

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier vivement mon promoteur, le professeur P. A. Thiry. Sans la confiance qu'il m'a accordée, ses encouragements et la manière qu'il a de toujours vouloir le meilleur des gens, cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie aussi tous les membres du jury d'avoir accepté de se déplacer et de juger de mon travail durant cette thèse.

Je remercie également le Fond pour la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture (F.R.I.A.) pour avoir soutenu mon thème de recherche pendant ces quatre années ainsi que les Facultés de Namur pour m'avoir permis de terminer la rédaction.

Durant cette thèse, j'ai effectué deux séjours de plusieurs mois : le premier à la Technische Universiteit Delft et le second à la K. U. Leuven. Je n'oublierai jamais l'accueil formidable du professeur Cees Dekker à Delft qui m'a directement intégré dans son équipe avec chaleur.

Alle beschreven resultaten over de coiled nanobuizen werden bekomen in het Laboratorium voor Vaste Stoffysica en Magnetisme van de K.U.Leuven. Deze samenwerking werd mogelijk dankzij de gastvrijheid van professor Dr. Chris Van Haesendonck. Ik zou hem willen danken voor zijn warm onthaal, zijn vriendelijkheid en het advies dat hij mij gegeven heeft gedurende dit verblijf.

Het is dankzij het volledige Scanning Probe team dat de sfeer zo goed is. Ik zou graag Maarten, An, Eric, Ruud, Nele, Gunther en Dieter willen danken voor hun levensvreugde en de vriendelijkheid waarmee zij mij heb-

ben ontvangen in hun groep. Ik zou hen graag allen willen danken voor hun moeite om mijn nederlands te begrijpen en mij vriendelijk te verbeteren. Dankzij hen spreek ik nu vlotter nederlands maar vooral met meer zelfvertrouwen. Ik zou graag Maarten Cannaerts, An Depuydt et Eric Seynaeve meer bepaald willen danken voor hun hulp en vriendelijkheid sinds de eerste dag.

I would like to thank Dr. Alexander Volodin for all his help during and after the measurements for explaining me the AFM tool, correcting the articles and taking time to answer all my questions.

De nombreux théoriciens sont, au cours de ces quatre années, venus à mon secours. Je voudrais remercier les professeurs Philippe Lambin et Jean-Pol Vigneron pour leur disponibilité et l'efficacité avec laquelle ils ont répondu à toutes mes questions d'expérimentatrice. Luc Henrard a, lui aussi, contribué à ma compréhension de la physique. Toujours là pour répondre aux plus stupides de mes questions, avec bon sens et rigueur, il a parfois été surnommé "Monsieur dernière chance" pour sa capacité à résoudre un problème alors que je ne savais vraiment plus quoi faire.

Il m'est impossible ici d'oublier Vincent Meunier. Un paragraphe entier ne suffirait pas à le remercier. Toujours à l'écoute de mes questions, il a toujours trouvé le temps de me répondre et a même été capable de corriger un chapitre de thèse en une demi-journée. Sans ses nombreuses simulations et images, ma thèse ne serait certainement pas aussi belle.

Je tiens également à remercier Richard Martel. C'est grâce à l'échantillon qu'il m'a envoyé que le chapitre sur les nanotubes de carbone mono-feuilles est si complet. Merci Richard pour tous les encouragements, la bienveillance avec laquelle tu m'as écoutée et la confiance que tu m'a accordée à un moment où j'étais prête à tout abandonner. Merci aussi à Vincent Derycke pour l'aide qu'il m'a apportée et tous les conseils qu'il m'a prodigués. Je ne peux m'empêcher d'admirer les gens qui sont prêts à prendre du temps et tout miser sur quelqu'un à l'autre bout du monde qui n'a même pas encore fait ses preuves.

Je n'imaginai pas, en arrivant au LASMOS, que l'ambiance allait être

aussi exceptionnelle. Merci à tous pour la joie que j'ai, chaque matin, à venir travailler. Un grand merci à Jacques pour m'avoir appris les subtilités du football (en rouge et blanc) et à Vincent pour tous les fous rires à midi et l'assistance technique de première qualité. Grâce à toi Aladdin, j'ai découvert une autre culture et une autre manière de penser, pourtant si proche de la mienne. Je te remercie pour tous ces échanges parfois très profonds. Merci également à Christophe Silien pour les échanges constructifs sur la STM et à Laurent Grawet que j'ai appris à connaître ces derniers mois. Cette thèse ne serait certainement pas aussi belle sans les corrections de Yves, "Monsieur réponse à tout". Impossible de parler de physique avec lui, il a toujours raison ! Je dois lui avouer qu'il m'a parfois fallu utiliser toutes mes ressources pour rendre ce manuscrit plus "positif". Mais comme toujours, tu avais raison Yves, c'est nettement mieux ainsi !

Un immense merci aussi à tous les "locataires" du paysagé. Notre "chef de bureau", Laurent a une main de leader dans un gant de velours. Face à ma mauvaise foi et parfois ma mauvaise humeur, il oppose un calme olympien et une impartialité étonnante. Il m'a aussi énormément appris sur les enfants. Jean-Jacques, quant à lui, a beau parfois me désespérer, c'est le meilleur ami qu'on puisse trouver. Toujours prêt à rendre service, il se couperait en quatre pour un ordinateur.

Cédric est le seul, dans ce laboratoire, qui peut imaginer ce que représente de passer des journées, des semaines et des mois dans une cave sans fenêtre, de deux mètres sur deux, à regarder défiler des images sur un écran d'ordinateur. Au-delà de toutes nos expériences partagées, j'espère que notre amitié du premier jour durera encore de nombreuses années. Quant au transfuge Yannick, je suis sûre qu'il rêve encore la nuit de la STM...

Bientôt neuf ans que j'ai passés en compagnie de Christophe. Depuis quatre ans, il est à mes côtés en tant que "plus meilleur ami" comme dirait Pascal. Son flegme légendaire n'a d'égal que sa gentillesse. Et c'est avec énormément de plaisir que je me rappelle de toutes les petites piques lancées de part et d'autre... comme un vrai frère !

Et puis, merci à toi, Gauthier, le rayon de soleil de ma vie. Quel plaisir

de savoir que, chaque soir, on va retrouver un joyeux petit lutin heureux de jouer et de faire des farces à ses parents. Ton sourire, Gauthier, éclaire depuis 17 mois chaque instant de ma vie.

Enfin, cette thèse ne signifierai rien sans la présence constante de Pascal à mes côtés. Toi qui a essuyé mes coups de gueules et mes coups de blues durant ces quatre années, qui m'a écoutée et souvent remotivée, toi, aussi, qui m'a donné le plus beau bébé du monde, je ne sais comment te remercier. J'espère juste, qu'un jour, ce sera à mon tour de t'aider de la sorte.

Priscilla Simonis
15 avril 2003

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 Théorie de la microscopie à effet tunnel	7
1.1 Historique	7
1.2 Un modèle simplifié de l'effet tunnel	10
1.2.1 La méthode du hamiltonien de transfert	11
1.3 Approximation de Tersoff et Hamman	15
1.4 La résolution du STM	18
1.5 Théorie de la spectroscopie à effet tunnel	21
2 Théorie de la Microscopie à Force Atomique (AFM)	25
2.1 Etude de la déflexion d'un levier	26
2.2 Les interactions à grande distance : le mode non-contact	30
2.2.1 Les forces de van der Waals	30
2.2.2 La force de dispersion.	31
2.2.3 Interaction de van der Waals entre un atome et une surface plane	33
2.3 Les interactions à faible distance : le mode contact	35
3 Les nanotubes de carbone	41
3.1 Le graphite	41
3.1.1 Structure de bandes du graphène	44
3.1.2 Structure de bandes du graphite	45
3.2 Les nanotubes de carbone	48
3.2.1 Propriétés structurales des nanotubes de carbone .	49

3.2.2	Propriétés électroniques des nanotubes de carbone	53
3.3	Les nanotubes hélicoïdaux	61
3.3.1	Structure des hélices	61
3.4	Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone	63
3.4.1	La condensation catalysée en phase vapeur	63
3.4.2	La synthèse par vaporisation laser	66
3.4.3	Applications	66
4	Le microscope à effet tunnel	69
4.1	Le mode à hauteur constante	71
4.2	Le mode à courant constant	72
4.3	La spectroscopie à effet tunnel	73
4.4	Les pointes	76
4.5	Le scanner piézo-électrique	78
4.6	La boucle de contre-réaction	81
4.7	Le système anti-vibrations	82
4.8	Les instruments	83
5	Le Microscope à Force Atomique	87
5.1	Les pointes et les leviers	88
5.2	Le système de détection	92
5.3	Les modes d'opération	93
5.3.1	Le mode contact	95
5.3.2	Le mode non-contact	99
5.3.3	Le mode à contact intermittent	101
5.4	Les instruments	102
	Résultats expérimentaux	107
6	Analyse du graphite HOPG	109
6.1	Introduction	109
6.2	Résolution atomique du graphite	110
6.3	Spectroscopie sur le graphite	116
6.4	Analyse d'un effet de Moiré	122
6.5	Analyse d'un joint de grain de graphite	138

7	Les nanotubes de carbone hélicoïdaux	149
7.1	Préparation des échantillons	149
7.1.1	Le substrat de silicium	149
7.1.2	Les nanotubes de carbone	151
7.2	Microscopie électronique sur les nanotubes hélicoïdaux étroits	153
7.3	Microscopie à Force Atomique (AFM) sur un nanotube hélicoïdal de petit pas	157
7.3.1	Déformation due à la pointe	164
7.3.2	Transfert d'énergie entre la pointe et l'échantillon .	164
7.3.3	Amortissement aérodynamique	165
7.3.4	Interaction de Van der Waals avec le substrat . . .	166
7.3.5	Capillarité	168
7.3.6	Influence du faisceau électronique du SEM	169
7.4	Modulation de Force en AFM	172
7.5	Tentative de microscopie à effet tunnel sur un nanotube hélicoïdal	175
8	Les Nanotubes de carbone monofeuillets	181
8.1	Préparation des échantillons	181
8.1.1	Concentration des nanotubes en solution	182
8.1.2	Le solvant	182
8.1.3	La dispersion des nanotubes dans leur solvant . . .	183
8.1.4	La méthode de dépôt	183
8.1.5	L'échantillon de carbure de silicium	184
8.2	Résolution atomique d'un nanotube monofeuillet	186
8.3	Résolution atomique sur l'extrémité de nanotubes	195
8.4	Spectroscopie sur un nanotube monofeuillet	200
8.5	Conclusion	207
8.6	Suggestions et perspectives	208
	Conclusions	211
A	Théorie de la Microscopie à effet tunnel	219
A.1	Approche de Bardeen modifiée	219
A.1.1	Elements de matrice de Bardeen	223
A.2	Théorie de Tersoff et Hamman	225
A.2.1	Les fonctions d'onde de la surface	225
A.2.2	Les fonctions d'onde de la pointe	228

A.2.3	Calcul de la matrice de Bardeen	232
A.2.4	Calcul du courant tunnel	233
B	Caractéristiques des leviers et pointes AFM	237
	Références	241

Introduction

Depuis la nuit des temps, les hommes sont les seuls êtres vivants à s'être intéressés à leur environnement. Ils ont toujours, avec les moyens disponibles, cherché à comprendre l'origine de ce qu'ils voyaient. Ainsi, depuis plusieurs centaines d'années, les microscopes optiques sont utilisés pour observer la nature qui nous entoure. Ils nous ont montré à la fois sa beauté et sa complexité. Il y a un peu plus de cent ans, en 1900, nos arrière-grand-parents ne connaissaient que ce moyen-là pour observer les cellules animales et végétales. On venait à peine de découvrir, grâce à Thomson, l'existence de particules chargées négativement. Ces particules seront plus tard appelées électrons.

En deux générations, les choses ont fortement évolué. Nos parents ont vu la naissance des premiers microscopes électroniques à balayage (vers 1960). Ceux-ci utilisent les électrons de la même manière qu'on utilise la lumière dans un microscope optique classique. Les grossissements atteints sont fabuleux : près de 30 000 fois la taille de l'objet examiné. Le microscope électronique ouvre des voies nouvelles pour l'observation des structures de très petites dimensions. En bactériologie par exemple, des micro-organismes dont on connaissait l'existence vont être vus pour la première fois : il s'agit des virus.

Et, depuis vingt ans, une nouvelle ère de la microscopie a de nouveau vu le jour. Utilisant elle aussi les électrons, elle est nommée microscopie à effet tunnel. A l'adage "toujours plus loin, toujours plus haut", ces microscopes répondent au contraire "toujours plus près, toujours plus petit". En effet, alors que, pour les microscopes électroniques, la source d'électrons se situe très loin de l'échantillon, dans un microscope à effet tunnel, la pointe qui émet les électrons est placée à moins d'un milliardième de

mètre de la surface. De plus, son pouvoir de résolution est tel qu'il permet de distinguer une des plus petites entités formant la matière : les atomes. Le microscope à effet tunnel nous autorise à entrer au cœur même de la matière, pour percer certains de ses secrets.

Parallèlement à cela, nous vivons à l'heure de la miniaturisation. Aucun domaine n'est épargné : manipulateurs et valves cardiaques de plus en plus petits pour les opérations chirurgicales, microprocesseurs dont la taille ne cesse de se réduire tout comme l'électronique associée, manipulation d'un seul gène à la fois en biologie, GSM et ordinateurs portables, etc.

Mais, tout doucement, nous atteignons la limite moléculaire et de nombreuses questions subsistent : comment réduire encore la taille d'un microprocesseur ? Quels seront les effets quantiques qui surviendront dans des structures si confinées ? Est-il possible de créer une valve ou un manipulateur de taille nanoscopique ? Comment le créer et comment le faire fonctionner ? Est-il possible de manipuler l'ADN base par base ou d'administrer les médicaments molécule par molécule ?

La découverte des fullerènes puis des nanotubes de carbone a ouvert de nouvelles possibilités de recherche dans cette direction. Les nanotubes, de petites molécules en forme de tuyau, sont de loin les plus intéressants. Ces petits tubes, composés uniquement de carbone, ont un diamètre d'environ un milliardième de mètre et sont mille fois plus longs. Mais, ne vous fiez pas aux apparences : "touti rikkiki, maous costaud".

Les nanotubes de carbone ont des propriétés extraordinaires. Ils sont cinq fois plus résistants que l'acier tout en restant flexibles. Ils ont aussi des propriétés électroniques formidables : selon leur genre, ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Leur petite taille, associée à toutes ces caractéristiques, en font des candidats idéaux pour de nombreuses applications de miniaturisation : dans les puces d'ordinateurs on pourrait remplacer le silicium par une seule molécule. Leur forme longiligne et la possibilité de les remplir de seulement quelques petites molécules spécifiques en font aussi des candidats idéaux pour détecter des quantités infimes de gaz ou administrer des doses infinitésimales de médicaments. La versatilité de leur forme nous permet par ailleurs d'envisager la création

de nano-écrous, de nano-engrenages ou encore de nano-bobines. De plus, pour les applications biomédicales, ils n'entraîneraient aucun rejet de la part des tissus receveurs car ils sont constitués uniquement de carbone.

Mais, pour réaliser tous ces exploits, il est indispensable de contrôler très précisément la croissance des nanotubes, leur forme, leur structure, leurs propriétés électroniques ainsi que la manière dont ils sont disposés sur le substrat. Il est impossible, en effet, d'imaginer un nanotube remplaçant le silicium dans un ordinateur sans un contrôle préalable de ses caractéristiques. Pour une application industrielle, celui-ci doit être effectué de manière routinière, à température ambiante et à l'air.

Notre travail s'inscrit directement dans ce thème de recherche. En effet, nous avons étudié par microscopie (STM) et spectroscopie (STS) à effet tunnel et microscopie à force atomique (AFM) le substrat sur lequel sont déposés les nanotubes, les nanotubes eux-même ainsi que l'influence du substrat. Pour cela, le microscope à effet tunnel est l'outil idéal. Il permet d'analyser à la fois la structure et les propriétés électroniques de matériaux nanoscopiques avec une résolution sans pareil. Il est ainsi possible, avec un STM, de détecter la présence de défauts dans la structure du tube ainsi que la variation locale de ses propriétés électroniques en découlant. Le microscope à force atomique, quant à lui, est indispensable pour manipuler des objets de si petite taille.

Nous avons commencé ce travail par l'analyse de substrats de graphite HOPG. Le graphite est un matériau lamellaire composé uniquement de carbone. C'est un des meilleurs candidats pour soutenir les nanotubes car il est bon marché, ne s'oxyde pas à l'air et sa structure est très semblable à celle d'un nanotube de carbone. Ainsi, certains phénomènes visibles sur des nanotubes, sont similaires à ce que l'on pourrait observer sur du graphite. La structure du graphite ainsi que ses propriétés électroniques ont été étudiées puis plusieurs particularités de faible extension spatiale ont été analysées.

Nous avons poursuivi notre quête de la miniaturisation par l'étude des nanotubes hélicoïdaux. Très rares, ces tubes en forme d'hélice seront étudiés par microscopie à force atomique. Cette technique nous donne une

image à trois dimensions des hélices tout en évitant de les détruire. De nombreuses recherches sont encore en cours pour déterminer expérimentalement la structure atomique et électronique locale de ces nanotubes hélicoïdaux. Mais, déjà, de nombreuses applications sont envisagées comme des nano-solénoïdes ou des nano-velcros.

Enfin, nous avons caractérisé par microscopie et spectroscopie à effet tunnel des structures encore plus petites : des nanotubes de carbone monofeuillets. Ceux-ci, d'un diamètre proche d'un milliardième de mètre, ressemblent à un feuillet graphitique enroulé sur lui-même. Grâce à la technique de la STM, il est possible de déterminer la manière dont ce feuillet graphitique est enroulé et d'en déduire ses caractéristiques électroniques, par la suite confrontées aux résultats spectroscopiques obtenus par STS. Nous avons, de plus, étudié l'extrémité d'un nanotube. En effet, pour de nombreuses applications industrielles (nano-pipettes ou détecteurs de gaz, émetteurs d'électrons pour écrans plats, etc.), il est indispensable de savoir si une calotte est présente et, le cas échéant, de connaître sa forme.

Toutes ces recherches visent à étudier les caractéristiques à la fois électroniques et structurales de ces systèmes miniatures. Au cours de cette thèse, un soin particulier a été accordé à la reproductibilité des mesures et à l'homogénéité des échantillons. Cela s'est fait notamment grâce à une collaboration étroite avec d'autres scientifiques ainsi qu'à l'interaction avec plusieurs laboratoires produisant les nanotubes de carbone.

Nous avons, dans cet ouvrage, organisé le texte le long de trois thèmes qui constituent autant de parties différentes. La première partie est un ensemble de prérequis théoriques dont le but est de faciliter la compréhension des phénomènes présents dans les microscopies à effet tunnel et à force atomique. Nous commençons par la théorie de l'effet tunnel, à la base de la microscopie du même nom. Cette théorie, capitale pour comprendre les images obtenues et les interpréter, a été développée par Bardeen puis Tersoff et Hamman et entièrement recalculée au cours de notre thèse. Les développements complets sont joints dans l'annexe A.

Le deuxième volet de la première partie est consacré au microscope à force atomique. Un peu différent du microscope à effet tunnel, il per-

met d'analyser des échantillons isolants en mesurant la force exercée entre la pointe et l'échantillon. Nous expliquons brièvement l'origine des forces agissant entre la pointe et l'échantillon, et ce pour les différents modes de mesures. Ces forces, attractives ou répulsives sont à la source de la résolution du microscope à force atomique.

Dans le troisième volet, nous présentons les caractéristiques générales du graphite pyrolytique et des nanotubes de carbone. Nous y rappelons les propriétés structurales et électroniques du graphite puis des nanotubes de carbone. Nous nous arrêtons ensuite brièvement sur le cas particulier des nanotubes de carbone hélicoïdaux. Enfin, les différentes techniques de synthèse des nanotubes de carbone sont exposées.

Au cours des quatre années de notre thèse, nous avons tout d'abord acheté, installé et testé un microscope à effet tunnel au laboratoire LASMOS. Cela fut à la fois lent et très instructif. La deuxième partie de cette thèse rend compte de ce travail et spécifie les différents microscopes utilisés et la manière de s'en servir. Elle a pour but principal de servir de référence à tous les futurs microscopistes du laboratoire LASMOS. Dans la première section, nous présentons le microscope à effet tunnel Multimode Nanoscope IIIa qui a été acheté. Les différents modes de mesures sont détaillés ainsi que les parties principales le composant. La deuxième section développe les différents modes de mesures du microscope à force atomique ainsi que les quelques constituants importants de l'appareil tels que le levier ou la pointe.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la troisième partie. Ils sont divisés en trois chapitres. Dans le premier, nous analysons le substrat de graphite HOPG à la fois en microscopie et spectroscopie à effet tunnel. La résolution atomique est obtenue et la spectroscopie comparée à la densité d'états théorique du graphite. Nous passons ensuite à l'analyse d'une figure de Moiré. Cette figure est obtenue par la rotation d'un feuillet dans l'empilement des couches du graphite. La résolution atomique est ici aussi réalisée à la fois sur la super-structure et sur le graphite. Une étude théorique est menée pour attribuer les différentes zones observées à des empilements spécifiques du graphite. Enfin, un joint entre deux grains graphitiques est étudié. La résolution atomique est comparée à plusieurs

modèles théoriques et permet de déterminer la structure de la jonction.

Le deuxième chapitre présente une analyse par microscopie à force atomique sur des nanotubes hélicoïdaux. Nous avons effectué cette recherche au cours de notre séjour au laboratoire de Vaste Stoffysica en Magnetisme à la K.U.Leuven. Nous expliquons tout d'abord la méthode de préparation des échantillons, et poursuivons par une analyse par microscopie électronique d'un nanotube hélicoïdal. Ensuite, la comparaison avec des mesures en microscopie à force atomique sur la même hélice est étudiée en détails. Enfin, nous présentons plusieurs mesures préliminaires en modulation de force et microscopie à effet tunnel sur ces hélices.

Le dernier chapitre concerne l'étude par microscopie et spectroscopie à effet tunnel de nanotubes de carbone monofeuillets. Nous commençons par expliquer la manière d'élaborer les échantillons ainsi que l'optimisation de chacun des paramètres de préparation. Nous caractérisons ensuite des nanotubes de carbone monofeuillets inclus dans une corde. La résolution atomique sur différents tubes est obtenue et permet de calculer les indices de chacun d'eux. Nous continuons cette recherche par l'étude de l'extrémité d'un nanotube. Ici aussi la résolution atomique est réalisée et la présence de pentagones est mise en évidence. Enfin, nous terminons cette partie par l'analyse par spectroscopie à effet tunnel d'une corde de nanotubes monofeuillets. Les courbes sont discutées et comparées avec celles obtenues sur le substrat de graphite. Le défi des mesures spectroscopiques à température ambiante et à l'air est mis en évidence et plusieurs perspectives en vue de le relever sont expliquées.

