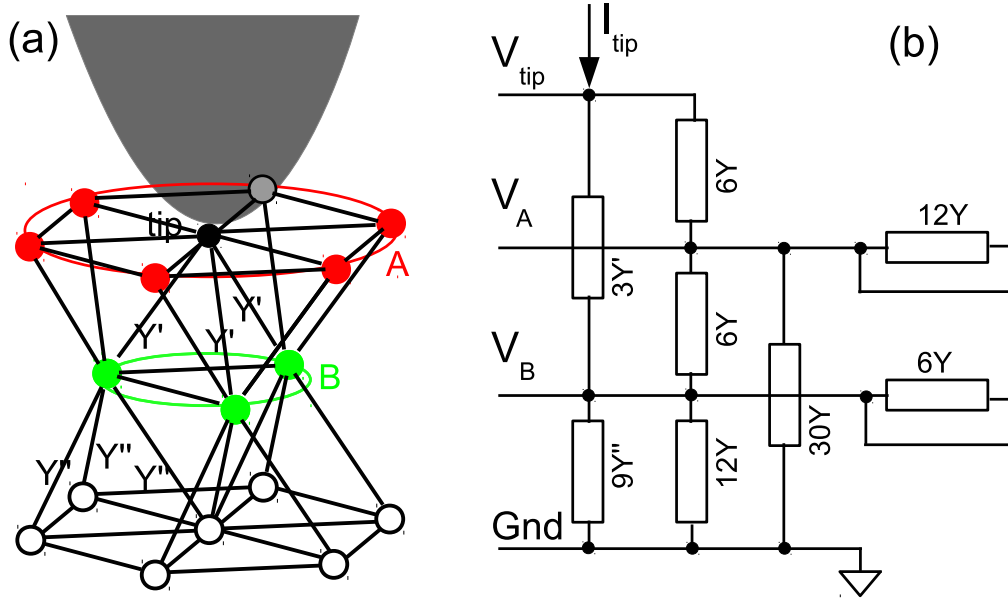
We take into account a cohesion force because it is observed that without externally applied force the junction is already slightly deformed. We follow the logic that the deformation offset is due to a cohesion force that adds up to the applied force; therefore, we have to convert it into a force offset and add it to the applied force. Consequently,  $d_0$  is added squared to the deformation associated with the applied force:

$$d(F) = \sqrt{\frac{Fl_0}{\tilde{E}\pi R} + d_0^2}. \quad (10)$$

Regarding the Young modulus, under the following condition:

$$a \gg l_0 \gg d \quad (11)$$

the value to be used is the one for uniaxial strain. For elastomers, the elasticity modulus for uniaxial strain is roughly two orders of magnitude above the one for normal



**Figure 7.** The resistor network model of the hexagonal lattice; (a) the tip is in contact with one nanoparticle and two adjacent levels of particles are at floating potentials; (b) the equivalent circuit.

compression. It has to be verified *a posteriori* that the condition for uniaxial strain is satisfied.

For the conductance between two spheres in contact and compressed each by the deformation  $d$ , we obtain (computation given in the online supplementary data):

$$Y(d) = \frac{\pi(R - l_0)^2 y_0(2l_0)}{\beta(R - d)} \times \left[ \exp(2\beta d) - \exp\left(\frac{2\beta d^2}{R}\right) \right]. \quad (12)$$

Inserting equation (10) for the center deformation yields

$$Y(F) = \frac{(R - l_0)^2 e^2 \exp(-2\beta l_0)}{8hl_0^2 \beta} \times \left( R - \sqrt{\frac{Fl_0}{\tilde{E}\pi R} + d_0^2} \right)^{-1} \times \left[ \exp\left(2\beta \sqrt{\frac{Fl_0}{\tilde{E}\pi R} + d_0^2}\right) - \exp\left(\frac{2\beta}{R} \left(\frac{Fl_0}{\tilde{E}\pi R} + d_0^2\right)\right) \right]. \quad (13)$$

The values of the parameters are  $R = 8.4 \cdot 10^{-9}$  m and  $l_0 = 1.4 \cdot 10^{-9}$  m. The deformation by the applied force (the first component under the first square root) reaches typically 0.2 nm and for the offset we use  $d_0 = 0.05$  nm since it is observed by electron microscopy that the distance between two cores is 2.7 nm without an externally applied force. Hence the first bracket can be approximated by  $R^{-1}$  and the