Pour terminer, du plus loin que je me souviens, j'ai choisi pour appareil de mesure le microscope à effet tunnel pour la beauté des images. En effet, contrairement aux autres techniques de mesures qui ne donnent que des courbes contenant parfois quelques pics, nous sommes ici en présence d'images tridimensionnelles à l'échelle nanoscopique de notre monde. Je vous invite donc, au-delà des résultats scientifiques, à découvrir avec moi la beauté cachée de chaque image et à admirer le carbone dans son infinie diversité. Bienvenue dans "Nanocosmos".

Chapitre 1

Théorie de la microscopie à effet tunnel

1.1 Historique

Les lentilles optiques sont connues depuis la plus haute Antiquité. Ainsi, Pline l'Ancien (23–79) raconte que Néron, myope, utilisait une émeraude pour contempler les combats de gladiateurs. Cette application des lentilles reste toutefois un cas isolé. Ce n'est que vers 1290, lorsque le moine franciscain Bacon montre que les lentilles peuvent être employées pour corriger les défauts de l'oeil, que les lunettes sont inventées. Elles se répandent alors très rapidement dans toute l'Europe.

L'utilisation de lentilles pour observer des objets minuscules n'est apparue qu'au XVI^e siècle. Le premier microscope (du grec *μικρος* : petit et *σκοπειν* : examiner) est composé de deux lentilles convergentes et inventé par le hollandais Zacharias Jansen vers 1595. Malheureusement, il n'existe plus aucun exemple de ces premiers microscopes Jansen actuellement. Quant à l'inventeur de la microscopie, on suppose souvent qu'il s'agit du drapier hollandais Antoni van Leeuwenhoek (1632–1723), essentiellement pour ses nombreuses observations et publications réalisées grâce à un microscope simple, construit de ses mains. Il est ainsi le premier à décrire les bactéries, les protozoaires, etc [1, 2]. Au cours des siècles suivants, les microscopes n'ont cessé de s'améliorer : diminution des aberrations, meilleure qualité de l'optique et de la mécanique, système d'éclairage, etc.

Cependant, la résolution du microscope optique est toujours limitée à environ $0.3\ \mu\text{m}$ par la diffraction, ce qui empêche d'observer des objets de plus petite taille.

La résolution d'un microscope optique est définie par :

$$\Delta x = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta}. \quad (1.1)$$

Dans cette équation, Δx est le pouvoir de résolution, λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et θ est l'angle d'ouverture de l'objectif. Cette équation porte le nom de *formule d'Abbe*, du nom du physicien Ernst Karl Abbe (1840-1905) qui l'a établie. Cette formule est basée sur le critère de Rayleigh, signifiant qu'il est impossible de résoudre deux points tant que le centre du disque d'Airy du premier point ne coïncide pas avec le premier minimum du disque d'Airy du second point.

Grâce à la formule d'Abbe, il a été possible d'augmenter le pouvoir de résolution des microscopes optiques. Initialement, il était limité à environ $0.3\ \mu\text{m}$. L'analyse en lumière bleue (pour diminuer la longueur d'onde), ensuite, l'emploi d'eau ou d'huile pour que l'indice de réfraction du milieu soit plus important ont permis de parvenir à des résolutions de l'ordre de $0.2\ \mu\text{m}$. Puis, le meilleur moyen d'augmenter la résolution étant encore de diminuer la longueur d'onde du faisceau incident, on a utilisé non plus de la lumière mais des électrons accélérés. L'idée du microscope électronique était née.

Les premiers à décrire les concepts du microscope électronique sont Knoll et Ruska [3] en 1935. Trois ans plus tard, M. von Ardenne construit le premier "microscope électronique à balayage en transmission" (scanning transmission electron microscope ou STEM) en modifiant un microscope électronique à transmission (TEM) [4, 5]. Le microscope électronique à balayage (SEM) moderne a été développé par Sir Charles W. Oatley avec ses étudiants à l'université de Cambridge de 1948 à 1961 [6, 7]. Bien qu'on l'utilise encore couramment pour de nombreuses recherches, le SEM a un désavantage important : il ne permet pas d'observer des organismes vivants.

Il manquait encore un microscope capable d'analyser les propriétés électroniques des surfaces sans les détruire et de déterminer leur topographie avec une bien meilleure résolution : distinguer chaque atome séparément. Le seul moyen pour obtenir une telle résolution est de contourner le critère de Rayleigh. Pour cela, il faut disposer la source d'électrons tout près de l'échantillon, c'est à dire à une distance de l'ordre de la longueur d'onde des électrons. On se situe alors dans le régime de champ proche régi par la diffraction de Fresnel.

Le premier "microscope" de ce type est le Topografiner inventé par Russel Young en 1971 [8]. Il est l'ancêtre des microscopes à effet tunnel. Une forte tension est appliquée entre une pointe de tungstène et l'échantillon métallique à analyser. La pointe est maintenue à une distance d'environ 100 Å de la surface et la balaye grâce à des céramiques piézo-électriques.

Or, lorsque deux métaux se trouvent séparés l'un de l'autre par un milieu isolant de quelques Å d'épaisseur, d'un point de vue classique, il est impossible pour un électron ayant une énergie plus petite que la barrière de potentiel, de traverser cette dernière pour rejoindre l'autre métal. Néanmoins, la mécanique quantique a montré qu'un électron d'énergie plus petite que la barrière de potentiel a une probabilité non nulle de la franchir [9]. C'est ce qu'on appelle "l'effet tunnel". Ce courant tunnel varie exponentiellement avec la distance entre les deux électrodes.

Russel Young a montré expérimentalement la présence de ce courant tunnel [8]. Suite à cela, le premier microscope utilisant l'effet tunnel (STM) voit le jour en 1982, inventé par G. Binnig et H. Rohrer, qui sont récompensés pour leur travail par le prix Nobel de physique en 1986 [10]. Leur microscope initial fonctionnait sous ultra-haut vide (UHV) et à basse température. Rapidement, Binnig et Rohrer se rendent compte que la température ambiante ainsi qu'un vide moyen sont suffisants pour utiliser leur microscope à effet tunnel. Les premières images qu'ils obtiennent montrent les marches monoatomiques de l'Au(110) et du CaIrSn₄(110) [11, 12, 13].

De manière à mieux comprendre le principe de la microscopie à effet tunnel, il est primordial de développer une théorie microscopique du cou-

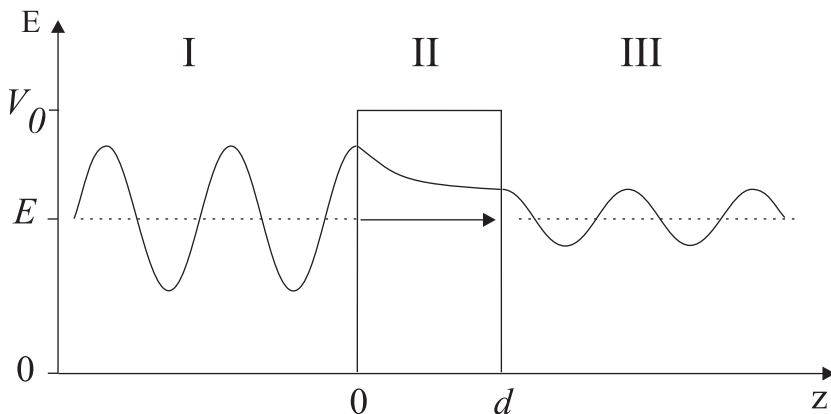


FIG. 1.1. Schéma de la fonction d'onde d'un électron traversant une barrière de potentiel à une dimension de largeur d et de hauteur V_0 .

rant tunnel à trois dimensions. Deux approches sont possibles. Dans la méthode de diffusion, on résout l'équation de Schrödinger pour l'interface pointe-échantillon en calculant le courant grâce aux coefficients de transmission et de réflexion des ondes électroniques à travers la barrière. Cette technique a été implémentée par Garcia [14] et Stoll [15]. La seconde méthode consiste à utiliser le formalisme du hamiltonien de transfert. Elle a été principalement développée par Tersoff et Hamman [17] et Baratoff [18]. C'est cette dernière que nous allons présenter dans les pages qui suivent.

1.2 Un modèle simplifié de l'effet tunnel

Dans le cas le plus simple, le courant tunnel provient d'un courant électronique à une dimension à travers une barrière de potentiel de forme carrée comme schématisé à la Figure 1.1.

On considère une barrière de potentiel de cette forme, de hauteur V_0 et de largeur d et l'on examine le cas d'un électron incident d'énergie $E < V_0$. L'état de cet électron est décrit par une fonction d'onde $\psi(z)$ qui satisfait l'équation de Schrödinger dépendant du temps dans les trois

régions représentées à la Figure 1.1 :

$$\psi_1 = e^{ikz} + A e^{-ikz} \quad \text{avec } k^2 = (2m/\hbar^2)E, \quad (1.2a)$$

$$\psi_2 = B e^{-\kappa z} + C e^{\kappa z} \quad \text{avec } \kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}, \quad (1.2b)$$

$$\psi_3 = D e^{ikz}. \quad (1.2c)$$

Le coefficient de transmission tunnel à travers la barrière, T , qui est égal au rapport entre les densités de courant transmis j_t et incident j_i vaut, dans le cas d'une barrière de potentiel d'épaisseur relativement importante ($\kappa d \gg 1$),

$$T \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa d}. \quad (1.3)$$

Le courant tunnel dépend donc exponentiellement de la racine carrée de la hauteur effective de la barrière $\sqrt{(V_0 - E)}$ et de la largeur de la barrière d . Ainsi, pour un métal de travail d'extraction $\phi = 4$ eV, $\kappa \simeq 0.1 \text{ nm}^{-1}$ et le facteur exponentiel est de l'ordre de 10^{-5} . Par conséquent, un changement de 1 Å dans la largeur de la barrière modifie le coefficient de transmission d'un ordre de grandeur.

Pour modéliser le courant tunnel, dans le cas des barrières minces, l'approche par perturbation est la plus appropriée. La barrière de potentiel n'est en réalité pas carrée. En effet, les travaux d'extraction de la pointe et de l'échantillon ainsi que la tension appliquée induisent une asymétrie. De plus, les coins de la barrière sont lissés et la barrière s'affine à cause du potentiel image ressenti par les électrons traversant la barrière [19].

La grande sensibilité du courant tunnel à la largeur de la barrière est à l'origine de l'excellente résolution du microscope à effet tunnel.

1.2.1 La méthode du hamiltonien de transfert

Dans ce paragraphe, nous évaluerons le courant tunnel à travers une barrière de potentiel par la méthode du hamiltonien de transfert de Bar-

deen [20]. Cette théorie possède l'avantage d'expliquer le comportement du STM pour différents types de pointes et de surfaces, et cela de manière simple. Ensuite, nous présenterons au paragraphe suivant l'approximation de Tersoff et Hamman. En modélisant la pointe par une sphère, cette approximation a permis une compréhension plus directe et intuitive des images STM.

Plutôt que de calculer une solution du système pointe-échantillon couplé, Bardeen a eu l'idée d'utiliser la théorie des perturbations pour calculer la solution des deux sous-systèmes séparés. Il évite ainsi de modéliser le comportement du courant tunnel dans la barrière. Dans sa méthode, celui-ci est vu comme le recouvrement des fonctions d'onde non perturbées de la pointe et de l'échantillon. C'est la plus importante des approximations faites par Bardeen. Il prévoit en effet que les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon ne sont mutuellement pas perturbées. Ce formalisme n'est donc valable que lorsque le couplage entre les deux électrodes est faible.

Considérons une pointe s'approchant de l'échantillon, comme présenté à la Figure 1.2. Un électron de la pointe ressent un potentiel $U_t(\vec{r})$ tandis qu'un électron de l'échantillon est soumis à un potentiel $U_s(\vec{r})$. On choisit ces potentiels de telle manière que

$$U = U_s + U_t \quad \text{et} \quad U_s U_t = 0$$

Aux temps $t < 0$, on considère que la pointe ne s'est pas encore approchée de l'échantillon. On a donc $U_t = 0$ et l'équation de Schrödinger pour l'échantillon est :

$$(T + U_s)\psi_\mu = E_\mu\psi_\mu \quad \text{avec} \quad T = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 \quad (1.4)$$

ψ_μ sont les fonctions d'onde non perturbées de l'échantillon, E_μ les valeurs propres correspondantes, $\hbar$ la constante de Planck et m la masse de l'électron.

Au temps $t > 0$, on approche la pointe de la surface et le système évolue selon l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (T + U_s + U_t) \psi. \quad (1.5)$$

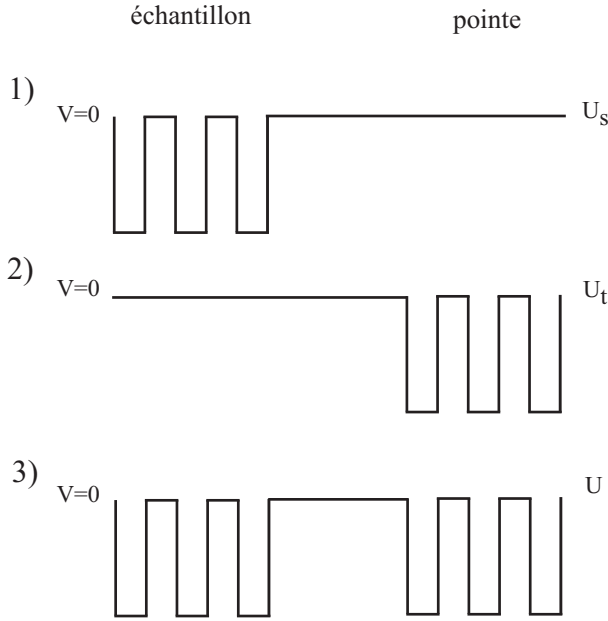


FIG. 1.2. Schéma du potentiel (U_t) de la pointe seule, du potentiel (U_s) de l'échantillon seul, ainsi que du potentiel (U) lorsque la pointe s'est rapprochée de l'échantillon

En traitant le problème par perturbation au premier ordre (pour plus de détails des calculs, voir Annexe A), la probabilité de transition P_λ d'un électron passant d'un état occupé de l'échantillon ψ_μ d'énergie E_μ vers un état vide de la pointe χ_λ d'énergie E_λ est donnée par la **Règle d'or de Fermi** :

$$P_\lambda = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_\mu). \quad (1.6)$$

La fonction delta tient compte de la conservation de l'énergie car on ne se préoccupe ici que de l'effet tunnel élastique. Cette relation simple permet de calculer la probabilité de transition en fonction du temps entre deux états propres du système non perturbé.

Le principal problème reste d'évaluer les éléments de la matrice tunnel

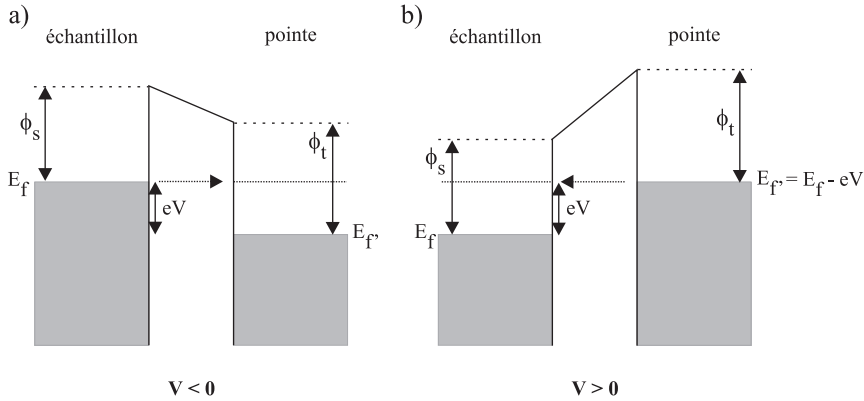


FIG. 1.3. Représentation de l'influence de la tension de polarisation sur le courant tunnel. $\phi_{s(t)}$ est le travail d'extraction de l'échantillon (pointe) et V la tension appliquée à l'échantillon. a) Lorsque la tension est négative, les électrons tunnelent de l'échantillon vers la pointe. On sonde alors les états liés de l'échantillon. b) Lorsque la tension est positive, les électrons passent de la pointe vers des états libres de l'échantillon.

$\langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle$. Bardeen introduit [20], pour les éléments du couplage pointe-échantillon, la formulation suivante :

$$\begin{aligned}
 |M_{\lambda\mu}| &= \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} \left[\chi_\lambda^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_\mu(\vec{r}) - \psi_\mu(\vec{r}) \vec{\nabla} \chi_\lambda^*(\vec{r}) \right] \cdot d\vec{S} \quad (1.7)
 \end{aligned}$$

où Σ est une surface quelconque entourant la pointe. Remarquons que, selon les conditions initiales (i.e. la tension appliquée), le courant se propagera de la pointe vers l'échantillon ou inversement (Figure 1.3). Il est donc nécessaire, dans le calcul du courant tunnel, de sommer toutes ces contributions. Le courant tunnel total à travers la barrière vaut alors

$$\begin{aligned}
I &= \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M_{\lambda\mu}|^2 [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \\
&\quad \times \rho_t(E_F + \epsilon) \rho_s(E_F - eV + \epsilon) d\epsilon
\end{aligned} \tag{1.8}$$

avec e la charge de l'électron (< 0), V la tension appliquée à l'échantillon, ρ_s la densité d'états (DOS) de l'échantillon, ρ_t la densité d'états de la pointe et f la fonction de Fermi-Dirac qui donne le taux d'occupation des niveaux énergétiques. Les éléments de la matrice tunnel sont quasi constants. Dans la limite des faibles tensions et des basses températures, cette équation se réduit donc à

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} |M|^2 \int_0^{eV} \rho_t(E_F + \epsilon) \rho_s(E_F - eV + \epsilon) d\epsilon. \tag{1.9}$$

Le courant tunnel est déterminé par la convolution des densités d'états de la pointe et de l'échantillon. Les deux électrodes contribuent de manière symétrique au courant tunnel. Signalons aussi que tous les états électroniques situés entre le niveau de Fermi et $E_F - eV$ contribuent au courant tunnel.

1.3 Approximation de Tersoff et Hamman

Nous venons de voir que la théorie du courant tunnel ne fait aucune distinction entre la contribution de la structure électronique de l'échantillon et celle de la pointe. Pourtant, en STM, cette distinction est cruciale. Idéalement, on souhaiterait avoir une mesure de l'échantillon directement reliée à ses propriétés physiques. Or, même si on a une idée de l'arrangement en surface de l'échantillon, on ne connaît pas la structure atomique et électronique de l'apex de la pointe. On ne sait donc pas comment elle intervient dans le courant tunnel. De plus, chaque pointe est différente parce que les procédés de fabrication ne sont pas totalement reproductibles.

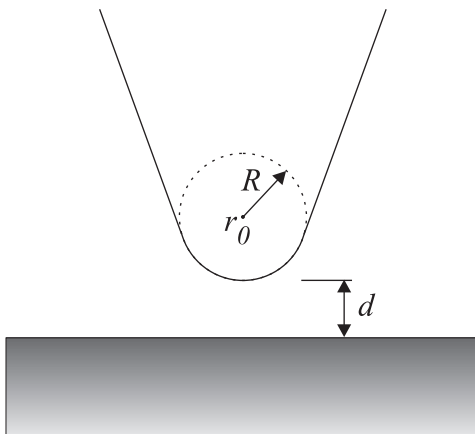


FIG. 1.4. Schéma de la configuration tunnel pour l'approximation de Tersoff et Hamman. La pointe peut avoir une forme arbitraire mais elle est considérée comme sphérique à son apex. Son rayon de courbure est R et la distance tunnel est d .

Tersoff et Hamman [17, 21] ont remarqué qu'il était possible de s'affranchir de l'influence de la pointe en considérant un cas particulier pour cette dernière. Ils ont modélisé l'apex de la pointe par un puits de potentiel sphérique, comme représenté à la Figure 1.4. A première vue, cette approximation peut paraître grossière. Elle se comprend pourtant facilement en se rendant compte que, pour obtenir une bonne résolution en STM, il faut une pointe très fine. Le cas le plus simple est donc une pointe sphérique de fonction d'onde de type s . Remarquons que l'approximation de Tersoff et Hamman est de modéliser la pointe macroscopiquement comme un puits de potentiel sphérique. Ils ne considèrent donc pas explicitement le cas d'une pointe terminée par un seul atome.

Les fonctions d'onde de la pointe dans la région du vide doivent satisfaire l'équation de Schrödinger. Si l'on résout cette équation en coordonnées sphériques et qu'on applique l'approximation des ondes s , on obtient les fonctions d'onde de la pointe sous la forme (voir détails des calculs en annexe A) :

$$\chi_\nu = \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{1}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (1.10)$$

avec Ω_t le volume de la pointe, R le rayon de courbure de la pointe, $\vec{r}_0$ le centre de courbure de l'apex de la pointe et κ défini comme dans l'équation (1.2a) avec $V = V_0$.

Quant aux fonctions d'onde de la surface dans la région du vide, elles valent

$$\psi_\mu = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} e^{-\sqrt{\kappa^2 + (\vec{k}_\parallel + \vec{G})^2} z} e^{i(\vec{k}_\parallel + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (1.11)$$

où Ω_s est le volume de l'échantillon, $\vec{k}_\parallel$ est un vecteur d'onde de Bloch de la surface et $\vec{G}$ un vecteur du réseau réciproque de la surface.

Pour calculer le courant tunnel, il est nécessaire d'obtenir une formulation plus simple de la matrice tunnel. A cet effet, on introduit les deux formules des fonctions d'onde de la pointe et l'échantillon dans les éléments de la matrice tunnel (équation 1.7), et on obtient, par l'utilisation des fonctions de Green,

$$M_{\nu\mu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{4\pi}{\kappa} \psi_\mu(\vec{r}_0) \quad (1.12)$$

Ces éléments de matrice sont déterminés par une intégrale située entièrement dans la barrière. Cette équation n'implique donc pas que la fonction d'onde de l'échantillon en $\vec{r}_0$ doit avoir un sens physique. On peut ensuite recalculer le courant tunnel, de manière similaire à Bardeen :

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V}{\hbar} \frac{\phi^2}{\kappa^4} R^2 e^{2\kappa R} D_t(E_F) \rho(\vec{r}_0; E_F) \quad (1.13)$$

avec D_t la densité d'états par unité de volume de la pointe et ϕ le travail d'extraction de l'échantillon. Dans cette équation, on a défini la densité d'états locale (LDOS) de l'échantillon à l'énergie E comme :

$$\rho(\vec{r}_0; E) \equiv \sum_{\mu} |\psi_{\mu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\mu} - E). \quad (1.14)$$

Dans ces conditions, la fonction d'onde de la pointe devient un facteur multiplicatif et n'est pas convoluée avec la densité d'états locale de la surface. L'influence de la pointe sera donc la même en chaque point de l'image STM. L'image STM a donc une interprétation évidente : **le courant tunnel est proportionnel à la densité d'états locale au niveau de Fermi de l'échantillon** évaluée au point $\vec{r}_0$. Les images STM obtenues à courant constant nous montrent donc une surface d'iso-densité d'états au niveau de Fermi de l'échantillon. Malheureusement, cette approximation n'est plus valable pour les pointes ayant une fonction d'onde avec une dépendance angulaire.