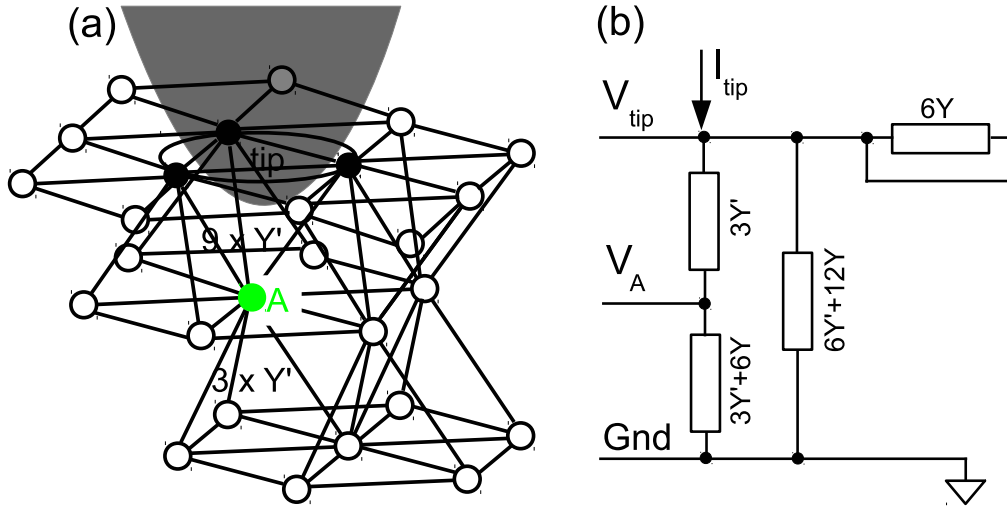
second exponential function by 1, yielding

$$Y(F) = \frac{(R - l_0)^2 e^2 \exp(-2\beta l_0)}{8Rh_0^2 \beta} \times \left[ \exp\left(2\beta \sqrt{\frac{Fl_0}{\tilde{E}\pi R} + d_0^2}\right) - 1 \right]. \quad (14)$$

#### 4.2. Lattice models: tip to ground conductance measured on a nanoparticle array

The conductance between the probe and ground of a nanoparticle array under compression, as observed experimentally in force spectroscopy, will now be modeled at the scale of the lattice. The lateral spread of strain with increasing depth might be treated as in a bulk solid. However, in the case of a nanoparticle lattice, such a distribution is not necessarily valid since the size of a nanoparticle is larger than the contact radius and therefore not negligible. We therefore choose to apply a force decomposition based on the angles of contacts in the lattice, and making the approach that the lattice is not actually moving in response to the force. The most probable arrangement of the nanoparticles is the HCP lattice and this is confirmed by x-ray scattering [17]. Furthermore, we neglect the contact resistance between the probe and topmost particles with respect to the lower junctions because only one layer of ligand molecules separates the nanoparticle and probe and the conductance is exponentially dependent on the barrier length. The features of our resistor network model are:

- the contact of the probe and the topmost nanoparticle is approximated as a short circuit
- the spread of the force is obtained from force decomposition



**Figure 8.** The resistor network model (a) for the tip contacting three nanoparticles of the HCP lattice; (b) the equivalent circuit.

- the contact between neighboring nanoparticles is considered to be frictionless, i.e. there are no forces in the plane of the interface
- the effect of forces in the transversal plane are neglected
- some levels of neighbors of the contacted nanoparticle are described as equipotential circles of a non-zero but unknown potential
- at a certain depth, we neglect the compressive force and set the potential to zero. It is important that the level underneath the last compressive junction is at a zero potential. If we have a floating equipotential level underneath the junctions whose force we neglect, then the tip to ground conductance approaches a finite value which in reality is not observed.

For the tip in contact with one nanoparticle, the resulting lattice configuration is shown in figure 7(a). In color are the two floating equipotential levels.  $Y'$  and  $Y''$  indicate the neighbor–neighbor conductances of two underlying levels that experience forces  $F'$  and  $F''$ , whereas all others are considered to be subject to the adhesion force only and to yield  $Y$ .

The conductance  $Y'$  is due to applying

$$F_{Y'} = \frac{1}{\sqrt{6}} F_0 \approx 0.408 F_0. \quad (15)$$

The conductance  $Y''$  is due to applying

$$F_{Y''} = \frac{1}{3\sqrt{6}} F_0 \approx 0.136 F_0. \quad (16)$$

The replacement circuit is shown in figure 7(b). Kirchhoff's nodal rule yields the equation system

$$\begin{aligned} -I_{\text{tip}} + (6Y + 3Y') V_{\text{tip}} - 6Y V_A - 3Y' V_B &= 0 \\ -6Y V_{\text{tip}} + 42Y V_A - 6Y V_B &= 0. \\ -3Y' V_{\text{tip}} - 6Y V_A + (18Y + 3Y' + 9Y'') V_B &= 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Solving it yields

$$Y_{\text{tip,gnd}} = \frac{204Y^2 + 102YY' + 42Y'^2 + 63Y'Y'' + 108YY''}{40Y + 7Y' + 21Y''}. \quad (18)$$

The case with the tip contacting three particles is shown in figure 8(a).

The replacement schema is shown in figure 8(b). Kirchhoff's nodal rule yields the equation system

$$\begin{aligned} -I_{\text{tip}} + (9Y' + 12Y) V_{\text{tip}} - 3Y' V_A &= 0 \\ -3Y' V_{\text{tip}} + (6Y' + 6Y) V_A &= 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Its solution is:

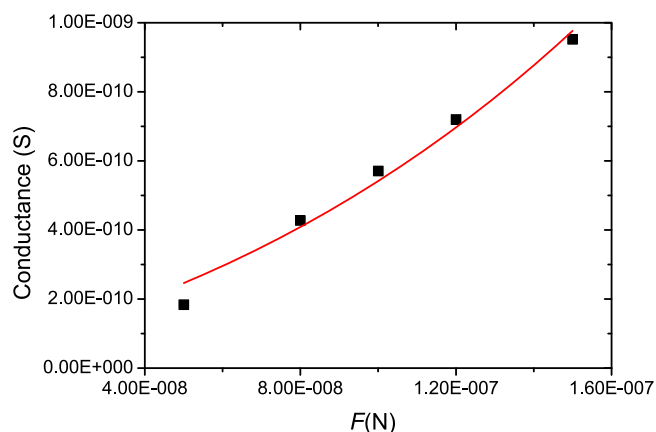
$$Y_{\text{tip,gnd}} = \frac{45Y'^2 + 90YY' + 72Y^2}{6Y' + 6Y}. \quad (20)$$

#### 4.3. Insertion of force-dependent conductance into the lattice model

For the tip in contact with one nanoparticle, equation (14) is inserted into equation (18) and we perform a curve fit to the observed tip to ground conductance. The variables are initialized with  $\beta = 10^{10} \text{ m}^{-1}$  and  $\tilde{E} = 10 \text{ GPa}$ .

In the curve fit of figure 9 we find  $\beta = (4.47 \pm 0.11) 10^9 \text{ m}^{-1}$  and  $\tilde{E} = (31.6 \pm 5.3) \text{ GPa}$ .

For the tip in contact with three nanoparticles, equation (14) is inserted into equation (20) and we perform a curve fit to the observed tip to ground conductance. This is similar to figure 9 and therefore not shown. In the curve fit we find  $\beta = (4.75 \pm 0.10) 10^9 \text{ m}^{-1}$  and  $\tilde{E} = (28.7 \pm 4.7) \text{ GPa}$ .



**Figure 9.** The curve fit for the model with an overestimated current path and the probe in contact with a single nanoparticle, yielding  $\beta = (4.47 \pm 0.11) 10^9 \text{ m}^{-1}$  and  $\tilde{E} = (31.6 \pm 5.3) \text{ GPa}$ .

## 5. Conclusion

Current–force spectroscopy was performed on a limited number of colloidal nanoparticle junctions in order to correlate the current–force behavior observed by the AFM probe with the microscopic behavior of the nanoparticle lattice and the individual junction. The TVS on multilayers of MUDA-covered gold nanoparticles is indicative of vacuum barrier tunneling rather than of coherent transport due to the force dependence of the transition voltage. This is coherent with the alkyl chain arrangement obtained from molecular dynamics which is neither interdigitated nor end-to-end and will be published elsewhere [18]. Furthermore, the observation that a similar but shorter phosphine ligand tris(4,6dimethyl-3-sulfonatophenyl)phosphine (TDSP, see online supplementary information) yields higher current without allowing a transition voltage to be reached additionally supports the barrier tunneling model. This draws a coherent picture of barrier tunneling in such nanoparticle assemblies, a finding that helps in choosing the ligand molecule in applications with respect to matching the impedance to subsequent electronics or to determining the voltage range of ohmic behavior. Contact electromechanics have been applied to the lattice behavior and the individual interparticle junction to model current–force behavior measured by the AFM setup. The elasticity modulus computed as a control parameter yields roughly 30 GPa, which appears large but is still reasonable for the case of uniaxial strain that is satisfied here. Also, the decay constant, which is a free parameter in contact mechanics treatment, yields  $\beta \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$  confirming the macroscopic values and justifying *a posteriori* its use in TVS. The force spectroscopy setup mimics a typical sensor configuration in a concentrating force and current to a limited number of junctions. The contact electromechanics developed herein for scales ranging from device sizes down to the individual molecule are a valuable asset for designing