Or, dans notre cas, le platine possède une densité d'états au niveau de Fermi constituée à 98% d'états d et à 0.77% d'états s tandis que l'iridium a sa DOS composée à 96% d'états d et à 0.96% d'états s [22]. On voit donc que les fonctions d'onde d , fortement localisées, dominent largement la densité d'états au niveau de Fermi. Il serait donc nécessaire d'aborder une théorie tenant en compte les effets introduits par ce type d'orbitales. Nous n'entrerons pas dans ces détails ici mais le lecteur intéressé pourra se référer à la littérature [22, 23].

Notons enfin que, si on échange le rôle de la pointe et de la surface, la distribution du courant reste la même [23]. Ainsi, si une pointe de fonction d'onde à symétrie d balaye une surface contenant des atomes de fonctions d'onde s , l'image obtenue en mode à courant constant est équivalente à celle qu'on obtiendrait grâce à une pointe de fonction d'onde s balayant des atomes de fonction d'onde d .

1.4 La résolution du STM

Le principe qui régit la résolution des microscopes optiques est le principe d'incertitude de Heisenberg. Pour cette raison, les microscopistes ont longtemps pensé qu'il ne serait jamais possible de descendre en dessous de

la limite imposée par le critère de Rayleigh et, donc, d'observer des objets de dimension plus petite que la longueur d'onde de l'onde incidente. En fait, les relations d'incertitude ne limitent en rien la résolution théorique d'un instrument ; elles indiquent seulement quelle précision on peut espérer sur la position d'un objet pour une valeur donnée du vecteur d'onde. Si le vecteur d'onde utilisé était infini, la résolution pourrait être infinie. La quête d'une super-résolution subsiste donc toujours pour les microscopes classiques : les ondes progressives vérifient toujours la relation d'indétermination ; elles ne peuvent donc conduire qu'à une résolution vérifiant le critère de Rayleigh.

Par contre, lorsqu'on se situe en champ proche, les ondes électroniques impliquées dans le processus tunnel sont évanescentes et possèdent un vecteur d'onde complexe. Le principe d'incertitude de Heisenberg n'est donc plus applicable tel quel.

La résolution du STM, c'est-à-dire sa capacité à distinguer des objets de petite dimension, est limitée par la taille de la pointe à son extrémité et par la précision avec laquelle il est possible de déplacer cette pointe dans les trois directions x , y et z . Elle est de ce fait assez difficile à déterminer car elle dépend de manière critique de l'expérience.

Tersoff et Hamman ont montré que, selon leur modèle, la résolution spatiale du microscope vaut [17]

$$\Delta_{xy} \approx [2\kappa^{-1}(R + d)]^{1/2}. \quad (1.15)$$

Dans cette expression, la résolution latérale du STM est déterminée par les quantités géométriques R et d plutôt que par la longueur d'onde des électrons. C'est une caractéristique du régime de champ proche du microscope à effet tunnel. De plus, cette formule montre que pour obtenir de bonnes images, il faut soit se rapprocher de la surface (diminuer d), soit avoir une pointe avec un petit rayon de courbure (R). C'est ce que nous nous sommes efforcés de faire dans nos expériences. Malheureusement, il est parfois difficile de se positionner très près de l'échantillon car la pointe risque à tout moment de détériorer l'échantillon ou de se détruire.

La résolution en z d'une image STM est définie par sa rugosité qui

vaut [17, 15] :

$$\Delta_z \equiv z_+ - z_- = h_{in} e^{-\frac{\pi^2}{a^2\kappa}(R+d)} \quad (1.16)$$

où z_+ et z_- sont les valeurs extrêmes des déplacements en z de la pointe lorsque l'image est prise à courant constant, a le paramètre cristallin de la surface et h_{in} la rugosité à la surface. La rugosité décroît exponentiellement avec la distance pointe-échantillon ainsi que lorsque la taille de la pointe augmente. En outre, la constante de décroissance est très sensible aux paramètres de la surface analysée. Plus la période de la structure diminue, plus l'amplitude de la rugosité observée se réduit rapidement.

Rappelons que ces formules ne sont valables que dans l'approximation d'une pointe macroscopique sphérique pour laquelle seul un état s se situe au niveau de Fermi. Dans le cas des structures de faible périodicité comme l'or ou le graphite, on ne peut plus modéliser la pointe de cette manière car les électrons proviennent plutôt d'états de surface de la pointe. De même, si la pointe possède une orbitale d et non plus s au niveau de Fermi, la résolution latérale sera fortement augmentée [22]. Tout ceci pour dire qu'il suffit qu'un changement subtil survienne à l'apex de la pointe, modifiant l'orbitale impliquée dans le courant tunnel, pour que la résolution soit dramatiquement différente.

On s'attend à ne pas obtenir la résolution atomique sur une surface de petit paramètre de maille, car il est nécessaire de placer la pointe beaucoup plus près de la surface. Or, à cette distance, l'interaction entre la pointe et l'échantillon est très importante. Deux effets sont à prendre en compte. Le premier est la modification des fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon. À une telle distance, la hauteur de la barrière de potentiel diminue et devient plus petite que le niveau du vide. Les fonctions d'onde des deux électrodes dans la barrière en sont modifiées et il n'est plus possible de les traiter comme des fonctions d'onde non perturbées.

Deuxièmement, à cette distance, les forces de van der Waals deviennent elles aussi importantes. En général, la pointe se situe à une telle distance de l'échantillon que la force qu'elle ressent est principalement attractive. Cependant, si on se situe à moins de 3 Å de la surface, la force entre les deux électrodes devient répulsive. Dans tous les cas, il convient de prendre en

compte cette force pour calculer la rugosité. Nous verrons dans le chapitre des résultats que pour obtenir la résolution atomique sur les nanotubes de carbone, il est indispensable de prendre les images dans ce mode d'interaction forte où le courant n'est plus explicitement du courant tunnel.

En pratique, la résolution du microscope à effet tunnel est limitée par le niveau de bruit vibrationnel acoustique et mécanique, en-dessous duquel une rugosité ne peut pas être observée.

1.5 Théorie de la spectroscopie à effet tunnel

Un des aspects les plus intéressants du microscope à effet tunnel est sa capacité à fournir des informations sur la structure électronique de l'échantillon en même temps que d'obtenir des images de sa configuration topographique. La spectroscopie à effet tunnel (STS) permet de fait, grâce à son excellente résolution spatiale, de mesurer localement les propriétés électroniques des matériaux. En spectroscopie, la pointe du microscope à effet tunnel est maintenue au-dessus du centre d'intérêt, par exemple un nanotube. Elle balaye ensuite en tension et mesure le courant tunnel passant à travers la barrière. Cette courbe $I - V$ locale permet de sonder les caractéristiques électroniques de la structure analysée.

Comme on l'a montré à la Figure 1.3, lorsqu'on applique une tension V entre la pointe et l'échantillon, les niveaux de Fermi des deux matériaux se décalent l'un par rapport à l'autre, permettant aux électrons d'énergie entre E_F et $E_F - eV$ de passer à travers la barrière. Lorsqu'on fait varier la tension de polarisation, le courant tunnel change, en réponse à la différente densité électronique permise dans la fenêtre d'énergie. En fonction de la polarité de la tension appliquée, on pourra ainsi sonder les états vides ou occupés de l'échantillon.

Pour avoir une idée de la résolution en énergie, on applique le principe d'incertitude de Heisenberg. Ainsi, sachant que le temps de passage d'un électron tunnel est d'environ 150 fs, on obtient une résolution en énergie de 2 meV. L'influence de la température n'est ici pas prise en compte, nous en reparlerons au chapitre 4.

Regardons maintenant la relation entre une courbe spectroscopique et les propriétés électroniques de l'échantillon. Dans le cas des plus fortes tensions, la théorie de Tersoff et Hamman peut être généralisée [24]. Lorsque la tension de polarisation est importante, la barrière tunnel se modifie et la densité d'états de l'échantillon, évaluée à la position de la pointe, en est affectée. On obtient alors, en utilisant l'approximation de Wentzel, Kramers et Brillouin (WKB) pour la valeur de κ :

$$I \propto \int_{E_F - eV}^{E_F} \rho_t(\epsilon + eV) \rho_s(\epsilon) \tau(\epsilon, V) d\epsilon \quad (1.17)$$

avec

$$\tau(\epsilon, V) = \exp \left\{ -2d \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\phi - E + \frac{eV}{2} \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (1.18)$$

Le coefficient de transmission τ dépend fortement de la tension lorsque celle-ci est comparable au travail d'extraction de l'échantillon. Cette formule est souvent utilisée pour justifier une normalisation des courbes STS. Dans notre cas, nous appliquons des tensions suffisamment petites par rapport au travail d'extraction de l'échantillon pour ne pas tenir compte du coefficient de transmission.

Dans ce cas, nous avons vu que le courant tunnel est proportionnel à la convolution entre la densité d'états de la pointe et de l'échantillon dans la fenêtre d'énergie eV :

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} |M|^2 \int_{E_F - eV}^{E_F} \rho_t(\epsilon + eV) \rho_s(\epsilon) d\epsilon. \quad (1.19)$$

Le but de la spectroscopie à effet tunnel (STS) étant de sonder la distribution de la DOS de l'échantillon, il est nécessaire que la densité d'états de la pointe soit constante. Dans ce cas, on obtient pour la dérivée du courant :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{4\pi e}{\hbar} |M|^2 \rho_t \times \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\int_{E_F - e(V + \Delta V)}^{E_F} \rho(\vec{r}_0, \epsilon) d\epsilon - \int_{E_F - eV}^{E_F} \rho(\vec{r}_0, \epsilon) d\epsilon}{\Delta V}. \quad (1.20)$$

$$\frac{dI}{dV} = \frac{4\pi e}{\hbar} |M|^2 \rho_t \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{e\Delta V \rho(\vec{r}_0, E - eV)}{\Delta V} \quad (1.21)$$

$$\boxed{\frac{dI}{dV} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} |M|^2 \rho_t \rho(\vec{r}_0, E - eV)} \quad (1.22)$$

Alors qu'en STM, on sonde tous les états de l'échantillon d'énergie comprise entre $E_F - eV$ et E_F , **la dérivée d'une courbe STS courant-tension est directement proportionnelle à la densité d'états locale de l'échantillon en fonction de l'énergie**, ceci lorsque qu'on considère que la densité d'états de la pointe est constante. Comme cette dernière est constituée d'un métal de transition (dans notre cas, du platine), sa DOS est fort structurée. Une procédure est donc nécessaire pour obtenir une pointe dont la DOS est la plus plate possible, spécialement pour obtenir des courbes de spectroscopie à effet tunnel. Ces processus, provoquant en général l'augmentation drastique du rayon de courbure de la pointe, seront examinés au chapitre 4 ainsi que dans les résultats. Malheureusement, lorsque le rayon de courbure de la pointe est très grand, il n'est plus possible d'obtenir la résolution atomique sur l'objet d'intérêt.

On remarque par là qu'il faut souvent faire un choix dans les mesures : soit la pointe est très fine, avec une densité d'états localisée et on aura une très bonne pointe pour obtenir la résolution atomique, soit la pointe est très large, avec une densité d'états quasi plane et on aura une excellente pointe pour la STS. Dans quelques rares cas, des résultats ont montré l'acquisition simultanée d'images STM et de courbes spectroscopiques de bonne résolution [25]. Bien que souvent mesurés à très basse température,

ces spectres montrent que le cas idéal d'une pointe terminée par un seul atome de fonction d'onde s au niveau de Fermi peut être approché expérimentalement.

Il est très difficile d'obtenir des courbes spectroscopiques reproductibles comparables. En effet, pour pouvoir comparer deux courbes STS, il faudrait tout d'abord que les pointes soient identiques. Or, même si physiquement on utilise la même pointe, celle-ci se modifie au cours du temps. De plus, il faudrait garder la même résistivité entre la surface et la pointe. Cependant, la hauteur exacte de la pointe par rapport à l'échantillon n'est jamais connue. En outre, la hauteur effective de la barrière varie à l'échelle microscopique et est plus importante sur une protrusion que dans une dépression. Enfin, pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant, il faut prendre plusieurs milliers de courbes, toutes au même endroit et à la même distance pointe-échantillon, ce qui n'est jamais vraiment possible, notamment à cause de la dérive thermique (voir chapitre 4).

Chapitre 2

Théorie de la Microscopie à Force Atomique (AFM)

Quatre ans après l'invention du microscope à effet tunnel, G. Binnig, C. Quate et Ch. Gerber créent un nouveau microscope qu'ils appellent "microscope à force atomique" (AFM) [26]. Le principe est simple. L'appareil ressemble à un tourne-disque nanoscopique : une très fine pointe, montée sur un levier agissant comme un ressort, balaye la surface de l'échantillon. En réaction à la force agissant entre la pointe et la surface, le levier se fléchit. Cette déflexion est enregistrée en fonction des déplacements latéraux de la pointe et utilisée dans une boucle de contre-réaction. En gardant la force constante, on obtient une image de l'échantillon.

Le microscope à force atomique permet donc d'analyser toutes sortes de surfaces, notamment semiconductrices ou isolantes, contrairement au microscope à effet tunnel. L'AFM peut fonctionner en différents modes, que nous expliquerons plus en détail au chapitre 6. Dans le mode répulsif, ou mode contact, la force mesurée est très faible (de l'ordre de 10^{-8} N) mais permet néanmoins d'obtenir la résolution atomique. Dans le mode non-contact, on se situe dans le régime attractif de l'interaction de van der Waals entre la pointe et l'échantillon et les forces sont encore plus faibles. Il devient donc impossible d'obtenir la résolution atomique. Ce mode, contrairement au mode contact, est non destructif.

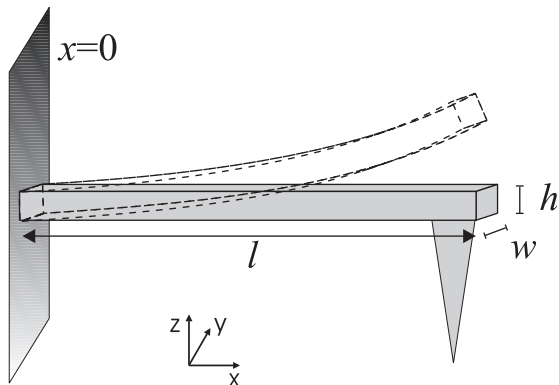


FIG. 2.1. Schéma de la déflexion d'un levier de section rectangulaire attaché à une extrémité.

2.1 Etude de la déflexion d'un levier

Afin de mieux comprendre le rôle crucial que joue le levier dans les images obtenues, examinons en détails sa déformation. Envisageons le cas d'un levier de forme rectiligne et de section rectangulaire, comme ceux utilisés pour ce travail. Nous voudrions déterminer ses fréquences propres de vibration. On ne s'intéressera qu'aux forces selon la direction verticale (z). Pour cela, considérons le schéma de la Figure 2.1. Le levier supportant la pointe est de longueur l et fixé rigidement (en $x=0$) au reste du microscope. La pointe se situe approximativement à la position $x = l$. Cette barre a une largeur w et une hauteur h .

L'équation de l'élasticité d'une poutre s'écrit :

$$EI \frac{\partial^4 u(x, t)}{\partial x^4} = -\rho A \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2}, \quad (2.1)$$

avec u donnant la déformation de la poutre au cours du temps, E le module de Young, I le moment d'inertie de la poutre selon l'axe y , ρ sa masse volumique et A l'aire de sa section. En prenant des solutions $u(x, t)$ du type $u(x) \cos(\omega_n t + \theta)$, en appliquant les conditions aux limites et en posant

$$\zeta_n^4 = \frac{\omega_n^2 \rho A}{EI}, \quad (2.2)$$

où n est l'ordre du mode de vibration considéré, on obtient une équation liant la longueur de la poutre et la constante ζ_n , qui ne peut être résolue que numériquement :

$$\cos(\zeta_n l) \cosh(\zeta_n l) + 1 = 0. \quad (2.3)$$

Les premières solutions de $\zeta_n l$ valent :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \xi_1 & = & \zeta_1 l = 1.875 \\ \xi_2 & = & \zeta_2 l = 4.694 \\ \xi_3 & = & \zeta_3 l = 7.855 \\ \xi_4 & = & \zeta_4 l = 10.996 \end{array} \right. \quad (2.4)$$

et tendent vers $(n + 1/2)\pi$ pour n élevé. Ces solutions sont montrées à la Figure 2.2. On trouve donc, pour les fréquences de vibration du levier,

$$\omega_n = \xi_n^2 \frac{1}{l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}}. \quad (2.5)$$

Chacune de ces fréquences de vibration correspond à un profil de déformation du levier. Les trois premiers modes normaux de vibration ont été calculés et sont montrés à la Figure 2.3.

Le levier peut théoriquement vibrer à un nombre infini de fréquences mais en réalité il ne vibre avec une amplitude élevée qu'à la fréquence fondamentale, vu le type de contraintes appliquées. Le profil de déformation de la pointe sera donc équivalent au premier mode propre représenté à la Figure 2.3. Il est à noter que dans ce calcul, nous n'avons pris en compte que le cas d'une masse distribuée de manière homogène le long du levier. Pour étudier l'influence de la pointe suspendue à son extrémité,

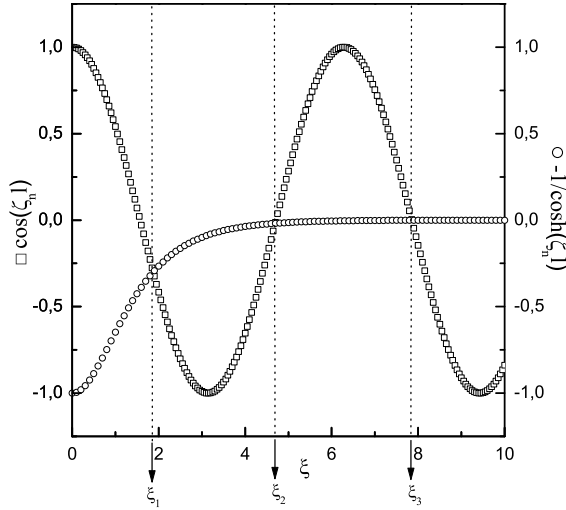


FIG. 2.2. Graphe des trois premières solutions numériques de l'équation 2.3 montrant les fréquences propres de vibration d'un levier rectangulaire.

il faut considérer le cas d'un système avec deux forces, une homogène et une concentrée en $x = l$.

En évaluant le moment d'inertie du levier rectangulaire, on peut relier sa fréquence de résonance (ω_0) et sa constante de raideur (k) à ses propriétés géométriques grâce au modèle développé ci-dessus [27] :

$$k = 1.030 \frac{1}{4} \frac{Ewh^3}{l^3} \quad (2.6)$$

$$\omega_0 = 3.516 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (2.7)$$

Ces valeurs sont en accord avec les fréquences de résonance des leviers mesurées en mode à contact intermittent, comme nous le verrons à la Figure 5.7.

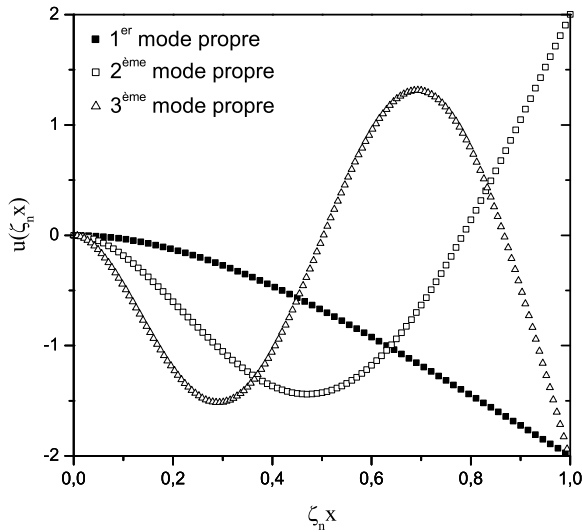


FIG. 2.3. Profil de déformation d'un levier de longueur unitaire pour ses trois premiers modes propres.

Notons que, lorsqu'on applique un moment de force par rapport à l'axe central du levier, on parle de torsion. Dans ce cas, la déformation est telle que, la barre restant droite, chaque section transversale tourne d'un certain angle relativement aux sections adjacentes. Les arêtes de la barre deviennent alors des hélices. Ces torsions sont toujours présentes en faibles proportions par rapport à la déflexion. Cependant, elles deviennent prépondérantes lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon, plus particulièrement dans le mode contact (voir paragraphe 5.3.1). En effet, dans ce mode, la pointe touche en permanence la surface pour la balayer. La torsion est alors une partie non négligeable de la force totale analysée. Cette friction est toujours présente dans les images en mode contact et complique leur interprétation.

2.2 Les interactions à grande distance : le mode non-contact

De nombreuses forces agissent entre la pointe et l'échantillon au cours d'une expérience en mode non-contact : la force de van der Waals, des forces électrostatiques, magnétiques, de capillarité, etc. Il est impossible ici de toutes les détailler. Nous allons donc nous limiter à l'explication de la force de dispersion de van der Waals, prépondérante dans ce mode. Dans ce travail, on considérera uniquement la structure macroscopique de la pointe. Nous verrons alors que l'intensité de la force de van der Waals dépend de manière critique de la distance pointe-échantillon. La principale difficulté, pour obtenir un modèle plus précis, est la nécessité de combiner des aspects à la fois macroscopiques et microscopiques de la pointe. En effet, il est nécessaire de modéliser l'apex de la pointe, ainsi que la surface, à l'échelle atomique pour connaître la distance pointe-échantillon précisément. Plusieurs études basées sur cette approche [28, 29, 30] montrent, de fait, que la restructuration de la pointe à l'échelle atomique et l'adsorption de molécules à son apex ont des effets parfois importants sur les images AFM.

2.2.1 Les forces de van der Waals

Lorsque deux corps non magnétiques et électriquement neutres se trouvent l'un par rapport à l'autre à une distance nettement plus grande que leurs dimensions, les forces d'interaction entre ces deux corps sont dominées par les forces de van der Waals. Il en existe trois types :

La force de Keesom ou effet d'alignement. Cette force, purement électrostatique, agit entre deux corps possédant un dipôle permanent.