nanoparticle assembly sensors of arbitrary shapes and dimensions.

## Acknowledgments

Support from the French Funding Agency (ANR, Nanoflexitouch project, grant number ANR-12-NANO-0015-01) and the French Renatech network is gratefully acknowledged.

## References

- [1] Herrmann J, Muller K H, Reda T, Baxter G R, Raguse B, de Groot G J J B, Chai R, Roberts M and Wieczorek L 2007 Nanoparticle films as sensitive strain gauges *Appl. Phys. Lett.* **91** 183105
- [2] Farcau C, Moreira H, Viallet B, Grisolia J, Ciuculescu-Pradines D, Amiens C and Ressler L 2011 Monolayered wires of gold colloidal nanoparticles for high-sensitivity strain sensing *J. Phys. Chem.* **115** 14494
- [3] Sangeetha N M, Decorde N, Viallet B, Viau G and Ressler L 2013 Nanoparticle-based strain gauges fabricated by convective self assembly: Strain sensitivity and hysteresis with respect to nanoparticle sizes *J. Phys. Chem. C* **117** 1935
- [4] Vossmeier T, Stolte C, Ijeh M, Kornowski A and Weller H 2008 Networked gold-nanoparticle coatings on polyethylene: charge transport and strain sensitivity *Adv. Funct. Mat.* **18** 1611
- [5] Lim M A, Lee Y W, Han S W and Park I 2011 Novel fabrication method of diverse one-dimensional Pt/ZnO hybrid nanostructures and its sensor application *Nanotechnology* **22** 035601
- [6] Moreira H, Grisolia J, Sangeetha N M, Decorde N, Farcau C, Viallet B, Chen K, Viau G and Ressler L 2013 Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges *Nanotechnology* **24** 95701
- [7] Muller K H, Herrmann J, Raguse B, Baxter G and Reda T 2002 Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules *Phys. Rev. B* **66** 075417
- [8] Beloborodov I S, Lopatin A V, Vinokur V M and Efetov K B 2007 Granular electronic systems *Rev. Mod. Phys.* **79** 469
- [9] Efros A L and Shklovskii B I 1975 Coulomb-gap and low-temperature conductivity of disordered systems *J. Phys. C* **8** L49
- [10] Simmons J G 1963 Generalized formula for electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film *J. Appl. Phys.* **34** 1793
- [11] Beebe J M, Kim B, Gadzuk J W, Frisbie C D and Kushmerick J G 2006 Transition from direct tunneling to field emission in metal-molecule-metal junctions *Phys. Rev. Lett.* **97** 026801
- [12] Huisman E H, Guedon C M, van Wees B J and van der Molen S J 2009 Interpretation of transition voltage spectroscopy *Nano Lett.* **9** 3909
- [13] Popov V L 2010 *Contact Mechanics and Friction* (Berlin: Springer) (doi:10.1007/978-3-642-10803-7)
- [14] Farcau C, Sangeetha N M, Moreira H, Viallet B, Grisolia J, Ciuculescu-Pradines D and Ressler L 2011 High-sensitivity strain gauge based on a single wire of gold nanoparticles fabricated by stop-and-go convective self-assembly *ACS Nano* **5** 7137

- [15] Grisolia J, Decorde N, Gauvin M, Sangeetha N M, Viallet B and Ressler L 2015 Electron transport within transparent assemblies of tin-doped indium oxide colloidal nanocrystals *Nanotechnology* **26** 335702
- [16] Stratton R 1962 Volt–current characteristics for tunneling through insulating films *J. Phys. Chem. Solids* **23** 1177
- [17] Decorde N, Sangeetha N M, Viallet B, Viau G, Grisolia J, Coati A, Vlad A, Garreau Y and Ressler L 2014 Small angle x-ray scattering coupled with *in situ* electromechanical probing of nanoparticle-based resistive strain gauges *Nanoscale* **6** 15107
- [18] Copie G, Biaye M, Diesinger H, Melin T, Krzeminski C and Cleri F 2016 Localised deformation in constrained molecular layers between self-assembled au nanoparticles *Submitted*

## Listes des Publications et Communications

### Articles :

**M. Biaye**, E. Zbydniowska, T. Mélin, D. Deresmes, G. Copie, F. Cléri, N. Sangeetha, N. Decorde, B. Viallet, J. Grisolia, L. Ressler and H. Diesinger, “Tunneling mechanism and contact mechanics of colloidal nanoparticle assemblies” *Nanotechnology* 27, 475502 (9pp), (2016).

G. Copie, **M. Biaye**, H. Diesinger, T. Mélin, C. Krzeminski, and F. Cléri. Deformation Localization in Molecular Layers Constrained between Self-Assembled Au Nanoparticles. *Langmuir* 33 (10), pp 2677-2687, (2017).

**M. Biaye**, N. Turek, D. Deresmes, S. Godet, Y. Makoudi, ..., K. Kradkowski, Y. Amit, U. Banin and T. Mélin. Charge transfer induced by doped InAs colloidal nanocrystals on HOPG. (In preparation)

**M. Biaye**, ..., P. Reiss, R. Demadrille, B. Grevin and T. Mélin. Characterization of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskites nanocrystals under illumination...? (In preparation)

### Communications:

**M. Biaye**, N. Decorde, J. Grisolia, B. Viallet, N. Sangeetha, D. Deresmes, J. P. Nys, H. Diesinger and T. Mélin, “Transport mechanism in colloidal gold nanoparticles” (Oral presentation), Forum Microscopie à Sondes locales, Montauban (France) 17-21 Mars 2014.

**M. Biaye**, N. Decorde, J. Grisolia, B. Viallet, N. Sangeetha, D. Deresmes, J. P. Nys, H. Diesinger and T. Mélin, “Electro-mechanical characterization of multilayers colloidal gold nanoparticles protected by organic ligands”, poster presentation, International E-MRS spring meeting- Lille (France), May 11-15 (2015).

**M. Biaye**, K. Gradkowski, Y. Amit, U. Banin and T. Mélin, “Charge transfer induced by doped InAs colloidal nanocrystals on HOPG”, poster presentation at the International nc-AFM conference, Cassis (France) September 7-11 (2015).

**M. Biaye**, H. Diesinger, N. Decorde, J. Grisolia, B. Viallet, N. Sangeetha, D. Deresmes, J. P. Nys, and T. Mélin, “Conducting-AFM study of colloidal nanoparticle assemblies” poster presentation 5<sup>th</sup> international workshop on advanced scanning probe microscopy, ASXMT, Karlsruhe (Allemagne) 24-25 February (2014).

H. Diesinger, **M. Biaye**, G. Copie, C. Krzeminski, F. Cléri, N. Decorde, J. Grisolia, B. Viallet, N. Sangeetha, M. Gauvin, L. Ressier, and T. Mélin, “AFM current-force spectroscopy of colloidal nanoparticle arrays”, (oral), International TNT conference, Toulouse (France) September 07-11 (2015)