La force de Debye ou effet d'induction. Lorsqu'un système possédant un dipôle permanent se trouve en présence d'une molécule électriquement neutre, il induit sur cette molécule un moment dipolaire additionnel, proportionnel au champ qui l'a créé tant que ce dernier reste faible. La réponse de la molécule dépend de sa polarisabilité électrique.

La force de London ou force de dispersion. Cette force d'origine

quantique s'exerce entre des corps, quel que soit leur état permanent de polarisation. Elle agit entre un dipôle instantané et un dipôle induit. Son nom provient du fait qu'elle s'exprime par les mêmes grandeurs atomiques que la relation de dispersion de la lumière de Kramers-Heisenberg.

2.2.2 La force de dispersion.

Dans le cas de molécules ou atomes sans moment dipolaire permanent, la force de dispersion est dominante, y compris à grande distance, comme lorsqu'on travaille en AFM en mode non-contact. Elle est attractive ou répulsive suivant la distance interatomique et tend aussi à orienter les molécules entre-elles.

La force de dispersion se comprend comme suit. Considérons deux atomes ou molécules situés à une distance beaucoup plus grande que leur extension spatiale (voir Fig. 2.4). Même si les atomes possèdent un moment dipolaire nul en moyenne, la position instantanée des électrons par rapport au noyau crée un moment dipolaire instantané sur l'atome. Le champ électrostatique qui lui est associé interagit avec le moment dipolaire instantané de l'autre atome. Les deux dipôles sont donc corrélés. Leur interaction provoque le mouvement en phase des moments dipolaires instantanés, de manière à diminuer l'énergie d'interaction moyenne du système. Cela se traduit par une force moyenne d'attraction entre les deux atomes. Cette force est la somme de toutes les interactions multipolaires entre les deux atomes. Si les atomes considérés sont neutres, la contribution la plus importante proviendra de l'interaction entre moments dipolaires électriques.

L'énergie de van der Waals pour une interaction dipolaire vaut [32]

$$\boxed{\varepsilon_2 \simeq -6a_0^5 \frac{e^2}{R^6}} \quad (2.8)$$

où a_0 est le rayon de Bohr de l'atome considéré et R la distance séparant les noyaux des deux atomes. Cette énergie est toujours négative. On en conclut que, à grande distance, **l'interaction de van der Waals**

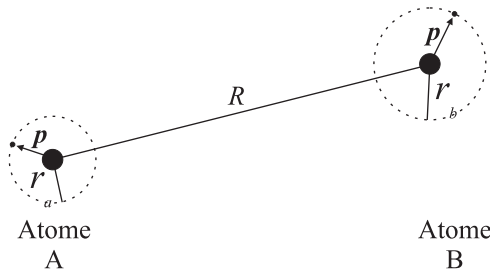


FIG. 2.4. Schéma de deux atomes distants de $R \gg r_i$ et possédant chacun un électron.

dipôle-dipôle donne toujours lieu à une diminution d'énergie (attraction) en $1/R^6$.

L'énergie d'interaction montrée ci-dessus n'est valable que si les atomes sont suffisamment éloignés pour éviter le recouvrement de leurs orbitales. Lorsque la distance entre les deux atomes considérés est très faible (< 0.5 nm), le recouvrement des fonctions d'onde de leurs électrons les oblige à prendre des énergies différentes et requiert une augmentation d'énergie. Expérimentalement, on trouve en première approximation que cette énergie d'interaction est $\sim B/R^{12}$.

Au total, l'énergie d'interaction $W(r)$ entre deux atomes est donc décrite par l'énergie potentielle de Lennard-Jones :

$$W(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

où σ correspond à la distance pour laquelle l'énergie potentielle est nulle et ϵ est le fond du puits de l'énergie potentielle. Ces deux paramètres sont déterminés expérimentalement, respectivement par diffraction de rayons X et mesure de compressibilité.

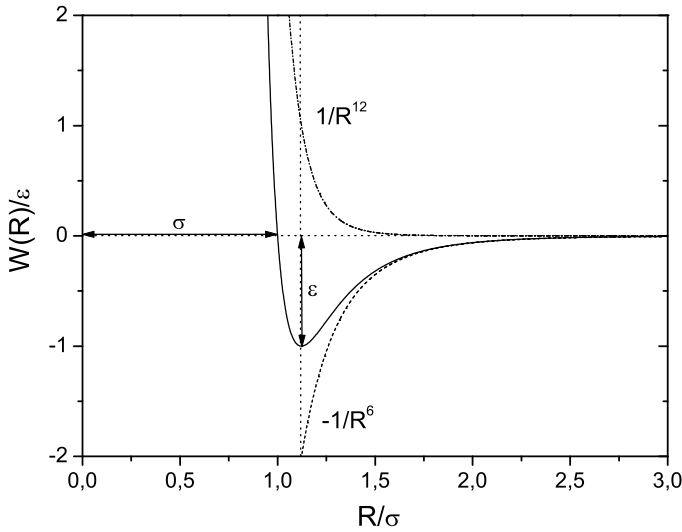


FIG. 2.5. Energie potentielle de Lennard-Jones en fonction de la distance entre deux atomes ainsi que, en pointillés, l'énergie répulsive de Pauli, et, en tirets, l'énergie attractive de van der Waals.

2.2.3 Interaction de van der Waals entre un atome et une surface plane

En AFM, la situation diffère quelque peu de la précédente. La pointe fait face à une surface plane. Prenons de ce fait, un atome situé à une distance d d'une surface plane semi-infinie parfaitement conductrice. Si d est suffisamment grand, à l'échelle atomique, on peut négliger les inhomogénéités de la paroi et considérer que l'atome interagit avec son image électrique à travers une paroi lisse, comme représenté à la Figure 2.6.

Pour un atome dans l'état fondamental de symétrie sphérique, l'énergie d'interaction vaut

$$\varepsilon_1 = -\frac{e^2 a_0^2}{d^3}. \quad (2.10)$$

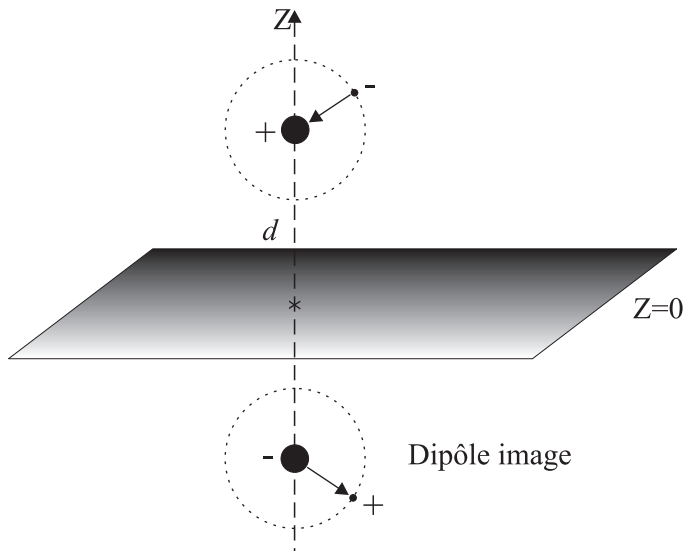


FIG. 2.6. Schéma d'un dipôle en interaction avec une surface ainsi que de son dipôle image. La distance séparant le dipôle de la surface est notée d .

L'atome est donc attiré par la paroi et l'énergie d'interaction est proportionnelle à d^{-3} . En première approximation, l'interaction entre la pointe AFM et une surface conductrice peut être modélisée de cette manière.

Lorsqu'on considère non plus un atome mais une sphère de rayon R face à une paroi conductrice, il faut intégrer tous les potentiels d'interaction entre la sphère et la surface. Ainsi, on somme toutes les interactions entre paires d'atomes pour avoir une idée de l'interaction totale entre les deux solides. Ce calcul a été fait par Hamaker pour deux corps macroscopiques de forme quelconque et de densité uniforme [33]. Dans le cas présent, l'équation de Hamaker se réduit à :

$$W(d) = -\frac{AR}{6d} \quad \text{où} \quad A = \pi^2 C_{ham} \rho_1 \rho_2, \quad (2.11)$$

avec d la distance entre la surface de la sphère et le plan et R le rayon de

la sphère. A , la constante de Hamaker, dépend de la densité ρ_i de molécules des deux matériaux considérés, et d'un coefficient C_{ham} fonction de la polarisabilité des matériaux.

Une force parmi d'autres.

Les forces de dispersion n'expliquent malheureusement que qualitativement les phénomènes agissant en mode non-contact. De nombreuses autres forces entrent en jeu. Nous n'avons pas parlé de la force de capillarité présente lorsqu'on travaille à l'air, ni des forces électrostatiques quand la pointe ou la surface sont chargées ou des forces résultant de liaisons chimiques entre ces deux dernières. Pour une approche plus complète de ces forces, il faut se référer à la littérature [34].

Lorsqu'on se situe à très courte distance, bien que les interactions de van der Waals soient toujours présentes, elles sont généralement masquées par des forces plus importantes. En effet, cette interaction, d'environ 2 kJ/mole, est très faible comparée aux autres interactions agissant entre deux atomes : ~ 20 kJ/mole pour la liaison hydrogène et ~ 350 kJ/mole pour une liaison covalente. La force de van der Waals joue toutefois un rôle important dans la structure et les propriétés physiques de nombreux matériaux. Dans le graphite, par exemple, les liaisons intraplanaires sont covalentes, alors que les interactions interplanaires sont essentiellement de type van der Waals [35].

2.3 Les interactions à faible distance : le mode contact

Nous venons de voir que les forces attractives entre atomes et molécules sont compensées par la répulsion de Pauli. À l'échelle macroscopique, une description cette interaction s'obtient sans considérer l'application du principe de Pauli. Lorsque deux corps macroscopiques entrent en contact mécanique, leurs surfaces se déforment. Cette déformation dépend de la force appliquée ainsi que des propriétés des matériaux. C'est ce qui se produit en mode contact, lorsque la pointe AFM applique une force suf-

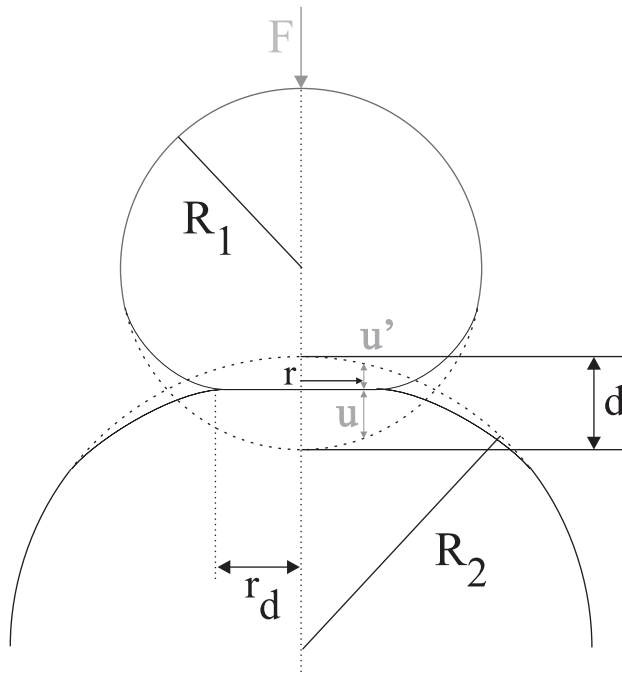


FIG. 2.7. Schéma de deux sphères solides, de rayon R_1 et R_2 pressées l'une contre l'autre. Il en résulte un petit rapprochement d . u et u' correspondent aux déplacements des points des surfaces des deux sphères à une distance r du centre du disque de contact.

fisamment importante à la surface pour provoquer sa modification. Ce mode peut donc être décrit par la théorie de l'élasticité.

En 1881, Hertz a donné le premier modèle du contact entre deux corps élastiques [36]. Sur la base de ce modèle, nous décrirons l'interaction entre la pointe et la surface en leur attribuant à chacune une forme sphérique. Suite à leur interaction, les deux corps se déforment élastiquement, de sorte que leur contact n'est plus ponctuel mais porte sur une surface finie (voir Figure 2.7). Dans ce modèle, la répulsion est donc provoquée par la réponse à la déformation des deux sphères.

La sphère représentant la pointe a un rayon de courbure R_1 tandis que

l'autre a un rayon de courbure R_2 . La zone de contact entre les sphères est un disque de rayon r_d . On appelle u et u' les déplacements des points des surfaces des deux sphères à une distance r du centre du disque de contact, et on suppose $r \ll R_1$. Le déplacement total des centres des deux sphères au point r vaut (voir Figure 2.7) :

$$u + u' = d - \frac{r^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.12)$$

avec d le rapprochement effectif des deux sphères. Il existe une pression p entre les deux sphères sur toute la surface de contact. On cherche à connaître le lien entre la déformation des deux corps et cette pression. Pour cela, utilisons la formule de Boussinesq [37] pour obtenir,

$$\begin{aligned} & - \left(\frac{1 - \nu_1}{2\pi G_1} + \frac{1 - \nu_2}{2\pi G_2} \right) \int_{disque} p(x', y') \frac{dx' dy'}{\sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}} \\ & = d - \frac{r^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

ν est le coefficient de Poisson et G le module de cisaillement du corps considéré. Cette équation intégrale détermine la distribution de la pression dans la région du contact. La solution de Hertz consiste à prendre, pour la pression $p(x', y')$, une forme parabolique (Figure 2.8). Cela permet de déduire le rayon de la zone de contact ainsi que la déformation de cette zone en fonction de la pression appliquée, et, finalement, de déterminer le rapprochement des deux sphères [38] :

$$d = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{1/3} \left[\frac{3}{8} \left(\frac{1 - \nu_1}{2\pi G_1} + \frac{1 - \nu_2}{2\pi G_2} \right) F \right]^{2/3}. \quad (2.14)$$

Cette formule nous montre que la déformation de la pointe et de la surface de l'échantillon dépend du rayon de la pointe ainsi que du rayon de l'objet analysé mais aussi des propriétés élastiques des deux matériaux.

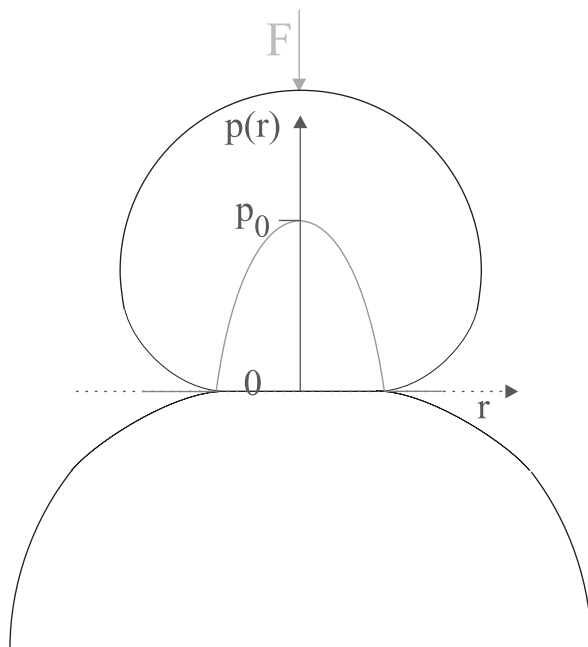


FIG. 2.8. Schéma de la distribution de pression dans la région de contact entre les deux sphères, selon la théorie de Hertz. Au centre du disque de contact, la pression est p_0 et hors de ce disque, elle est supposée nulle.

Si la surface est indéformable, ses coefficients élastiques seront infinis et la totalité de la déformation sera absorbée par l'autre matériau. Il est donc capital, pour ne pas détruire l'échantillon, d'avoir une pointe beaucoup moins rigide que la surface à analyser. Si la pointe est plus rigide que l'échantillon, elle le détruit tout en n'étant que peu déformée elle-même.

L'étude de Hertz ne tient pas compte de la force d'adhérence présente lors du retrait de la sphère. Celle-ci est la force nécessaire pour séparer deux corps en contact et les amener à l'infini l'un de l'autre dans le vide. Une des premières théories en tenant compte vient de Johnson, Kendal et Roberts (la théorie "JKR") [39]. Elle montre que la force d'adhérence entre une sphère de rayon R et une surface vaut

$$F_{ad} = -3\pi R\gamma_s, \quad (2.15)$$

avec γ_s la tension de surface. Lorsqu'on retire la sphère, qui modélise la pointe AFM, un col adhésif se forme à cause de l'extension ductile des matériaux. Puis, quand la pointe atteint une distance critique, le col se casse [188]. Selon la théorie JKR, les propriétés élastiques du matériau n'ont pas d'influence sur la force d'adhérence. Cette théorie est employée en combinaison avec celle de Hertz qui explique la déformation lors du contact. Bien que ne tenant pas compte de la rugosité microscopique des surfaces, ces deux modèles, associés, décrivent très bien le contact en microscopie à force atomique.

La force d'adhérence ainsi que les propriétés du contact mécanique sont très sensibles à l'environnement. Lorsqu'on travaille sous atmosphère ambiante, les surfaces à analyser sont très souvent contaminées. La vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, notamment, peut se condenser sur l'échantillon et induire de la capillarité. Un ménisque d'eau sera ainsi formé lors du contact entre l'extrémité de la pointe et la surface. Dans la plupart des cas, la condensation capillaire d'un liquide augmente la force d'adhérence entre les deux solides. De même, lorsqu'on dépose des nanotubes sur un substrat, on ne peut éviter qu'un ménisque liquide se forme entre le tube et le substrat. Nous reparlerons de ce problème ultérieurement.

Pour clore ce chapitre, il est important de comprendre que toutes les forces dont on a parlé ici sont aussi présentes en microscopie à effet tunnel et influencent les images obtenues dans ce mode ; tout comme des forces électro-statiques peuvent induire des artefacts sur les images en AFM. Pour comparer rigoureusement nos expériences à la théorie, il faudrait, pour chacune des techniques, prendre en compte toutes les forces agissant sur la pointe.

Chapitre 3

Les nanotubes de carbone

3.1 Le graphite

Le graphite (du grec *γραφειν*, écrire), est la forme allotropique du carbone la plus abondante dans la nature. C'est un minéral noir, feuilleté et friable, utilisé depuis la plus haute Antiquité. Longtemps confondu avec le sulfure de molybdène (MoS_2) et le plomb, ce n'est qu'en 1564, avec la découverte d'un gisement d'une grande pureté à Borrowdale (Angleterre), que le graphite fut utilisé pour écrire et fabriquer des mines de crayons. Actuellement encore, des gisements de graphite, à Madagascar et en Russie par exemple, fournissent des monocristaux d'une grande pureté cristalline. Ces monocristaux naturels sont de très petite taille (maximum 1 mm^2 sur 0.1 mm) et contiennent souvent des impuretés métalliques dans leur réseau.

Pour ces raisons, un graphite artificiel a été synthétisé. Utilisé comme substrat, il permet de travailler sur un échantillon plan, de grande taille, conducteur, inerte et composé uniquement d'atomes de carbone. Dans ce travail, nous avons utilisé du graphite HOPG comme substrat (graphite pyrolytique hautement orienté : highly oriented pyrolytic graphite). Celui-ci est acheté tel quel chez Advanced Ceramics Corp. (www.advceramics.com). Là, il est produit par pyrolyse d'hydrocarbures à très haute température (plus de 2300 K). Il est ensuite recuit à plus de 3300 K sous vide afin d'augmenter sa cristallinité.

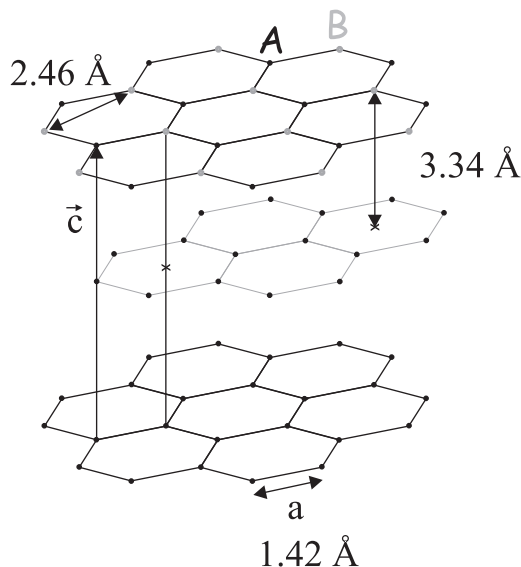


FIG. 3.1. Structure cristalline du graphite d'empilement ABAB, c'est-à-dire Bernal. La distance interplanaire est de 3.34 Å, tandis que la distance entre plus proches voisins, notée a , est de 1.42 Å. Les deux sites non-équivalents sont notés site **a** pour l'atome de carbone qui possède son correspondant dans la couche inférieure et site **b**, pour celui qui n'en possède pas.

Le graphite HOPG est composé d'un ensemble de grains monocristallins orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Le degré d'ordre structural et leur alignement perpendiculairement aux plans graphitiques varie en fonction des conditions de formation. L'ordre cristallin dans le graphite HOPG est en général de plusieurs μm latéralement et d'environ 0.1 μm dans la direction perpendiculaire aux plans graphitiques. Ses propriétés électroniques sont similaires à celles d'un monocristal de graphite.

Parmi les substrats disponibles commercialement, la qualité ZYH correspond au graphite HOPG de moindre qualité. Les grains monocristallins sont plus petits et leur orientation relative est de $3.5^\circ \pm 1.5^\circ$ [40]. La surface d'un tel substrat présente un grand nombre de marches et défauts divers. La meilleure qualité est la ZYA avec un alignement de $0.4^\circ \pm 0.1^\circ$ [40]. Nous avons utilisé, au cours de ce travail, des substrats de HOPG de ces

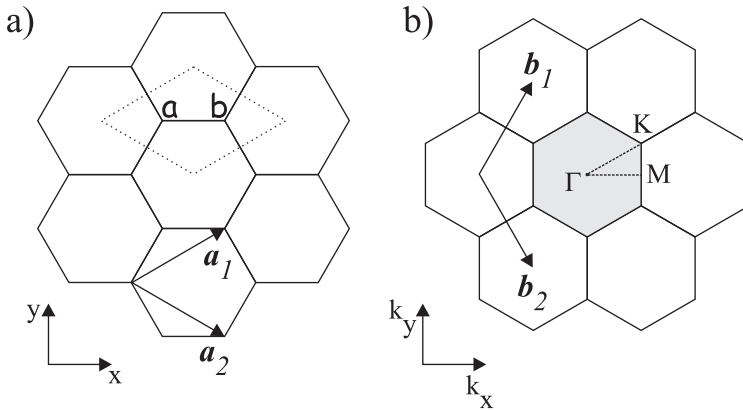


FIG. 3.2. a) Réseau hexagonal d'une feuille de graphène avec, en pointillés, sa maille élémentaire renfermant deux atomes de carbone. Les deux vecteurs primitifs du réseau hexagonal sont notés $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$. b) Réseau réciproque de la feuille de graphène avec, en ombré, la première zone de Brillouin. Les vecteurs primitifs du réseau réciproque sont notés $\mathbf{b}_1$ et $\mathbf{b}_2$. Les points Γ , K et M sont des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

deux grades. Dans notre cas, comme les microscopies STM et AFM sont des sondes locales, on se situe toujours sur un seul grain monocristallin.

Le graphite est formé de plans composés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal. Un plan individuel est appelé graphène et l'empilement de ces plans détermine le type de graphite. Le graphite Bernal, à la base du HOPG utilisé dans ce travail, consiste en un empilement ABA-BAB des plans de graphène (comme représenté à la Figure 3.1), tandis que le graphite simple hexagonal est formé d'un empilement AAAAAA et le graphite rhomboédrique de la suite ABCABC.

Dans chaque feuille de graphène, les atomes de carbone présentent une hybridation sp^2 , c'est-à-dire trois liaisons covalentes dans le plan. La distance entre plus proches voisins, notée a , vaut $1.42\text{\AA}$. Le dernier électron de valence est dans une configuration p_z , son plan nodal étant le réseau hexagonal et son axe de symétrie étant perpendiculaire à celui-ci. Le recouvrement des orbitales atomiques p_z dans le plan forme une bande

d'énergie π , séparée en une bande de valence et une bande de conduction.

La distance entre deux plans de graphène adjacents dans le graphite est de 3.34 Å. Cette longueur est très importante comparée à la distance entre plus proches voisins dans le graphène. De ce fait, les interactions entre plans adjacents sont relativement faibles comparées aux interactions intra-planaires. En première approximation, on peut donc assimiler la structure électronique du graphite à celle d'un plan de graphène. Dans ce dernier, les vecteurs primitifs du réseau hexagonal sont, comme schématisé à la Figure 3.2, $\vec{a}_1 = (3a/2, \sqrt{3}a/2)$ et $\vec{a}_2 = (3a/2, -\sqrt{3}a/2)$. Les vecteurs primitifs du réseau réciproque d'une feuille de graphène sont perpendiculaires aux vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ et valent respectivement $\vec{b}_1 = (2\pi/3a, 2\pi/\sqrt{3}a)$ et $\vec{b}_2 = (2\pi/3a, -2\pi/\sqrt{3}a)$.

3.1.1 Structure de bandes du graphène

La première zone de Brillouin du graphène est dessinée à la Figure 3.2b sous la forme d'un hexagone ombré. Les trois points de haute symétrie Γ , K et M correspondent respectivement au centre de la première zone de Brillouin, à un coin et au milieu du bord de la zone. La structure de bandes d'une feuille de graphène peut être calculée, en première approximation, par la méthode des liaisons fortes [41]. Les trois électrons formant les liaisons co-planaires n'intervenant pas dans la conductivité, seul l'électron p_z est responsable des propriétés électroniques du graphène à faible tension. On ne prend donc en compte qu'un électron par atome de carbone. Les relations de dispersion obtenues décrivent des ondes de Bloch de vecteur d'onde $\vec{k} = (k_x, k_y)$ et d'énergie

$$E(\vec{k}) = \pm\gamma_0 \times \frac{\sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)}}{1 \pm s \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)}} \quad (3.1)$$

où les deux signes $+$ correspondent à la bande d'énergie π liante et les

deux signes – à la bande π^* anti-liante. s et γ_0 sont deux paramètres appelés respectivement paramètre de recouvrement et paramètre de saut. Le premier vaut 0.129 eV et le second -3.033 eV. Un graphe des relations de dispersion de ces deux bandes selon les directions du triangle ΓKM est représenté à la Figure 3.3, de même qu'un schéma à trois dimensions montrant leur énergie en fonction de $\vec{k}$ dans la zone de Brillouin. Les points Γ , K et M correspondants y sont représentés. On observe que les bandes π et π^* sont dégénérées au niveau de Fermi aux six sommets de la zone de Brillouin. La surface de Fermi se réduit donc à 6 points et la bande π correspond à la bande de valence tandis que la bande π^* coïncide avec la bande de conduction. Etant donné qu'aucune autre bande ne se trouve à proximité, ce ne sont que les zones proches des points K qui seront impliquées dans les phénomènes de transport électronique. Le graphène est donc un semiconducteur de gap nul [41].

3.1.2 Structure de bandes du graphite

Lorsqu'on étudie la structure tridimensionnelle du graphite Bernal, les deux atomes de carbone (**A** et **B**) formant la maille élémentaire à deux dimensions ne sont plus équivalents. L'un a un atome de carbone juste au-dessus de lui dans la couche adjacente et pas l'autre. La maille élémentaire du graphite Bernal est donc composée de 4 atomes, deux dans chacun des deux plans adjacents. Ainsi, la structure de bandes du graphite possède deux fois plus de bandes que celle du graphène.

La zone de Brillouin à trois dimensions du graphite est représentée à la Figure 3.4 par le prisme de base hexagonale. L'inéquivalence des deux points K et K' résulte de l'interaction entre plans. Comme précédemment, on peut calculer la structure de bande du graphite par la méthode des liaisons fortes [42, 43]. La surface de Fermi obtenue est confinée autour des arêtes verticales de la zone de Brillouin [35] et possède une symétrie d'ordre 3 le long de l'axe HKH . Elle est notée en noir sur la Figure 3.4. Elle est composée d'une poche centrale d'électrons, centrée autour du point K et entourée de deux plus petites poches de trous disposées symétriquement. Les centres de ces poches de trous sont proches des points H . En dehors de cette région, la densité d'états est similaire à celle du graphène. On remarque que les porteurs libres n'occupent qu'une très faible

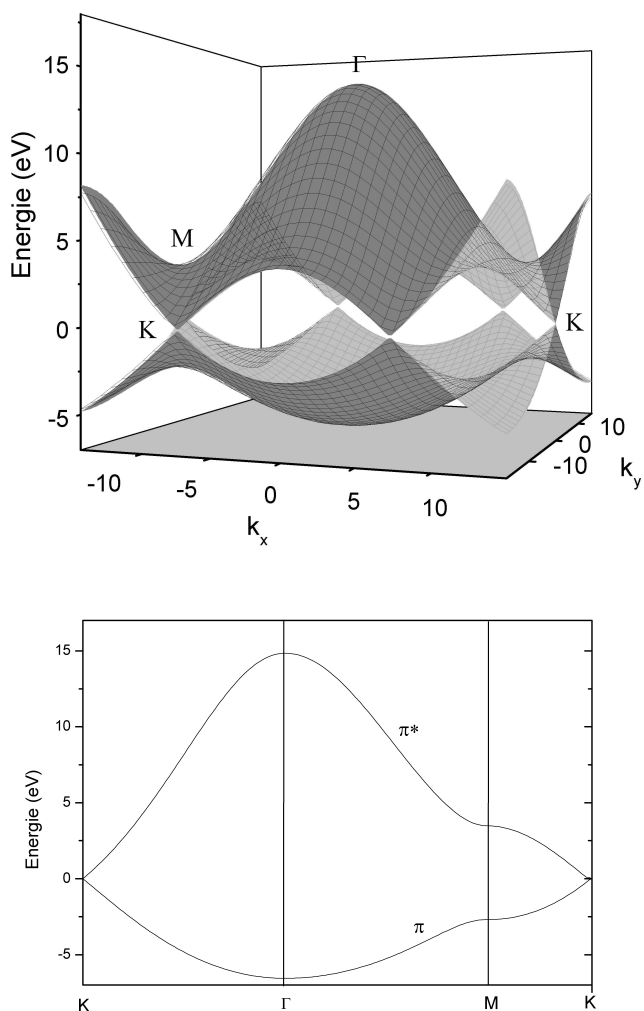


FIG. 3.3. Structure de bandes du graphène dans la zone de Brillouin. La bande π forme une coupe située sous la bande π^* . Un croisement de bandes se produit aux six sommets de la zone de Brillouin, ce qui correspond au niveau de Fermi. La partie inférieure représente les relations de dispersion de ces deux bandes le long du triangle ΓMK .

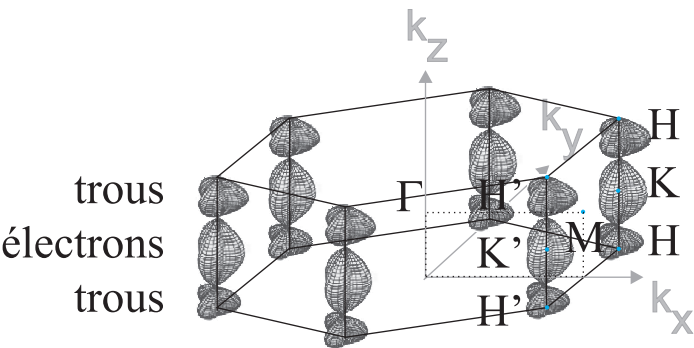


FIG. 3.4. Première zone de Brillouin à 3 dimensions pour le graphite. La surface de Fermi est représentée autour de chaque point K .

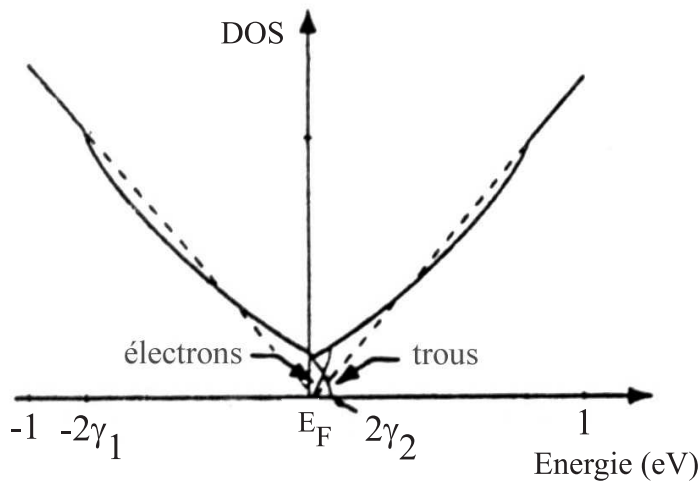


FIG. 3.5. Densité d'états du graphite Bernal près du niveau de Fermi. On observe un faible recouvrement entre la bande de conduction et la bande de valence. En pointillés est représentée la densité d'états d'une feuille de graphène [35].

partie de la zone de Brillouin.

Lorsqu'on calcule la densité d'états du graphite, l'interaction entre plans lève une partie de la dégénérescence des bandes observée au point K . Dans une approximation faisant intervenir plus que les premiers voisins, on obtient un faible recouvrement (d'environ 40 meV) entre les bandes de valence et de conduction, comme représenté à la Figure 3.5. Le graphite Bernal est donc un semimétal.

3.2 Les nanotubes de carbone

Le concept du nanotube de carbone tire son origine des fibres de carbone classiques. Ces fibres, connues depuis plusieurs dizaines d'années [44], répondent au besoin de l'industrie (essentiellement aéronautique) d'un matériau composite très léger aux propriétés mécaniques exceptionnelles. De nombreux efforts furent entrepris dans ce sens, donnant lieu à des fibres de carbone de quelques μm de diamètre disposées en un réseau quasi hexagonal [45]. La découverte, en 1985, des fullerènes [46], donna une nouvelle dimension à ces recherches. Serait-il possible de créer des fibres de carbone qui conserveraient leurs remarquables propriétés mécaniques mais seraient d'un diamètre beaucoup plus petit ?

La réponse est apportée en 1991, lorsque le japonais Sumio Iijima découvre, sur l'électrode de carbone utilisée pour la synthèse des fullerènes, des molécules composées uniquement de carbone et ayant une longue structure filiforme de quelques nanomètres de diamètre [47]. M. Dresselhaus identifie ces fibres à des enroulements coaxiaux de plans de graphène et les nomme nanotubes car elles ont un diamètre compris entre 4 et 30 nm tandis que leur longueur avoisine le micron [48]. Comme ces tubes présentent une structure en plusieurs couches coaxiales, on les a baptisés nanotubes multifeuillets ou "multiwall nanotubes (MWNT)". Les nanotubes de carbone ayant de grandes similitudes avec le C_{60} et ses dérivés, ils ont aussi été ajoutés à la famille des fullerènes.

Par la suite, on découvrira que les nanotubes de carbone étaient à la hauteur des espérances qu'ils ont suscitées, et même les dépassent dans de

nombreux domaines. Les mesures de leur module de Young montrent que leur résistance mécanique est cinq fois supérieure à celle de l'acier [49]. De plus, ils restent flexibles même lorsqu'ils sont soumis à de fortes contraintes et sont chimiquement inertes. Par ailleurs, les nanotubes peuvent être soit semiconducteurs soit métalliques selon leur diamètre et l'orientation des hexagones par rapport à l'axe du tube [50]. Enfin, il est possible de produire de manière sélective des nanotubes à une seule paroi (appelés nanotubes monofeuillets ou "singlewall nanotubes" (SWNT) [52], à deux feuillets [54, 55] ou à un grand nombre de feuillets.

3.2.1 Propriétés structurales des nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone monofeuillet a la forme d'un cylindre fermé à chacune de ses extrémités par une calotte hémisphérique. La partie cylindrique du nanotube correspond à une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Selon cet enroulement, la feuille de graphène donnera lieu à des nanotubes monofeuillets de structures différentes. La Figure 3.6 représente une feuille de graphène. Imaginons qu'on roule cette feuille selon le vecteur $\mathbf{C}$, de manière à superposer les deux points $\mathbf{O}$ et $\mathbf{A}$. On crée ainsi la partie cylindrique d'un nanotube. Le rectangle défini par les deux vecteurs perpendiculaires $\mathbf{C}$ et $\mathbf{T}$ devient la maille élémentaire du nanotube. Le vecteur $\mathbf{C}$ est appelé vecteur chiral et forme, avec l'axe $\mathbf{a}_1$, un angle Θ nommé angle chiral. $\mathbf{C}$ devient le périmètre du tubule, tandis que le vecteur $\mathbf{T}$, appelé vecteur de translation, est parallèle à son axe.

On peut décomposer le vecteur chiral dans la base des vecteurs primitifs de la feuille de graphène [56] :

$$\mathbf{C} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \quad (3.2)$$

Les deux entiers m et n décrivent de manière unique l'enroulement du plan de graphène et donc le nanotube formé. Pour cette raison, il est commode de désigner un nanotube par ses indices chiraux (m, n) . Tous les paramètres du nanotube peuvent être définis en fonction de ses indices (m, n) .

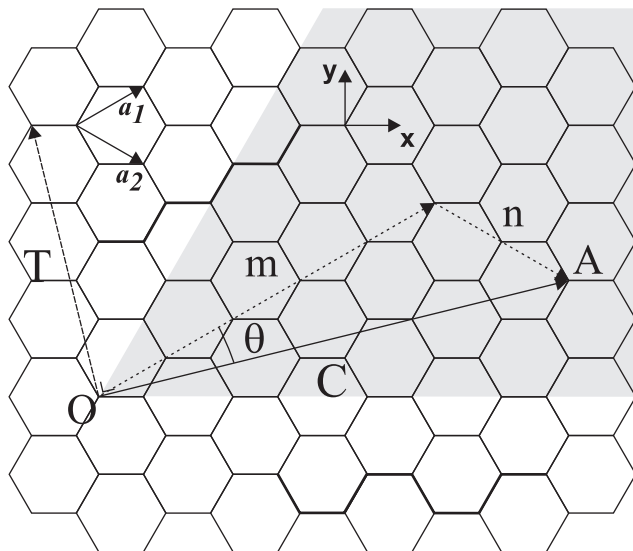


FIG. 3.6. Schéma de la feuille de graphène avec le vecteur chiral $\mathbf{C}$ qui caractérise le nanotube formé. $\mathbf{T}$ définit la périodicité du réseau hexagonal le long de l'axe du nanotube. L'angle chiral Θ est défini par rapport à l'axe $\mathbf{a}_1$. La zone grisée représente la partie de la feuille de graphène à laquelle on se restreint.

Cependant, à cause de la symétrie d'ordre 6 du graphène, un nanotube correspond à six couples d'indices différents. Pour définir de manière unique chaque nanotube, on se restreint donc à la portion de la feuille de graphène où l'angle chiral est compris entre -30° et 30° . Cela correspond à des nanotubes dont l'indice m est un entier positif et n est compris entre $-m \leq n \leq m$. Regardons maintenant de plus près quelques unes des relations reliant les indices d'un tube à ses caractéristiques structurales :

Nom	Formule
Vecteur chiral	$\mathbf{C} = m \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2$
Angle chiral	$\sin \Theta = \frac{\sqrt{3}n}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}$ $\cos \Theta = \frac{2m + n}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}$ $\tan \Theta = \frac{\sqrt{3}n}{2m + n}$
Circonférence	$L = \ \mathbf{C}\ = \sqrt{3}a\sqrt{m^2 + n^2 + mn}$
Diamètre du nanotube	$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a}{\pi}\sqrt{m^2 + n^2 + mn}$
Période de l'enroulement	$\mathbf{T} = (t_1, t_2)$ $= \left(\frac{2n + m}{d_r}, -\frac{2m + n}{d_r} \right)$
Nbre d'hexagones par cellule unitaire	$N = \frac{2(m^2 + n^2 + mn)}{d_r}$

où d_r est le plus grand commun diviseur de $2m + n$ et $2n + m$.

Un nanotube chiral n'est pas superposable à son image miroir. L'inclinaison du réseau hexagonal par rapport à l'axe du nanotube est responsable de sa chiralité et est quantifié par l'angle chiral. L'image miroir d'un nanotube (m, n) est le nanotube $(m + n, -n)$. Ces deux nanotubes auront des angles chiraux opposés. Il y a deux familles particulières de nanotubes achiraux, c'est-à-dire possédant une image miroir identique à eux-mêmes.

La première famille est composée des nanotubes dont l'angle chiral Θ vaut 30° , c'est-à-dire dont les indices m et n sont équivalents. On les nomme nanotubes perpendiculaires car certaines liaisons sont perpendi-

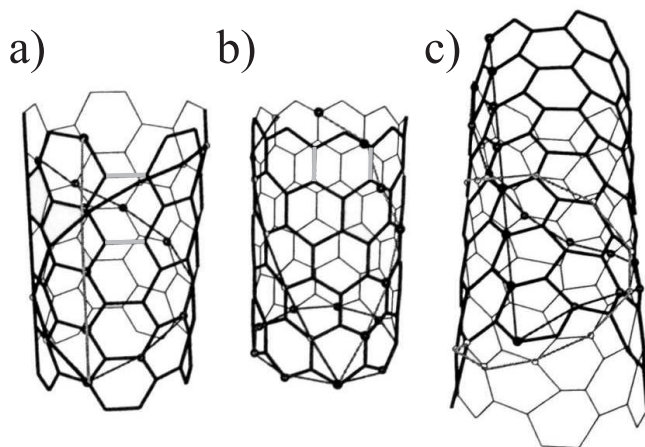


FIG. 3.7. Dessin des trois types de nanotubes de carbone. a) nanotube perpendiculaire (5,5), b) nanotube parallèle (9,0) et c) nanotube chiral (6,4) [51].

culaires à l'axe du tube [50]. Une représentation de ce type de tubule est montrée à la Figure 3.7a. Les liaisons carbone-carbone le long de leur circonférence sont disposées en “chaise”.

L'autre cas particulier est la famille des tubules formés par un enroulement parallèle à $\mathbf{a}_1$ ($\Theta=0^\circ$), c'est-à-dire ayant un indice n nul. On les appelle nanotubes parallèles parce qu'ils possèdent des liaisons carbone-carbone parallèles à leur axe. Un dessin d'un tel nanotube est montré à la Figure 3.7b. Les tubules $(m,0)$ présentent, le long de leur circonférence, des liaisons carbone-carbone en zigzag.

De manière plus générale, on construit un nanotube par enroulement suivant une direction quelconque du vecteur $\mathbf{C}$, comme représenté dans la Figure 3.6. Il sera chiral, avec le réseau hexagonal formant une structure en hélice le long de leur axe. Il est important de noter que, dans un nanotube chiral, la structure en spirale n'induit aucune distortion des angles de liaisons. Un tube chiral est représenté à la Figure 3.7c. Les propriétés physiques des nanotubes sont fonction de leur chiralité.

Les nanotubes multifeuillets, comme ceux découverts par Iijima, sont constitués de plusieurs nanotubes monofeuillets imbriqués les uns dans les autres, à la manière des poupées russes. La distance entre les couches coaxiales est constante et égale à la distance séparant deux plans dans le graphite ($3.34 \text{ \AA}$). La chiralité de ces tubes peut être différente du moment que leur interdistance reste fixe.

La plupart des nanotubes observés sont généralement fermés à leurs extrémités. La morphologie des calottes présente de larges variations et dépend de la chiralité du tubule. Ces calottes sont, généralement, formées uniquement de six pentagones et d'un certain nombre d'hexagones. La disposition des pentagones ainsi que le nombre d'hexagones détermine la forme de la calotte. Celle-ci est hémisphérique lorsqu'elle est formée par un demi-fullerène comme par exemple le C_{60} . Les tubes fermés avec les calottes hémisphériques du C_{60} auront donc un diamètre proche de $7 \text{ \AA}$, ce qui a été montré expérimentalement [52, 53]. Le nombre de possibilités de calottes augmente rapidement en fonction du diamètre des nanotubes.

Dans certains cas, d'autres cycles tels que des carrés, des heptagones, voire des octogones peuvent également participer à la fermeture des tubules et engendrer des calottes de structure plus complexe. C'est particulièrement vrai dans le cas de nanotubes de grands diamètres. La Figure 3.8 montre des images en microscopie à transmission de différentes formes de bouts de tubes, ainsi qu'un schéma de leur structure. On voit que la calotte est parfois asymétrique (Fig. 3.8b) ou même quasi-plane (Fig. 3.8c). Dans un nanotube multifeuillet, toutes les couches ne se ferment pas obligatoirement de la même manière, comme on peut notamment le voir sur la Figure 3.8a.