# Liste des figures et tableaux

## Liste des Figures

---

Figure 1.1	Principe du STM. Images de topographie STM et spectres $di/dv$ .....	7
Figure 1.2	Bâti ultravide et accessoires dédiés .....	11
Figure 1.3	Différents modes de l'AFM .....	12
Figure 1.4	Schémas illustrant les configurations du mode contact et courbes de force .....	12
Figure 1.5	Schéma simplifié du fonctionnement du nc-AFM et courbe de résonance .....	15
Figure 1.6	Principe générale de la mesure du CPD.....	21
Figure 1.7	Courbes de résonance de première et seconde résonance en AM-KPFM .....	22
Figure 1.8	Courbe spectroscopique $df(V)$ en FM-KPFM .....	23
Figure 1.9	Circuit de fonctionnement des modes FM et AM-KPFM .....	24
Figure 1.10	Comparaison images et profils en AM- vs FM-KPFM.....	25
Figure 2.1	Images de technologies flexibles et projection du marché par année.....	31
Figure 2.2	Dépendance exponentielle de la sensibilité des jauges planaires de NPs d'or.....	33
Figure 2.3	Diagrammes d'énergie pour le transport tunnel entre nanoparticules.....	34
Figure 2.4	Schéma illustratif des deux régimes de transport .....	35
Figure 2.5	Schéma illustrant le modèle de contact de Hertz entre deux sphères de même rayon.....	37
Figure 2.6	Clichés MET et histogrammes de tailles correspondants pour les NPs d'or avec MUDA et TDSP .....	40
Figure 2.7	Schéma de la structure 2D de l'échantillon fabriqué pour les dépôts de NPs.....	41
Figure 2.8	Principe du mode stop&go de la technique d'assemblage par CSA .....	42
Figure 2.9	Configuration des mesure c-AFM, images topo de cavités et de multicouches de NPs avec profils.....	43
Figure 2.10	Différents courbes de force réalisés sur substrat dur et mou simultanément et sur NPs d'or .....	44
Figure 2.11	Image de topo AFM à l'air sur assemblées de NPs Au@MUDA et spectres $I(V)$ correspondants..	45
Figure 2.12	Image de topo AFM à l'air sur monocouche de NPs Au@MUDA et spectres $I(V)$ .....	46
Figure 2.13	Image de topo AFM à l'air sur assemblées de NPs Au@TDSP et spectres $I(V)$ correspondants ...	47
Figure 2.14	Caractéristiques $I(V)$ pour les assemblées Au@MUDA et Au@TDSP fonction de $T$ .....	48
Figure 2.15	Variations de résistance normalisées en température des deux types d'assemblées de NPs.....	49
Figure 2.16	Caractéristiques $I(V)$ en force d'appui pour de faibles valeurs de potentiel.....	50
Figure 2.17	Schémas du modèle 1D linéaire pour les arrangements cubique et hexagonal compact.....	51
Figure 2.18	Variations de conductance mesurées en fonction de la force pour trois valeurs de tension $V$ .....	52
Figure 2.19	Représentation TVS du transport tunnel pour les NPs Au@MUDA en multicouches .....	53
Figure 2.20	Variation linéaire de la tension de transition $V_m$ du régime Fowler-Nordheim .....	54
Figure 2.21	Représentation schématiques de différentes situations des ligands MUDA simulés .....	55
Figure 3.1	Structure de bandes de l'InAs massif, et énergie de bande interdite et paramètres de maille.....	63
Figure 3.2	Evolution des états d'énergie discrets du silicium et variation HOMO et LUMO.....	63
Figure 3.3	Variation du Gap de NCx d'InAs .....	64
Figure 3.4	Imagerie KPFM sur Si dopé n, variation de potentiel de surface et transfert de charge.....	65
Figure 3.5	Clichés MET de nanocristaux d'InAs de 5 nm de diamètre .....	66
Figure 3.6	Schéma du processus d'échange de ligands TOP à DDA/DDAB .....	67
Figure 3.7	Représentation 2D de la structure de Lewis de l'InAs et processus de dopage par Cu et Ag.....	68
Figure 3.8	Images TEM et spectres optiques et décalages énergétiques de NCx dopés Cu et Ag.....	69
Figure 3.9	Diagramme d'énergie des influence du dopage et modèles de localisation de dopants .....	70
Figure 3.10	Spectroscopie $I(V)$ , évolution du gap de NC d'InAs entre STM et calculs de liaisons fortes .....	71
Figure 3.11	Substrat HOPG et imagerie nc-AFM et KPFM sur HOPG clivé.....	74
Figure 3.12	Images simultanées FM- et AM-KPFM sur NCx intrinsèque d'InAs.....	76
Figure 3.13	Image nc-AFM et FM-KPFM de l'échantillon i-NC-TOP.....	77
Figure 3.14	Imagerie nc-AFM sans et avec régulation KPFM sur NCx non-dopés avec ligands DDA/DDAB .....	78
Figure 3.15	Images nc-AFM et FM-KPFM avant et après recuit à 140°C de l'échantillon dopé n-NC-1500 ...	79
Figure 3.16	Images nc-AFM et FM-KPFM de l'échantillon n-NC-1500 sur une taille plus grande.....	80