3.2.2 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

La plupart des calculs de la structure de bandes des nanotubes ont été effectués pour des nanotubes monofeuillets. Ceux-ci ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre et une longueur avoisinant le μm , ils représentent un exemple parfait pour étudier les phénomènes unidimensionnels en physique. Pour expliquer leurs propriétés électroniques, on considère les tubes

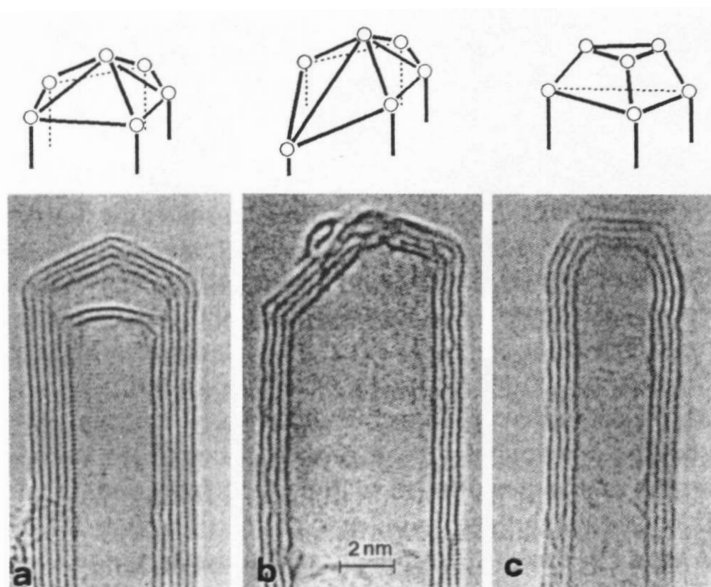


FIG. 3.8. Image en microscopie à transmission de différents types de calottes de nanotubes de carbone multifeuillet. Au-dessus de chaque image est représenté un schéma simplifié de la structure de la calotte. Dans le cas a), la calotte est symétrique, en b) elle est asymétrique et en c), elle est quasi plane [57].

comme suffisamment longs pour ne pas prendre en compte l'influence des calottes.

La structure électronique d'un nanotube monofeuillet est obtenue de manière très simple à partir de celle de la feuille de graphène [58]. Lorsqu'on ne considère pas les effets de courbure, la grande différence entre eux est le confinement radial dans le cas du nanotube. En effet, pour les ondes voyageant dans la direction axiale du tube, toutes les valeurs du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ sont possibles. Par contre, dans la direction circonférentielle, le vecteur chiral $\mathbf{C}$ impose une condition périodique à la fonction d'onde. Le vecteur d'onde associé $\mathbf{k}$ est donc quantifié dans la direction de $\mathbf{C}$ [59] :

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = \frac{2\pi l}{2\pi R} \quad \text{avec } l \text{ entier et } R \text{ le rayon du tube.} \quad (3.3)$$

Le lieu de ces points dans l'espace réciproque est une famille de droites perpendiculaire à la direction du vecteur chiral. Ces droites sont donc parallèles à l'axe du tube, et dans cette direction axiale, le vecteur d'onde peut varier de manière continue. Elles sont dessinées pour trois tubes différents à la Figure 3.9.

Si, pour un nanotube (m,n) , ces droites passent par un des points K de la zone de Brillouin du graphène, c'est-à-dire en un point où les bandes π et π^* sont dégénérées, alors, le nanotube est métallique. Ces conditions sont satisfaites lorsque

$$m - n = \mathcal{M}(3). \quad (3.4)$$

où $\mathcal{M}(3)$ est l'ensemble des multiples entiers de trois.

Tous les nanotubes perpendiculaires (m, m) sont donc métalliques tandis que les nanotubes parallèles ne sont métalliques que si m est multiple de trois. Quand $m - n$ n'est pas un multiple de trois, le nanotube est un semiconducteur. Il en résulte qu'un tiers des nanotubes sont métalliques, les autres étant semi-conducteurs.

Structure de bandes des nanotubes de carbone

Pour obtenir les relations de dispersion et, par la suite, la structure de bandes des nanotubes de carbone monofeuillets, le modèle le plus simple consiste à remplacer le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ par ses valeurs quantifiées (obtenues par la formule 3.3) dans la relation de dispersion du graphène [60]. On ne tient alors pas compte de la courbure du réseau. Regardons de plus près le cas particulier des nanotubes achiraux.

Pour un nanotube perpendiculaire (m, m) , en reprenant la formule 3.1 et en posant $s = 0$ (approximation de Slater-Koster) on obtient :

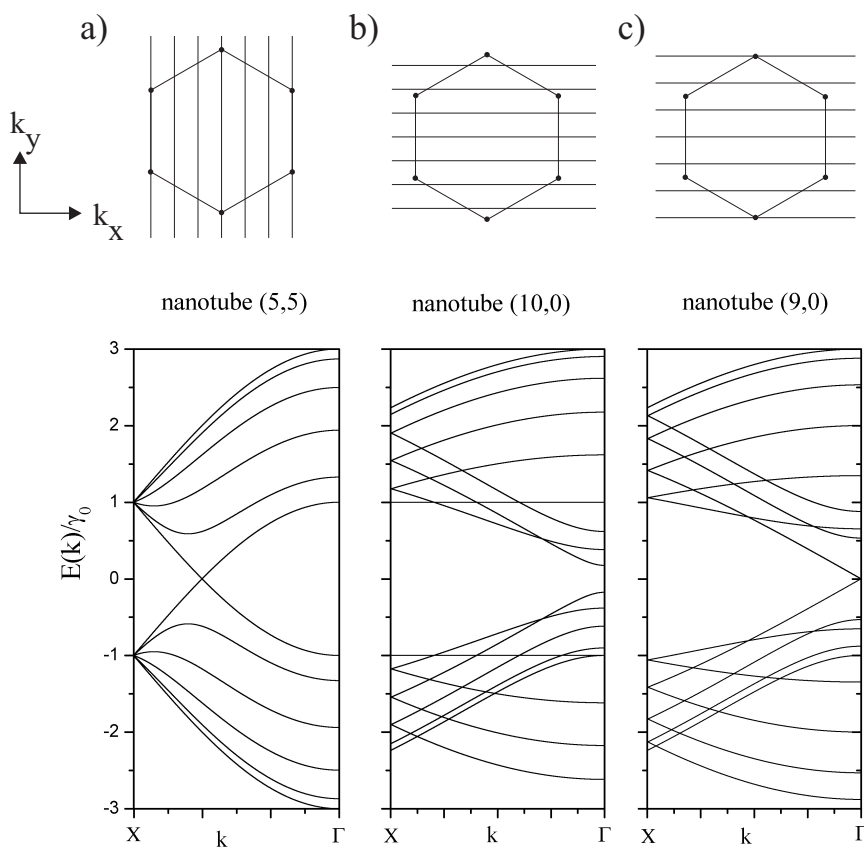


FIG. 3.9. En haut : Zone de Brillouin du graphène avec la famille de droites définissant les valeurs permises pour le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dans le nanotube. En bas : Relations de dispersion correspondantes pour trois nanotubes différents.

$$E_l(k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{l\pi}{m}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)} \quad (3.5)$$

avec k_y un vecteur d'onde unidimensionnel (le long de l'axe du tube). La Figure 3.9a montre cette relation pour un nanotube (5,5). On observe que deux bandes se croisent au niveau de Fermi, en $k = \pm 2\pi/(3\sqrt{3}a)$ rendant le nanotube métallique.

Dans le cas des nanotubes parallèles $(m, 0)$, les relations de dispersion deviennent :

$$E_l(k_x) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{l\pi}{m}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{l\pi}{m}\right)}. \quad (3.6)$$

Elles sont représentées pour deux cas de nanotubes parallèles à la Figure 3.9. Lorsque m n'est pas un multiple de 3, le nanotube est semiconducteur et la largeur de sa bande interdite vaut

$$E_g = \gamma_0 \frac{a}{R} \quad (3.7)$$

où R est le rayon du tube. Un schéma de la largeur de cette bande interdite en fonction du rayon du nanotube est présenté à la Figure 3.10.

Dans le cas des nanotubes parallèles dont m est multiple de trois, la théorie expliquée plus haut prédit un croisement de bandes en $k = 0$ au niveau de Fermi et donc que le nanotube sera métallique [60] (voir

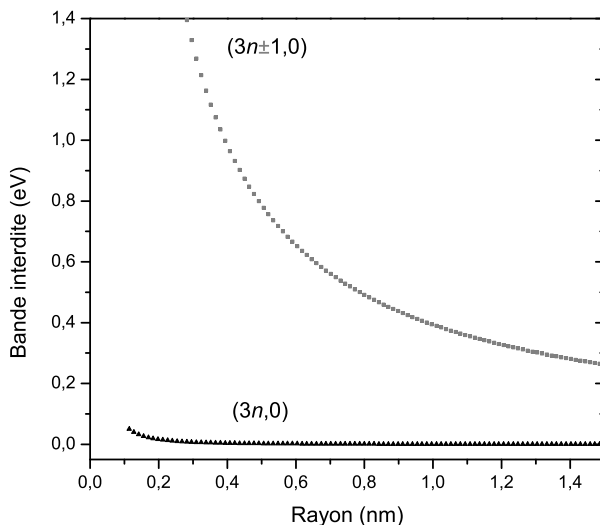


FIG. 3.10. Largeur de la bande interdite en fonction du rayon du tube dans le cas parallèle. On reconnaît deux types de tubules : les premiers ont une bande interdite diminuant en R^{-1} , ce sont les tubes dont m n'est pas multiple de trois. Les seconds ont une bande interdite qui converge vers zéro comme R^{-2} . Ce sont les tubules dont m est multiple de trois.

Figure 3.9c). Pourtant, lorsqu'on prend en compte la courbure de la feuille de graphène, ce n'est plus tout à fait exact. Il faut alors reconsidérer le recouvrement des orbitales p_z entre les atomes adjacents. Cela induit une très petite bande interdite qui varie en fonction du rayon du tube comme [50] :

$$E_g = 3\gamma_0 \left(\frac{a}{16R} \right)^2. \quad (3.8)$$

Cette bande interdite converge très rapidement vers zéro. On peut voir, sur la Figure 3.10, qu'un nanotube d'environ 1 nm de diamètre a

déjà une bande interdite quasi nulle, celle-ci ne valant plus que 2.5 meV. Ce phénomène a été confirmé par spectroscopie à effet tunnel à basse température [61]. Dans notre cas, nous n'observerons jamais une bande interdite si petite, la résolution de l'appareil utilisé ne nous le permettant pas.

La densité d'états des nanotubes monofeuillets est obtenue en intégrant leurs relations de dispersion. Elle est montrée à la Figure 3.11 pour les trois nanotubes achiraux présentés plus haut. On remarque que, pour des nanotubes métalliques, la densité d'états autour du niveau de Fermi est constante. La largeur de ce plateau est inversement proportionnelle au rayon du nanotube : $\Delta E_{\text{plateau}} = 3\gamma_0 a/R$. A plus haute énergie, on observe des pics dans la densité d'états, appelés "singularités de Van Hove". Ces singularités et la décroissance de la densité d'état, en $\sqrt{E}$, du côté opposé au plateau, pour chaque pic sont une manifestation de l'aspect unidimensionnel des nanotubes.

D'un point de vue expérimental, lorsqu'on fait de la STS sur un nanotube monofeuillet, on obtient une courbe de courant-tension comparable à l'une de celles de la Figure 3.11. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, sa dérivée nous donne accès à la densité d'états du nanotube. Pour les nanotubes semiconducteurs, la largeur de la bande interdite dépend du rayon du tube et, dans le cas des nanotubes métalliques, on peut relier la largeur du plateau au rayon du tube. Une simple mesure du plateau ou de la largeur de la bande interdite dans nos courbes expérimentales de spectroscopie nous fournira donc une indication sur le rayon du tube. Pour déterminer les indices (m, n) d'un nanotube, il est nécessaire de connaître, en plus du rayon, son angle chiral. Cela peut être obtenu grâce à la résolution atomique sur le même nanotube.

Les nanotubes monofeuillets se disposent souvent en un réseau triangulaire de manière à former un arrangement compact en faisceau. Lorsque cela se produit, l'interaction inter-tubes brise la symétrie et provoque, pour des nanotubes métalliques, un "pseudogap" d'environ 0.1 eV dans la densité d'états au niveau de Fermi [62, 63]. Ce "pseudogap" a été observé expérimentalement en STS [61].

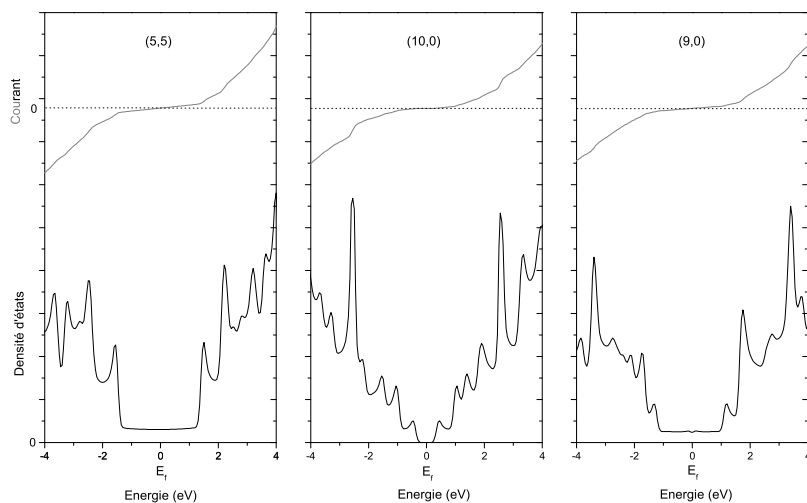


FIG. 3.11. Courbe courant-tension (en haut) et densité d'états théoriques pour les trois cas particuliers de nanotubes achiraux. Dans ces calculs, nous avons pris en compte 4 électrons par atome de carbone, ce qui provoque une asymétrie des courbes. Le nanotube perpendiculaire (5,5) est un métal. Dans les tubules parallèles, le (10,0) est un semiconducteur tandis que le (9,0) est un métal pour lequel on voit une réminiscence de la très faible bande interdite refermée.

3.3 Les nanotubes hélicoïdaux

Nous nous sommes concentrés, dans le paragraphe précédent, sur les nanotubes de carbone droits et composés uniquement d'hexagones. Cependant, les nanotubes ne sont pas toujours formés d'un réseau hexagonal parfait. Des défauts peuvent exister, par exemple sous la forme de pentagones ou d'heptagones. Lorsqu'on introduit un pentagone dans un réseau hexagonal, on induit une courbure positive tandis que l'introduction d'un heptagone induit une courbure négative.

Lorsqu'on introduit à la fois un pentagone et un heptagone dans un nanotube, cela provoque une courbure du tube à un angle qui peut varier de 0 à 30° en fonction de la manière dont le pentagone et l'heptagone sont disposés [65]. La courbure maximale est obtenue lorsque les défauts sont diamétralement opposés, comme montré sur la Figure 3.12. Un cas particulier de ce type de jonction est le cas d'un nanotube parallèle et d'un nanotube perpendiculaire, formant une jonction métal-semiconducteur au niveau moléculaire [66]. On peut aussi relier des nanotubes de diamètres différents ou d'angle chiral différent.

Lorsqu'on ajoute plusieurs paires de pentagones-heptagones dans un nanotube, on peut former des structures plus complexes. Ainsi, les théoriciens ont très vite imaginé plusieurs nouvelles formes de nanotubes énergétiquement stables. Parmi eux, les tores ont été prédits par Dunlap [65] en 1992. Par la suite, des nanotubes hélicoïdaux formés par l'insertion périodique de défauts pentagones-heptagones ont été proposés pour la première fois en 1993 par Ihara et al [67].

3.3.1 Structure des hélices

Une hélice toroïdale est entièrement déterminée par trois paramètres : son rayon interne (R_i), son rayon externe (R_e) et son pas. Le pas d'une hélice est la distance axiale minimum séparant deux points identiques de la boucle. La Figure 3.13 montre un nanotube hélicoïdal formé uniquement grâce à l'introduction de pentagones et d'octogones dans le réseau hexagonal d'un nanotube droit. Remarquons que c'est un nanotube hélicoïdal monoparoi.

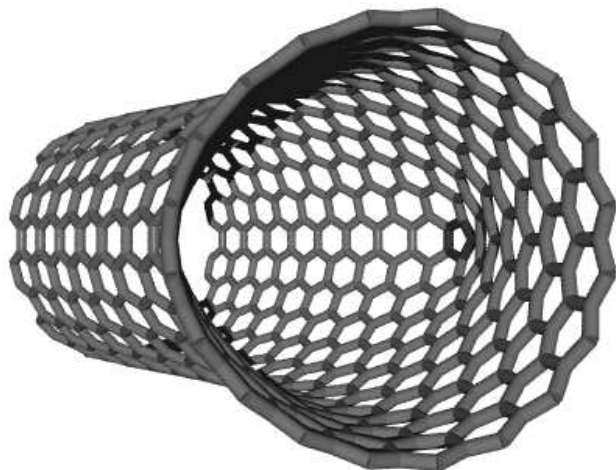


FIG. 3.12. Jonction d'un nanotube $(20,0)$ avec un $(12,12)$ grâce à l'addition d'un pentagone et d'un heptagone dans le réseau hexagonal [64].

Un nanotube hélicoïdal peut aussi être multiparoi. Dans ce cas, les parois sont toutes hélicoïdales. Il n'y a pas spécialement de relation entre la position des pentagones et heptagones entre les couches, du moment que l'espacement inter-couche de 0,34 nm soit respecté. Une étude de diffraction a montré que les nanotubes de carbone hélicoïdaux étaient formés de sections droites de tubes connectés entre eux de manière périodique par des angles d'environ 30° [68].

Un nanotube hélicoïdal n'est pas toujours formé à partir de l'insertion de pentagones et heptagones. Il se peut aussi qu'une tension interne dans le tube initialement droit provoque sa courbure élastique. Le nanotube reste alors sous forme d'hélice grâce à l'attraction de van der Waals agissant entre les spires. De plus, des cassures mécaniques ou défauts d'arrangements autres que les pentagones-heptagones peuvent aussi former des hélices. Cependant, on pense actuellement que les nanotubes hélicoïdaux sont généralement formés grâce à des paires du type pentagone-heptagone.

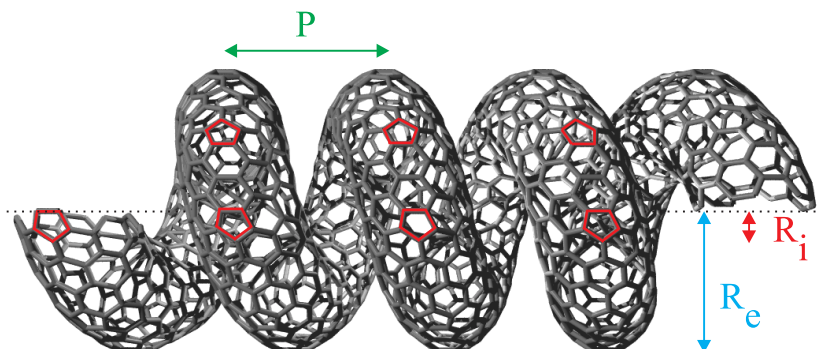


FIG. 3.13. Schéma d'un nanotube hélicoïdal monofeuillet composé uniquement d'hexagones, de pentagones et d'octogones. Certains pentagones sont dessinés en rouge [64].

3.4 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Aujourd'hui, on compte une multitude de méthodes de synthèse de nanotubes dont les principales sont l'ablation laser, la condensation catalysée en phase vapeur et la pulvérisation sous arc électrique. Nous ne décrirons ici que les deux premières méthodes car ce sont celles utilisées pour former les nanotubes que nous avons analysés au cours de ce travail.

3.4.1 La condensation catalysée en phase vapeur

Cette méthode de synthèse consiste à utiliser des hydrocarbures sous forme gazeuse et ensuite à les décomposer de manière catalytique [69]. Le carbone ainsi produit se condense alors sur les particules du catalyseur, initiant la croissance des tubes. Pour former des nanotubes, il faut que le catalyseur (du cobalt dans notre synthèse) soit de taille submicroscopique. En plus de ce rôle actif, les catalyseurs tiennent également un rôle passif, celui d'empêcher que les tubules ne se referment prématurément par des dômes polyédriques.

Cette technique permet une production en masse de nanotubes de car-

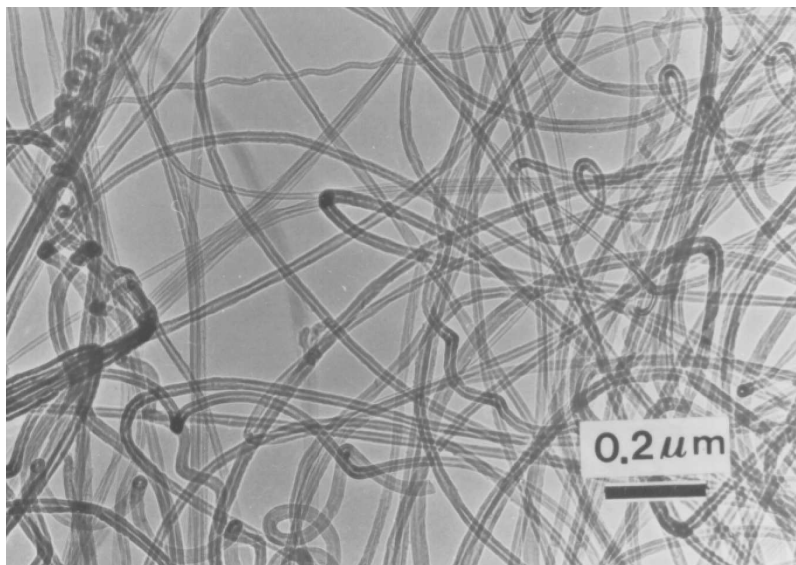


FIG. 3.14. Image en microscopie à transmission de nanotubes de carbone multiparois après purification. On observe quelques tubules hélicoïdaux parmi eux [72].

bone. Ceux-ci sont essentiellement multifeuillets et recouverts de carbone amorphe mais peuvent aussi, en fonction des conditions de synthèse, être monofeuillets [70, 71]. La méthode utilisée pour synthétiser les nanotubes multiparois que nous avons étudiés est la suivante : le mélange qui servira de support à la croissance des nanotubes est composé de zéolites et d'un catalyseur. Il est placé dans le creuset puis dans le four chauffé à 700°C pendant environ 45 min. On injecte alors dans le four un flux de gaz constitué d'azote (N_2) et d'acétylène (C_2H_2). Les nanotubes se forment sur les particules de catalyseur et croissent par le bas, c'est-à-dire que le carbone décomposé à la surface du cobalt migre à travers la particule métallique et vient former un étage supplémentaire au nanotube à son interface avec le cobalt.