Figure 3.17	Images nc-AFM et KPFM de l'échantillon de NCx dopés p pour trois périodes différentes .....	81
Figure 3.18	Variation de la largeur à mi-hauteur pour les trois échantillons étudiés .....	83
Figure 3.19	Histogrammes de tailles pour les trois échantillons de NCx .....	83
Figure 3.20	Images nc-AFM et damping comparatives à $\Delta f = -5\text{Hz}$ et $\Delta f = -18\text{Hz}$ de l'échantillon n-NC-1500 ..	84
Figure 3.21	Comparaison des histogrammes de n-NC-1500 issus des clichés MET, nc-AFM du VT et du JT..	85
Figure 3.22	Représentation des mesures de hauteurs à -18 Hz en fonction de celles à -5 Hz.....	86
Figure 3.23	Variations des potentiels de surface des NCx dopés en fonction de leurs tailles.....	87
Figure 3.24	Variations des potentiels de surface des NCx intrinsèques en fonction de leurs tailles .....	87
Figure 3.25	Interface Comsol montrant une pointe métallique au dessus d'un NC chargé .....	90
Figure 3.26	Potentiels électrostatiques simulés à partir des résultats expérimentaux.....	90
Figure 3.27	Diagrammes de transferts de charge de différentes situation entre un NC et le substrat HOPG.....	91
Figure 3.28	Energie électrostatiques du NC dopé et charge effective du NC en fonction de la taille des NCx ..	92
Figure 3.29	Schéma du modèle de jonction à l'interface entre le NC et le substrat .....	94
Figure 3.30	Charge, largeur de déplétion et degré d'ionisation du NC pour l'échantillon n-NC-1500 .....	94
Figure 3.31	Energie électrostatiques des intrinsèques et charge effective en fonction de la taille des NCx .....	95
Figure A.1	Spectres d'absorption de NCx de CsPbBr <sub>3</sub> de tailles (3-12)nm et évolution du gap optique.....	106
Figure A.2	Structure cubique des pérovskites CsPbBr <sub>3</sub> et clichés MET de NCx de diamètre ~8nm.....	107
Figure A.3	Dispositif expérimental de mesure sous illumination laser (du laboratoire SPrAM) .....	108
Figure A.4	Photographie de la surface éclairée par un spot laser et schéma d'obtention du photo-potentiel..	110
Figure A.5	Images nc-AFM et FM-KPFM des NCx de CsPbBr <sub>3</sub> sur HOPG dans le noir .....	110
Figure A.6	Image topo et KPFM d'un NC avec la source lumineuse en état on et off.....	111
Figure A.7	Zoom sur la figure A.6 dans le noir et sous illumination dans à 405 nm et l'image SPV .....	111
Figure A.8	Images nc-AFM et FM-KPFM dans le noir et sous illumination à 405 nm avec SPV déduite.....	112
Figure B.1	Images nc-AFM, FM- et AM-KPFM comparées de l'échantillon n-NC-500.....	116
Figure B.2	Images nc-AFM et FM-KPFM sur NCx avec une solution rediluée par rapport à celle en B.1....	117
Figure B.3	Représentation mesures à basse température sous hélium liquide et images nc-AFM et KPFM..	118
Figure B.4	Images de topographie nc-AFM obtenues à une température de 77K sous JT/AFM/STM .....	118
Figure C.1	Représentation 3D de la structure de la molécule MUDA et greffage simulé sur les NPs d'or ...	121
Figure C.2	Représentation du système à l'équilibre après compression de deux NPs Au@MUDA .....	122
Figure D.1	Schéma du substrat, la configuration de mesures c-AFM et des images optiques sur NPs d'ITO	125
Figure D.2	Images de topographie à l'air de NPs d'ITO entourées de ligands butanoate et octanoate .....	126
Figure D.3	Image nc-AFM d'une ligne de NPs d'ITO avec profil de hauteur de couches déposées.....	127
Figure D.4	Caractéristiques I(V)-force d'appui pour ITO@C4 en échelle linéaire et logarithmique.....	127
Figure D.5	Variation de la conductance mesurée sur NPs d'ITO@C4 et application du modèle de Hertz ....	128
Figure D.6	Représentation TVS pour NPs Au@MUDA à différentes V et mesures TVS sur ITO@C4.....	129