Quand la réaction catalytique est terminée, il faut purifier l'échantillon afin d'éliminer les particules de catalyseur ainsi que le carbone amorphe qui est un sous-produit de la réaction. Pour cela, on dissout les particules

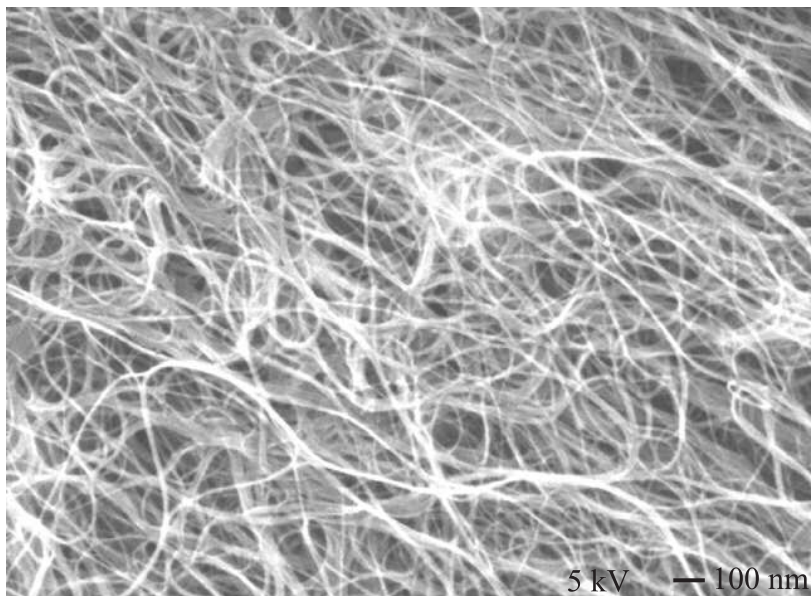


FIG. 3.15. Image SEM d'un échantillon de nanotubes produit par vaporisation laser. Les tubes sont agglomérés sous forme de cordes [75].

de catalyseur dans une solution d'acide fluorhydrique, le carbone amorphe étant quant à lui oxydé par une solution acide de KMnO_4 . Après ces traitements, la solution contenant les nanotubes est filtrée par des pores présentant un diamètre de $0.2\ \mu\text{m}$, puis rincée à l'eau distillée.

Les nanotubules formés par ce procédé présentent souvent énormément de défauts et de fractures. Le procédé peut cependant être fortement amélioré moyennant un passage à haute température (2500°C) sous atmosphère d'argon [73]. Leur diamètre moyen est de plusieurs dizaines de nanomètres et leur longueur de plusieurs μm . Ils peuvent être droits, coudés ou même hélicoïdaux, comme on peut le voir sur la Figure 3.14.

3.4.2 La synthèse par vaporisation laser

La méthode par vaporisation laser est l'une des meilleures pour produire des nanotubes de bonne qualité. Elle consiste à focaliser un faisceau laser sur un disque de graphite. La cible est vaporisée par une impulsion laser dans un four à haute température (1200°C) et un flux d'argon entraîne les nanotubes formés vers un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. Des nanotubes multiparois sont ainsi formés. Lorsqu'on diminue la température du four, on obtient des tubules de moins bonne qualité.

Cette méthode est aussi utilisée pour produire des nanotubes monofeuillets. Pour cela, on ajoute une faible quantité de catalyseur (Ni ou Co) dans la cible. Elle permet de former des nanotubes monofeuillets agglomérés en cordes, d'une grande pureté et d'une grande qualité. Leur diamètre est souvent proche de 1.4 nm [74] et dépend des conditions de synthèse. La qualité de ces échantillons et l'absence de carbone amorphe recouvrant les tubes en font des candidats idéaux pour une analyse par microscopie à effet tunnel. La Figure 3.15 présente des nanotubes de carbone monofeuillets synthétisés par vaporisation laser et organisés en faisceaux.

Au cours de nos recherches, nous avons utilisé des nanotubes provenant de plusieurs sources. Tout d'abord, nous avons analysé des nanotubes multiparois et monoparois produits par décomposition catalytique d'acétylène au laboratoire de RMN (Namur). Ensuite, nous avons étudié des nanotubes monofeuillets achetés à la Rice University et créés par vaporisation laser. Enfin, nous avons terminé nos recherches par l'analyse d'un échantillon un peu particulier. En effet, dans l'échantillon fourni par IBM (USA), les nanotubes croissent directement sur le substrat de SiC. Nous reviendrons sur la méthode de préparation de cet échantillon au chapitre 8.

3.4.3 Applications

A cause des propriétés physiques extraordinaires des nanotubes de carbone, de nombreuses applications ont été envisagées [76]. Nous n'entrerons pas ici dans les détails de toutes les applications possibles mais en relèverons cependant quelques-unes parmi les plus prometteuses.

Leur structure en forme de cage filiforme et leur robustesse leur ont déjà apporté une place de choix dans de nombreuses applications industrielles. Ils sont notamment déjà vendus comme pointes pour microscopes AFM et STM (ProbeMAXTM) car, tout en étant très solides, ils se plient facilement [77]. Les nanotubes sont aussi des candidats idéaux pour les piles au lithium [78], pour renforcer les ciments ou rendre des polymères conducteurs [79, 80]. En forme d'hélices, ils pourraient former un nouveau type de velcro (nano velcroTM) ou être utilisés comme nanosolénoïdes ou ressorts. Leur grande résistance à la chaleur en fait des matériaux ignifuges idéaux. Une étude est d'ailleurs menée aux FUNDP pour les introduire dans des câbles de manière à les rendre plus difficilement inflammables [81].

Du côté de l'électronique, on n'est pas non plus à court d'idées. Les nanotubes de carbone servent actuellement comme émetteurs d'électrons pour des écrans plats [82, 83, 84] (Samsung) ou, encore, sont utilisés dans des circuits intégrés de taille nanométrique [85]. L'introduction de défauts dans leur structure permet aussi de construire des jonctions Schottky au niveau moléculaire [86, 87], des circuits logiques [88], etc.

Plus récemment encore, une recherche menée sur un nanotube de 75 nm de diamètre rempli de gallium liquide a montré qu'il pouvait servir de thermomètre dans la gamme de 50°C à 500°C [89]. De même, on pourrait les utiliser comme des détecteurs de gaz toxiques, capables de détecter jusqu'à 0.02 % d'un gaz dans l'atmosphère [90]. Dans le même ordre d'idées, les tubes peuvent aussi être utilisés pour le stockage d'hydrogène dans le cadre de nouvelles piles à combustibles [91].

Chapitre 4

Le microscope à effet tunnel

La détermination de la structure des surfaces est fondamentale en physique de l'état solide. Une nouvelle technique a pour cela été introduite en 1982 par G. Binnig et H. Rohrer : la "microscopie à effet tunnel" [11, 12, 13]. Cette méthode est la première qui permet d'observer la structure des surfaces dans l'espace direct (y compris des arrangements non-périodiques) à l'échelle nanoscopique. Ils reçurent tous les deux pour ce travail le prix Nobel de physique en 1986. La technique s'apparente à la profilométrie, cependant, au lieu d'être en contact mécanique avec la surface, la pointe est maintenue à une distance de quelques angströms de l'échantillon.

La microscopie à effet tunnel, tout comme la microscopie à force atomique sont des microscopies à champ proche. Cela signifie que, dans ces techniques, la pointe se trouve tellement proche de la surface que cette distance est comparable à la longueur d'onde de l'électron. On opère donc dans le régime de champ proche. Dans ce cas, la résolution spatiale n'est plus limitée par la diffraction, ni déterminée par la longueur d'onde des électrons¹.

Le principe de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel (STM) est extrêmement simple : une tension est appliquée à une pointe métal-

¹Heureusement d'ailleurs parce qu'à un électron d'énergie de 1 eV correspond une longueur d'onde de 12 Å, ce qui est plus grand que la distance interatomique de la plupart des métaux et rendrait de ce fait la résolution atomique impossible à obtenir.

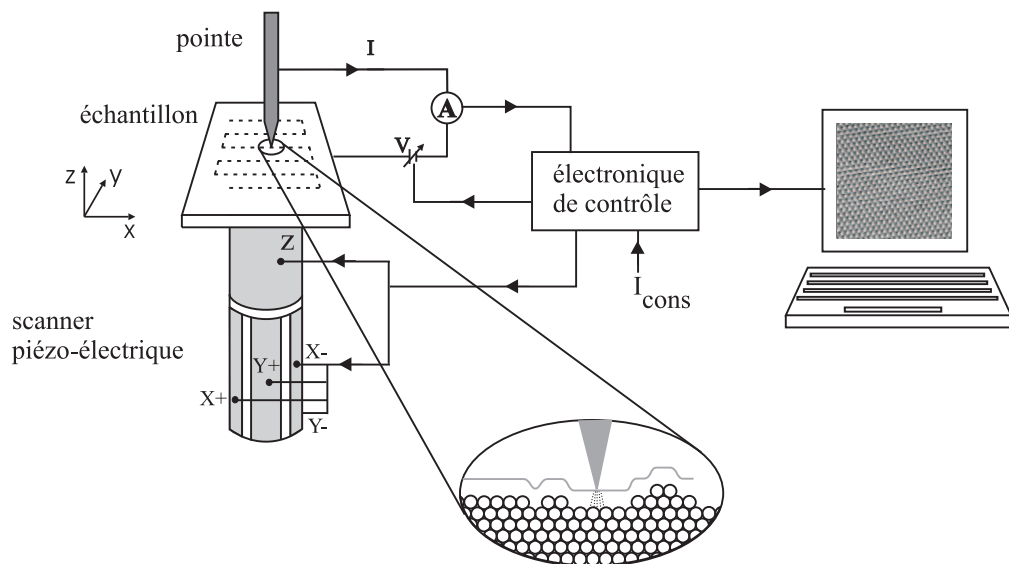


FIG. 4.1. Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel. La pointe balaye la surface à une distance tunnel et l'électronique de contrôle gère la boucle de contre-réaction ainsi que les courant et tension de consigne.

lique très effilée située à une distance de quelques angströms de la surface conductrice à analyser. Comme prédit par la mécanique quantique, pour de si faibles distances, un courant tunnel circule à travers la barrière de potentiel formée par l'air situé entre les électrodes. En balayant la pointe au-dessus de la surface tout en gardant ce courant tunnel ou la hauteur constante, on sonde localement les propriétés physiques de l'échantillon. La dépendance exponentielle du courant tunnel en fonction de la distance entre les deux métaux confère au microscope à effet tunnel une résolution exceptionnelle [17, 21].

Le microscope à effet tunnel fonctionne aussi bien à l'air que dans des liquides ou sous ultra-haut vide (UHV). Ses applications sont dès lors d'une multidisciplinarité rare. En effet, il peut servir à sonder les propriétés électroniques et structurales des matériaux autant qu'à effectuer des études électrochimiques ou analyser des échantillons biologiques. De plus,

il permet non seulement de prendre une image des matériaux à l'échelle nanoscopique, mais aussi de produire [31], déplacer [92], transformer [93, 94] et contrôler [95] des structures de cette taille.

Le microscope à effet tunnel est composé de plusieurs éléments ayant chacun leur importance. La partie primordiale du microscope est la pointe. En effet, c'est elle qui déterminera la résolution des images obtenues. Nous décrirons la préparation des pointes ainsi que leurs caractéristiques à la Section 4.4. Pour amener la pointe à proximité de l'échantillon, un système d'approche rapide déplace le scanner situé sous l'échantillon à l'aide d'un moteur pas à pas. Cette approche se fait manuellement. Ensuite, un réglage plus fin, jusqu'à la distance tunnel est effectué automatiquement à l'aide du moteur pas à pas et du scanner piézo-électrique. Le fonctionnement de ce scanner sera expliqué plus en détails à la Section 4.5. Nous montrerons ensuite comment la boucle de contre-réaction permet de travailler dans un mode à courant constant, plus sûr. Nous détaillerons enfin les différents systèmes anti-vibrations utilisés pour réduire l'impact des vibrations à haute fréquence sur les mesures effectuées.

4.1 Le mode à hauteur constante

Dans le mode à hauteur constante, la pointe est maintenue sur un plan horizontal par l'expérimentateur. La boucle de contre-réaction est mise hors-service. Lorsqu'on balaye la surface, le courant tunnel varie en fonction de la topographie de la surface ainsi que de ses propriétés électroniques, comme représenté à la Figure 4.2a. Les valeurs du courant tunnel en chaque point sont enregistrées et constituent l'image STM.

Ce mode permet de balayer à une vitesse supérieure mais n'est que rarement utilisé. En effet, la pointe risque fort d'être détruite en entrant en collision avec des protubérances de la surface si cette dernière n'est pas parfaitement plane. De plus, à température ambiante, la dérive provoque un déplacement de la position de la pointe qui achève souvent son parcours dans l'échantillon.

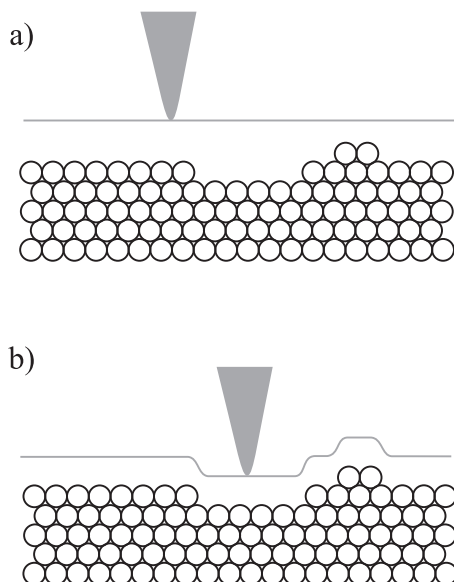


FIG. 4.2. Schéma du mode à hauteur constante en a) et du mode à courant constant en b).

4.2 Le mode à courant constant

La microscopie à courant constant fut historiquement la première technique à être employée [96]. C'est le mode utilisé au cours de ce travail et celui de fonctionnement habituel des microscopes à effet tunnel. Il est comparable à une topographie classique et peut être utilisé pour mesurer des surfaces fort irrégulières.

Grâce à une boucle de contre-réaction, l'interaction entre la pointe et la surface est maintenue constante par l'ajustement de la position du scanner, comme montré à la Figure 4.2b. La hauteur de la pointe est modifiée en fonction de la topographie et de la densité d'états de l'échantillon, de manière à toujours garder le courant tunnel mesuré égal à la consigne. Les mouvements du scanner sont enregistrés et donnent une image de la surface de l'échantillon. La présence de la boucle de contre-réaction ne permet pas de balayer à très grande vitesse mais il est beaucoup plus rare de démolir la pointe vu que celle-ci adapte sa hauteur en fonction du relief.

Comme expliqué précédemment, en fonction de la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon, on sonde des états libres ou occupés de ce dernier. Dans le cas des échantillons métalliques, lorsque la tension est faible (< 1 V), le courant est linéairement proportionnel à la tension (comportement ohmique). Cependant, pour des plus grandes tensions, la relation n'est plus du tout linéaire et les images à courant constant peuvent dépendre de manière critique de la tension appliquée. De plus, au-delà de 1 V de tension, l'effet de pointe prend le pas sur le courant tunnel et on observe une dépendance exponentielle entre le courant et la tension.

4.3 La spectroscopie à effet tunnel

La spectroscopie en STM consiste à prendre une série de courbes courant-tension à un endroit particulier de la surface. Pour cela, on fixe d'abord les paramètres de hauteur de la pointe (courant et tension). Ensuite, il faut couper la boucle de contre-réaction. La pointe reste donc fixée (idéalement) à la hauteur choisie pendant toute la mesure. On balaye alors en tension tout en mesurant le courant tunnel pour chaque tension.

Il est nécessaire de moyenner un grand nombre de courbes spectroscopiques de manière à obtenir un niveau de signal sur bruit suffisant. Dans ce but, entre chaque mesure, la boucle de contre-réaction est rétablie et repositionne la pointe aux valeurs de courant et de tension de consigne. Cependant, dans le microscope Multimode Nanoscope IIIa, on n'a pas accès à l'image topographique lorsqu'on se trouve en mode spectroscopique. Il est donc indispensable d'effectuer les courbes spectroscopiques le plus rapidement possible de manière à s'assurer que la pointe reste bien au-dessus du même point.

La dérive thermique, le délai de stabilisation ("creep") et les changements de structure de la pointe rendent les mesures STS difficilement comparables entre elles. Il est à noter que dans notre cas, la tension est celle de l'échantillon. On sonde donc les états inoccupés de l'échantillon (bande de conduction) à tension positive et les états occupés de l'échantillon à tension négative. Il a été montré que lorsque la tension est négative,

la courbe courant-tension obtenue par STS est dominée par les états vides de la pointe car ils sont plus localisés [97].

Une des caractéristiques de la STS est de toujours donner une convolution entre les états électroniques de la pointe et ceux de l'échantillon (voir chapitre 1) :

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_t(E_F + \epsilon) \rho_s(E_F - eV + \epsilon) d\epsilon \quad (4.1)$$

Pour exclure l'influence de la pointe dans nos courbes STS, il faut s'assurer que la densité d'états de la pointe est plane avant d'effectuer des courbes sur les molécules. Dans ce but, nous avons toujours effectué des courbes STS sur le substrat d'abord de manière à obtenir un spectre de référence. En règle générale, lorsqu'on a une bonne résolution en STM, la STS est dominée par les états de la pointe [99, 97]. En effet, la résolution atomique est souvent obtenue parce que la densité d'états de la pointe possède des caractéristiques très marquées. Aussi, on s'attend à ce qu'une pointe plutôt grossière donne une bonne résolution STS car sa densité d'états est plane. Cependant, plusieurs résultats, obtenus à la fois en STS et STM à très basse température, montrent qu'il est possible de réaliser des pointes très fines (pour une bonne résolution spatiale) avec une densité d'états constante (pour les courbes STS) [25].

La spectroscopie à effet tunnel permet non seulement d'obtenir des informations sur le comportement électrique général du matériau sondé (semiconducteur, métallique ou semi-métallique) mais aussi de montrer les détails de la densité d'états comme par exemple des singularités de Van Hove. De plus, certains microscopes permettent une spectroscopie à effet tunnel résolue spatialement (CITS). C'est-à-dire qu'à chaque point de l'image, on prend une courbe spectroscopique. On peut ainsi obtenir une image à deux dimensions d'un niveau énergétique, comme cela a été fait par exemple sur les nanotubes [98]. La CITS est la seule manière d'obtenir une image d'un niveau énergétique. En effet, la STM classique sonde tous les états dans une fenêtre d'énergie eV à partir du niveau de Fermi.

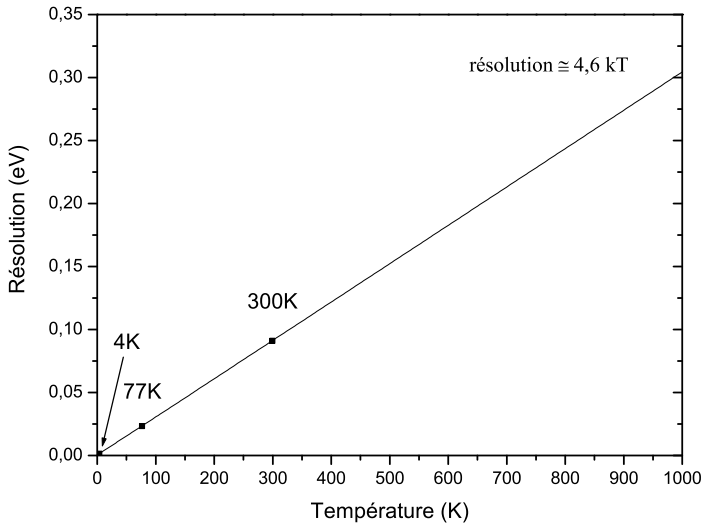


FIG. 4.3. Calcul théorique de la résolution obtenue en STS pour différentes températures.

A température ambiante, la résolution en spectroscopie à effet tunnel est réduite. Ainsi, l'élargissement de la distribution d'énergie de l'échantillon comme de la pointe vaut $2k_B T$. Théoriquement, la résolution en énergie à température ambiante devrait donc être de $4k_B T$, c'est-à-dire environ 100 mV. Pour avoir une idée plus précise de la résolution théorique de notre appareil, nous avons calculé l'effet de la température de la manière suivante. Nous avons considéré une lorentzienne très étroite pour la densité d'états de l'échantillon et une densité d'états plane de la pointe. Nous avons ensuite calculé le courant tunnel en fonction de la tension appliquée pour différentes valeurs de température, grâce à la formule 1.9. Puis, nous avons dérivé ce courant de manière à obtenir une courbe théorique de STS. Nous avons ensuite observé la largeur à mi-hauteur du pic en STS. Cette largeur à mi-hauteur donne la résolution de la spectroscopie à effet tunnel. Les résultats sont montrés à la Figure 4.3. On observe que la résolution en STS entre 4K et 1000K est proportionnelle à environ 4,6 kT. A température ambiante, cela nous donne donc une résolution d'environ 140 mV.

Un point d'achoppement est la manière de représenter les courbes spectroscopiques. Elle varie d'un groupe à l'autre. Certains les donnent sous la forme dI/dV par rapport à V tandis que d'autres montrent des graphes de la conductance normalisée $d\ln I/d\ln V$ par rapport à V [99]. Pourtant, théoriquement, seule la représentation dI/dV en fonction de V (exprimée en nA/V) est proportionnelle à la densité d'états. On peut d'ailleurs le comprendre aisément grâce à la formule 4.1. Des études théorique [100] ainsi qu'expérimentale [101] ont cependant montré que la conductance normalisée représentait assez bien la densité d'états. Bien qu'elles présentent les pics à des positions proches de celles lorsqu'on fait dI/dV , leur intensité n'est plus correcte. Cette méthode n'est utilisée que pour mieux mettre en valeur les pics dans la densité d'états et pour éviter de travailler avec des unités ; elle ne peut être considérée que lorsque les tensions appliquées sont très importantes. Dans ce travail, nous nous limiterons à des courbes en dI/dV , plus correctes scientifiquement.

4.4 Les pointes

La pointe est la partie essentielle d'un microscope à effet tunnel. Comme on vient de l'expliquer, c'est elle qui détermine de manière ultime la résolution, aussi bien en mode topographique qu'en mode spectroscopique. Sa forme ainsi que le type d'atome formant son apex influencent les images. Idéalement, la pointe devrait se terminer par un seul atome ayant une densité d'états au niveau de Fermi de type onde s . Il est cependant possible d'obtenir une résolution atomique lorsque la pointe se termine par un cluster d'atomes. Rappelons ici que, puisque le courant tunnel dépend exponentiellement de la distance entre la pointe et l'échantillon, seuls les quelques atomes à l'apex de la pointe seront responsables du courant tunnel.