## Liste des tableaux

Tableau 2.1	Paramètres issus des mesures macroscopiques et formules des ligands MUDA et TDSP étudiés..	39
Tableau 2.2	Tension de transition pour chaque force appliquée sur Au@MUDA multicouches.....	53
Tableau 2.3	Récapitulatifs des modèles vus et valeurs comparées de modules de Young .....	54
Tableau 3.1	Energies de bande interdite et paramètres de mailles de différents semi-conducteurs .....	63
Tableau 3.2	Concentration des impuretés Cu calibrées pour un NC de 5 nm de diamètre .....	69
Tableau 3.3	Listes des échantillons reçus et leur dénomination respective utilisée dans le manuscrit.....	72
Tableau A.1	Propriétés et paramètres de trois halogénures ternaires cubiques.....	106
Tableau D.1	Paramètres extraits de mesures macroscopiques sur NPs d'ITO avec différents ligands.....	128

**Résumé :**

La compréhension des propriétés électroniques, électriques et mécaniques de nanostructures est une question clé en nanosciences et nanotechnologies. Pour sonder et comprendre ces propriétés à l'échelle nanométrique, une technique expérimentale essentielle est la microscopie champ proche. L'objectif de cette thèse a été de comprendre les propriétés électroniques et électromécaniques de nanostructures colloïdales individuelles ou assemblées par microscopie à force atomique en environnement ultra vide.

La première partie du travail concerne les propriétés de transport à travers des assemblées de nanoparticules colloïdales métalliques d'or et transparentes d'oxyde d'indium (ITO) formant les zones actives de jauges de contraintes résistives. L'étude par conducting AFM a permis de mesurer les spectroscopies courant-tension  $I(V)$  en fonction de la force d'appui du levier et de la température. Le transport tunnel a été étudié du régime linéaire au régime Fowler Nordheim, permettant une mesure du module de Young effectif des ligands des nanoparticules.

La deuxième partie du travail correspond en premier lieu la caractérisation des nanocristaux semiconducteurs colloïdaux individuels d'Arséniure d'Indium (InAs) dopés ou non-intentionnellement dopés, de tailles inférieures dans la gamme 2-8 nm. Cette étude visait à comprendre les processus de transfert de charges entre les nanocristaux et leur environnement dans un régime physique de fort confinement quantique et coulombien. Les résultats expérimentaux ont fourni une estimation du taux de dopage actif de l'ordre de  $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  avec une densité de défauts de l'ordre de  $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Ensuite, une caractérisation par KPFM couplée au nc-AFM sous ultra vide a été menée sur les nanocristaux semi-conducteur colloïdaux de pérovskites ( $\text{CsPbBr}_3$ ). Les expériences ont été réalisées dans le noir puis sous illumination laser avec différentes longueurs d'onde afin d'explorer les mécanismes de photo-génération de porteurs au sein des nanocristaux.

**Mots-clés :** AFM en mode non-contact, microscopie à sonde de Kelvin, nanocristaux colloïdaux individuels ou assemblés, propriétés électromécaniques, propriétés électrostatiques, effet tunnel, module de Young, dopage, états de surface.

**Abstract:**

Understanding the electronic, electrical and mechanical properties of nanostructures is a key issue in nanoscience and nanotechnology. Scanning probe microscopy is an essential tool to probe and understand these properties at the nanoscale. The objective of this thesis was to characterize the electromechanical and electrostatic properties of individual or assembled colloidal nanocrystals using atomic force microscopy in ultra-high vacuum environment.

The first part of the manuscript deals with the transport properties of assemblies of gold and indium tin oxide nanoparticles, forming the active areas of resistive strain gauges. Current-bias spectroscopies are measured as a function of the force applied on the cantilever and as a function of temperature. Tunneling transport is evidenced and measured from the linear regime to the Fowler Nordheim regime. The mechanical characteristics (effective Young modulus) of ligands is extracted.

The second part of the thesis is devoted to the characterization of the electrostatic properties of individual indium arsenide (InAs) colloidal doped nanocrystals with sizes in the 2-8 nm range, using non-contact atomic force microscopy coupled to Kelvin probe force microscopy. This aim was to understand the charge transfer mechanisms between doped or undoped nanocrystals and their environment, in a physical regime of strong quantum and Coulomb confinement. Experimental results enable to measure a doping level of  $\sim 8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  and a defect density of about  $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Kelvin probe force microscopy measurements were in addition performed on colloidal perovskite ( $\text{CsPbBr}_3$ ) semiconductor nanocrystals in order to explore the photo-generation mechanisms of carriers.

**Keywords:** non-contact atomic force microscopy, Kelvin probe force microscopy, individual or assembled colloidal nanocrystals, electromechanical properties, electrostatic properties, tunnel effect, Young modulus, doping, surface states.