Les matériaux les plus employés pour les pointes sont le tungstène pour l'UHV et le platine-iridium pour les mesures à l'air. Le tungstène n'est que rarement utilisé à l'air car une couche d'oxyde isolante se forme, ce qui n'est pas le cas du platine. Dans nos expériences, nous nous sommes servis de pointes en platine-iridium provenant d'un fil de 0.25 mm de dia-

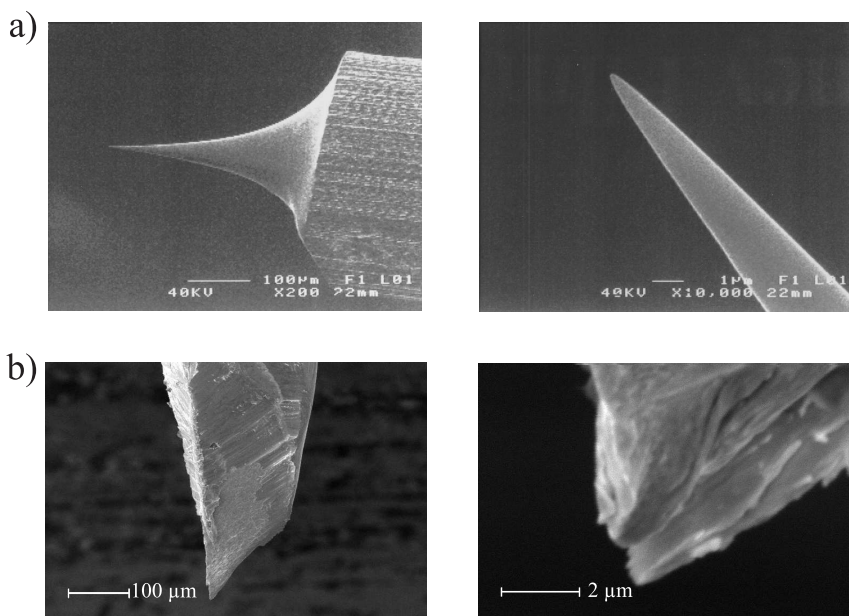


FIG. 4.4. a) Image par microscopie électronique à balayage d'une pointe de tungstène obtenue par gravure électrochimique [102]. b) Image SEM d'une pointe de Pt-Ir coupée mécaniquement.

mètre. Les 20% d'iridium rigidifient le fil. Il est important que la pointe STM soit la plus solide possible car un contact avec la surface peut toujours arriver.

Différentes méthodes de préparation des pointes coexistent. Les deux principales sont la fabrication par électrochimie ou par découpe mécanique.

La préparation électrochimique est essentiellement utilisée pour les pointes en tungstène. On place la pointe dans un récipient contenant l'électrolyte (en général NaOH ou KOH). Une tension positive variant typiquement de 5 à 12 V est appliquée entre le fil de tungstène (constituant l'anode) et une cathode en acier inoxydable. La gravure se produit à l'interface air-électrolyte de l'anode.

Chaque cycle de gravure produit deux pointes. En général, il faut rincer ultérieurement les pointes pour enlever les dépôts résiduels d'électrolyte. De plus, une couche d'oxyde isolante de quelques nanomètres se forme par électrochimie. Cette couche peut être enlevée sous UHV grâce à un bombardement ionique. Cette méthode donne des pointes souvent très effilées, comme montré à la Figure 4.4a.

La deuxième méthode, celle utilisée dans le cadre de ce travail, consiste à couper mécaniquement le fil de platine-iridium. Ce fut historiquement la première à être utilisée par Binnig et Rohrer [12]. Pour cela, on nettoie d'abord la pointe ainsi que les outils dans de l'isopropanol, en les plaçant dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes. On sèche ensuite le tout à l'azote. Finalement, on coupe mécaniquement le fil grâce à des ciseaux ou une pince coupante. En général, des microaspérités sont formées à l'apex de la pointe, qui seront responsables du courant tunnel. Cette technique, beaucoup plus simple et plus rapide que la précédente, permet d'obtenir des pointes très fines (c'est-à-dire capables de donner la résolution atomique) dans environ 80% des cas lorsqu'on s'est fait la main. Une image SEM d'une telle pointe est montrée à la Figure 4.4b.

Un des désavantages de ces pointes est qu'elles sont souvent formées de plusieurs micro-pointes. Celles-ci induisent des artefacts dans les images. Ainsi, si deux micro-pointes ont une hauteur similaire, elles vont toutes deux être responsables du courant tunnel analysé. On observera donc des images multiples, comme à la Figure 4.5. Dans cette image du graphite, on observe très bien la répétition d'une structure triangulaire au moins trois fois. La distance entre deux micropointes peut être déterminée grâce à l'image STM obtenue. Dans le cas de la Figure 4.5, la distance entre les deux micropointes les plus importantes est de 67 nm. Un autre désavantage des pointes coupées mécaniquement est qu'elles sont peu stables et provoquent souvent des changements abrupts dans la résolution.

4.5 Le scanner piézo-électrique

Le scanner piézo-électrique est la pièce qui contrôle de manière précise le mouvement de l'échantillon à trois dimensions. C'est rendu possible

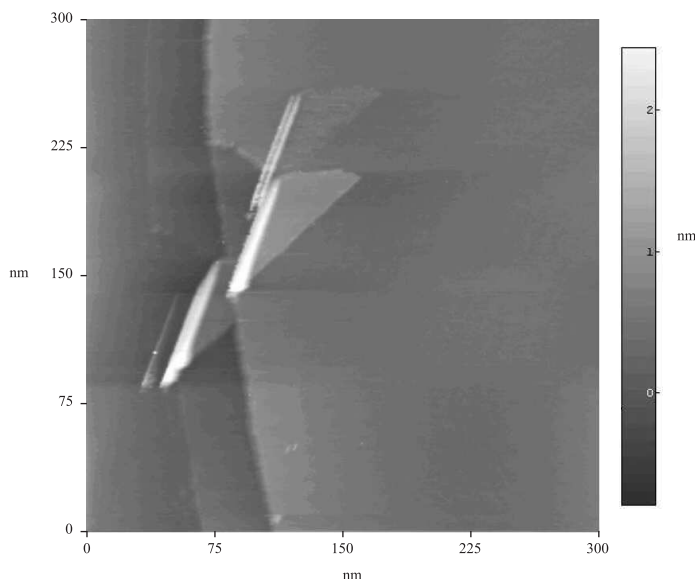


FIG. 4.5. Image STM d'un échantillon de graphite HOPG. On observe une répétition de tous les éléments, caractéristique d'une pointe multiple.

grâce aux céramiques piézo-électriques (PZT). Lorsqu'on applique une différence de potentiel aux deux électrodes d'un barreau piézo-électrique, sa longueur varie en fonction de la tension appliquée. Dans les premiers STM, trois barreaux piézo-électriques disposés en tripode étaient reliés à la pointe. Ils étaient chacun responsable du mouvement dans une direction. Une différence de potentiel appliquée à un des barreaux résulte en un mouvement de la pointe. C'est encore ce mécanisme qui est utilisé dans le microscope easyscan.

Par contre, dans le microscope Multimode, le scanner se situe sous l'échantillon et consiste en un tube. Cette conformation a été implémentée pour la première fois par G. Binnig en 1986 [103]. Ce tube est divisé en deux sections. La première est responsable du mouvement selon l'axe z alors que la seconde contrôle les mouvements selon x et y , comme montré à la Figure 4.6. Les tensions en x et y sont appliquées de manière bipolaire et symétrique pour augmenter la linéarité. Dans cette configuration, les

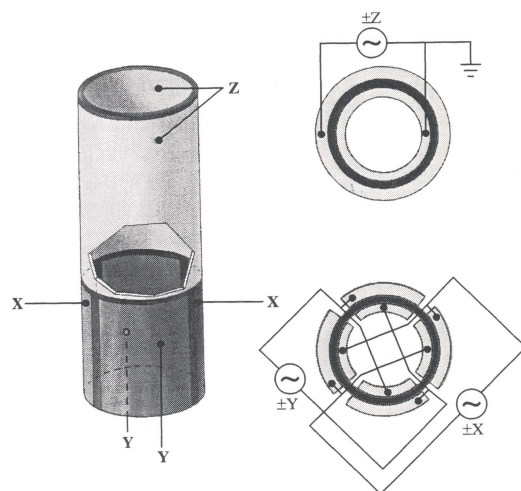


FIG. 4.6. Image du tube scanner du microscope Multimode [105].

mouvements dans les trois dimensions ne sont plus indépendants. Cette configuration en tube a été choisie parce qu'elle permet de balayer la surface beaucoup plus rapidement que dans le cas du tripode car la fréquence de résonance du scanner en tube est beaucoup plus élevée.

Cependant, un des grands défauts des scanners piézo-électriques est leur non linéarité. Ainsi, un tube ne va pas se fléchir ou s'étendre proportionnellement à la tension appliquée. Pour pallier cela, dans le microscope Multimode, des corrections sont apportées à la tension appliquée au scanner. De plus, le coefficient piézo-électrique dépend de la température. Ainsi, si au cours des mesures, la température du scanner n'est pas maintenue rigoureusement constante, il en résultera de la dérive dans toutes les directions.

De même, ce coefficient varie en fonction du temps. Ainsi, pour des mesures précises, il faut recalibrer le scanner à chaque expérience. Un autre problème du scanner piézo-électrique est le délai de stabilisation (creep). Lorsqu'on applique une tension importante au tube, il met plusieurs minutes à stabiliser sa position. Dans nos images, une partie de la dérive sera

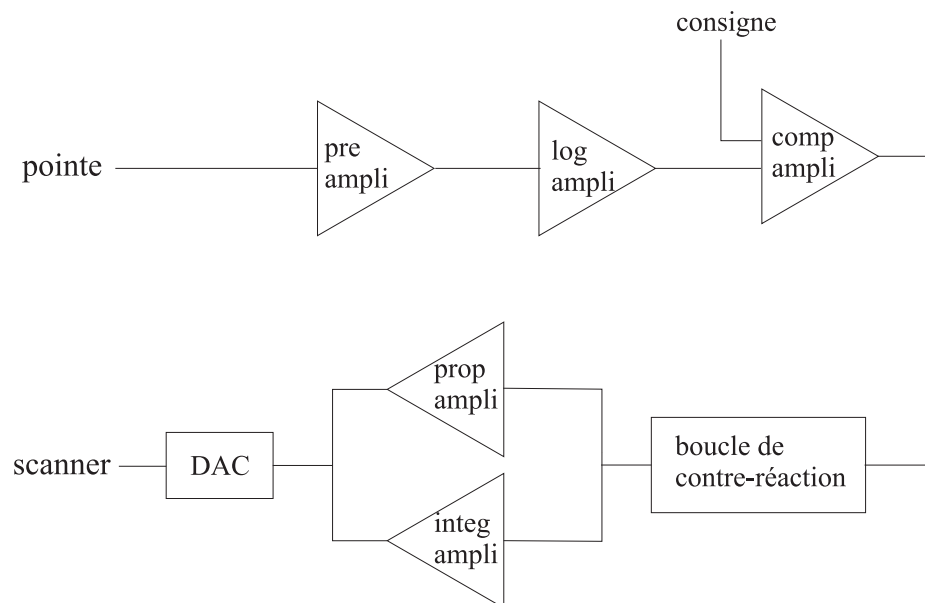


FIG. 4.7. Schéma de principe de la boucle de contre-réaction. La boucle de contre-réaction applique une tension au scanner pour garder le courant tunnel égal à la consigne.

donc due au délai de stabilisation du scanner. Toutes ces non-linéarités sont prises en compte dans la correction hardware des microscopes à force atomique Park Scientific, contrairement au microscope Digital utilisé pour les mesures STM.

4.6 La boucle de contre-réaction

La boucle de contre-réaction est responsable du maintien de la position de la pointe par rapport à la surface dans le mode à courant constant. Les tensions appliquées au tube piézo-électrique sont donc modifiées de manière à conserver le courant tunnel constant. Le courant tunnel détecté par la pointe est avant tout amplifié et converti en tension grâce à un amplificateur courant-tension dont le gain est de 10^{10} V/A et le niveau du bruit de environ 20 pA en mode normal. Comme le courant tunnel varie

exponentiellement avec la largeur de la barrière, un amplificateur logarithmique est ajouté, permettant de linéariser la réponse du système. Puis, on compare cette valeur à la valeur correspondant à la consigne. Ensuite, la contre-réaction à proprement parler est contrôlée par deux gains : un gain proportionnel et un gain intégral (le gain différentiel n'est pas utilisé en STM car il peut causer des instabilités). Sur certains microscopes, ces deux gains sont fondus en un seul. Finalement, le signal est converti en une tension plus élevée, appropriée au scanner.

4.7 Le système anti-vibrations

Isoler le microscope des vibrations est un facteur critique en microscopie à champ proche. En effet, pour obtenir une résolution de $0.1 \text{ \AA}$, les perturbations extérieures doivent être réduites à l'ordre du picomètre. Cela n'est possible qu'avec des systèmes d'isolation très performants, permettant de réduire à la fois les vibrations acoustiques et mécaniques.

Un système d'isolation est en général décrit par un oscillateur amorti à une dimension. Pour caractériser la qualité d'un oscillateur de fréquence propre ω_0 , on utilise le facteur de qualité Q défini comme suit :

$$Q \equiv \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (4.2)$$

avec γ la constante d'amortissement. Plus le facteur de qualité est petit, plus l'amortissement est important.

Pour une vibration de fréquence proche de ω_0 , le rapport entre l'amplitude de vibration et la force excitatrice est proportionnel au facteur de qualité. Et si ce dernier est trop important, une vibration extérieure ω sera non pas atténuée mais amplifiée fortement. Le système d'isolation n'effectue donc plus correctement son rôle. Pour prévenir cela, on utilise pour les tables STM un matériau comme le marbre, dont chaque inclusion possède un coefficient d'amortissement différent. Par contre, pour les hautes fréquences, l'amplitude de vibration est proportionnelle à $\omega_0/Q\omega$

et l'isolation n'est efficace que si Q est assez élevé.

Pour le système couplé, si on appelle x_0 le déplacement du STM, X_0 le déplacement du système d'isolation, f_{isol} la fréquence propre du système d'isolation et f_{stm} , celle du microscope, le facteur d'atténuation du système (fonction de transfert) est décrit de manière générale par

$$K(f) = \left| \frac{x_0}{X_0} \right| = \left(\frac{f_{isol}}{f_{stm}} \right)^2 \quad (4.3)$$

pour $f_{isol} < f < f_{stm}$.

On choisit un système d'isolation dont la fréquence propre est la plus petite possible. En effet, plus ω_0 est petit, plus l'isolation sera bonne. Il faut en outre que le STM soit très rigide, c'est-à-dire possédant une fréquence de résonance élevée. De cette manière, non seulement on augmente le facteur d'atténuation mais aussi la gamme des fréquences atténuées.

Pour diminuer encore l'influence des vibrations extérieures, les microscopes à champ proche sont toujours installés dans les caves, dans des pièces isolées acoustiquement. Le microscope à effet tunnel Easyscan est disposé sur une plaque de marbre et pendu par des ressorts à une poutre maîtresse du bâtiment. Par contre, le microscope Multimode est lui disposé sur une table antivibrationnelle. Cette table est désolidarisée du bâtiment et composée de ressorts, de béton et de marbre. L'isolation acoustique est effectuée par un chapeau en néoprène. Bien entendu, de nombreux autres systèmes d'isolation fonctionnent aussi très bien. Par exemple, des systèmes d'isolation pneumatique commerciaux sont utilisés fréquemment, comme c'est le cas à la K.U.Leuven.

4.8 Les instruments

Deux microscopes à effet tunnel ont été utilisés dans le cadre des mesures présentées dans ce travail. Le premier est un microscope Easyscan de Nanosurf, montré à la Figure 4.8. C'est un microscope de poche, tenant dans une main. Très utile pour des démonstrations, il est facile d'emploi

et portable. L'échantillon est disposé verticalement et le scanner est en forme de tripode, attaché à la pointe. Le seul désavantage de ce microscope est que le scanner permet des images de maximum 500 nm de côté et 200 nm en hauteur, ce qui est un peu faible pour étudier des nanotubes par exemple. De même, bien que le microscope permette la spectroscopie à effet tunnel, l'électronique utilisée ne donne pas une résolution suffisante.

Le microscope à effet tunnel utilisé autrement est un Multimode Nanoscope IIIa de Digital Instruments. Ce microscope étant avant tout un microscope à force atomique, il est décrit plus en détail dans le chapitre suivant. Une image de ce microscope est montrée à la Figure 5.10. Dans cet appareil, l'échantillon est à plat sur le scanner, la pointe étant fixe. Les scanners étant les mêmes que ceux décrits dans la section AFM, nous n'entrerons pas dans les détails ici. Deux têtes sont possibles en STM : la tête standard (100 pA à 100 nA) et la tête faible courant (1 pA à 100 pA) permettant des mesures sur des échantillons très faiblement conducteurs ou facilement détruits comme les molécules biologiques. Ces deux têtes peuvent fonctionner avec les deux types de scanner. En mode STM, il n'est pas possible de déplacer l'échantillon pour balayer une autre région autrement qu'en bougeant l'échantillon à l'aide d'une pince. Un microscope optique aide à connaître la position de la pointe sur la surface.

Ce microscope permet aussi la spectroscopie I-V. Lorsqu'on entre dans ce mode, la pointe effectue une mesure spectroscopique au milieu de son aire de balayage. A cause de la dérive, et puisqu'on n'a pas accès à l'image topographique, il est très difficile de savoir où l'on prend les courbes de spectroscopie. Malheureusement, il n'est pas non plus possible de faire de la CITS. Remarquons de plus que la spectroscopie à effet tunnel ne fonctionne qu'avec la tête standard. La tête à faible courant (jusqu'à 100 pA) détecte des courants tellement faibles que le rapport signal sur bruit est vraiment trop petit.

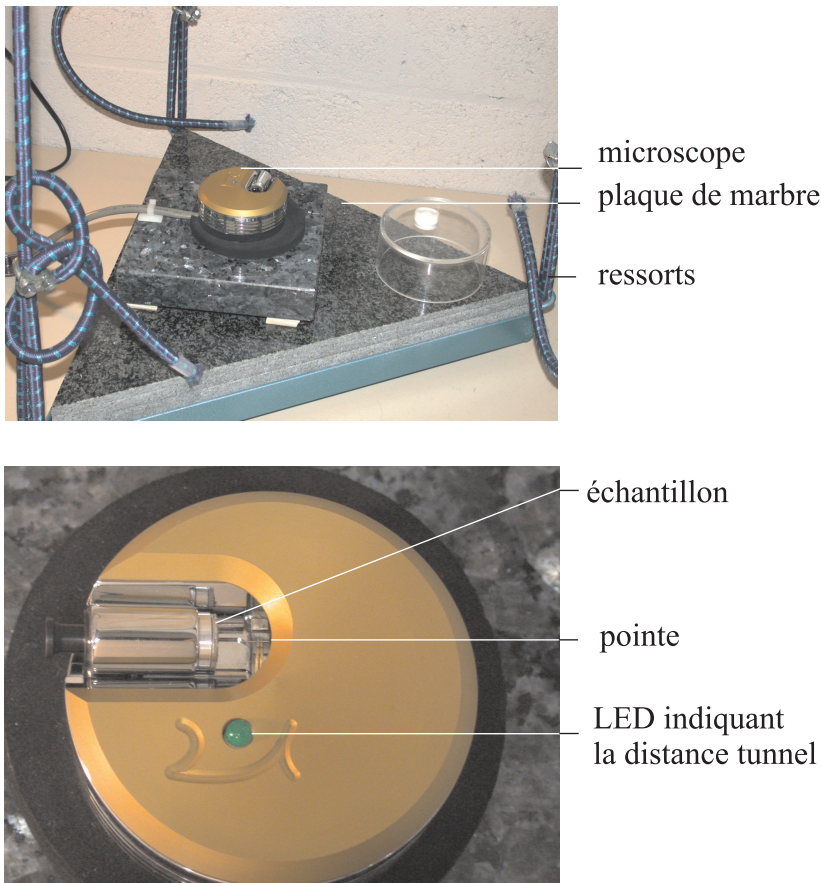


FIG. 4.8. Photographie du microscope à effet tunnel Easyscan ainsi que du système anti-vibrations associé.

Chapitre 5

Le Microscope à Force Atomique

Nous avons vu que le microscope à effet tunnel permettait, grâce à son excellente résolution, d'observer des atomes individuels ainsi que la reconstruction de surface de matériaux conducteurs. Pourtant, il présente un inconvénient majeur : il ne permet d'analyser que des échantillons (semi)conducteurs. Ses applications sont donc limitées, notamment dans le cas de matériaux isolants. Le microscope à force atomique (AFM) a pallié ce manque. Il se base sur le principe de la microscopie à effet tunnel modifié pour permettre une analyse à l'échelle nanoscopique d'échantillons semiconducteurs ou isolants.

Dans un microscope à force atomique, une pointe effilée est montée sur un levier agissant comme un ressort. Le mouvement du levier est piloté par un scanner piézo-électrique attaché à ce dernier. L'interaction entre la pointe et l'échantillon est mesurée et un système de détection permet de visualiser la distance entre ces derniers. Un schéma de l'AFM est montré à la Figure 5.1.

Lors d'une mesure, la pointe de l'AFM balaye la surface à analyser. La force exercée entre la pointe et la surface de l'échantillon dévie le levier, qui fléchit. Cette déflexion est analysée par un système de détection. Il existe de nombreuses méthodes pour enregistrer les mouvements du levier. Actuellement, la plus utilisée recourt à un faisceau laser qui est réfléchi à

l'arrière du levier et détecté par une photodiode. Ce système de détection sera explicité à la Section 5.2.

En général, les atomes composant une surface ont des environnements locaux différents, dépendant de leurs liaisons chimiques et de la structure cristalline du matériau. Ceci influence la rigidité du matériau. On s'attend donc à ce que, sous l'effet de la force de la pointe, une surface plus dure se déforme moins qu'une région plus molle. L'AFM permet d'étudier cette variation spatiale de rigidité locale du matériau.

La différence principale entre le microscope à force atomique et le microscope à effet tunnel est la propriété physique analysée. En effet, dans le cas du microscope à effet tunnel, c'est le courant tunnel entre l'apex de la pointe et la surface qui permet de déterminer la distance entre ces deux-ci. Par contre, dans le microscope à force atomique, ce sont les forces interatomiques exercées entre la pointe et l'échantillon qui sont sondées.

Ces forces interatomiques, sont répulsives ou attractives en fonction de la distance à l'échantillon et peuvent être décrites phénoménologiquement grâce au potentiel de Lennard-Jones. On distingue différents modes de fonctionnement de l'AFM suivant la distance et donc la force exercée entre la pointe et l'échantillon. Le mode contact correspond à une force répulsive tandis que les modes de contact intermittent et non-contact sont caractérisés par des forces attractives. Ces trois modes seront détaillés dans la Section 5.3.

5.1 Les pointes et les leviers

Comme en STM, la pointe joue un rôle essentiel en AFM. En microscopie à effet tunnel, la forme macroscopique de la pointe importe peu à cause de la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance à l'échantillon. Seuls les quelques atomes à l'apex de la pointe contribuent au courant tunnel. Ainsi, même si la pointe est assez grossière, du moment que quelques atomes y soient adsorbés, on obtiendra une relativement bonne image STM. En AFM, la forme de la pointe est beaucoup plus critique car la dépendance des forces interatomiques avec la distance

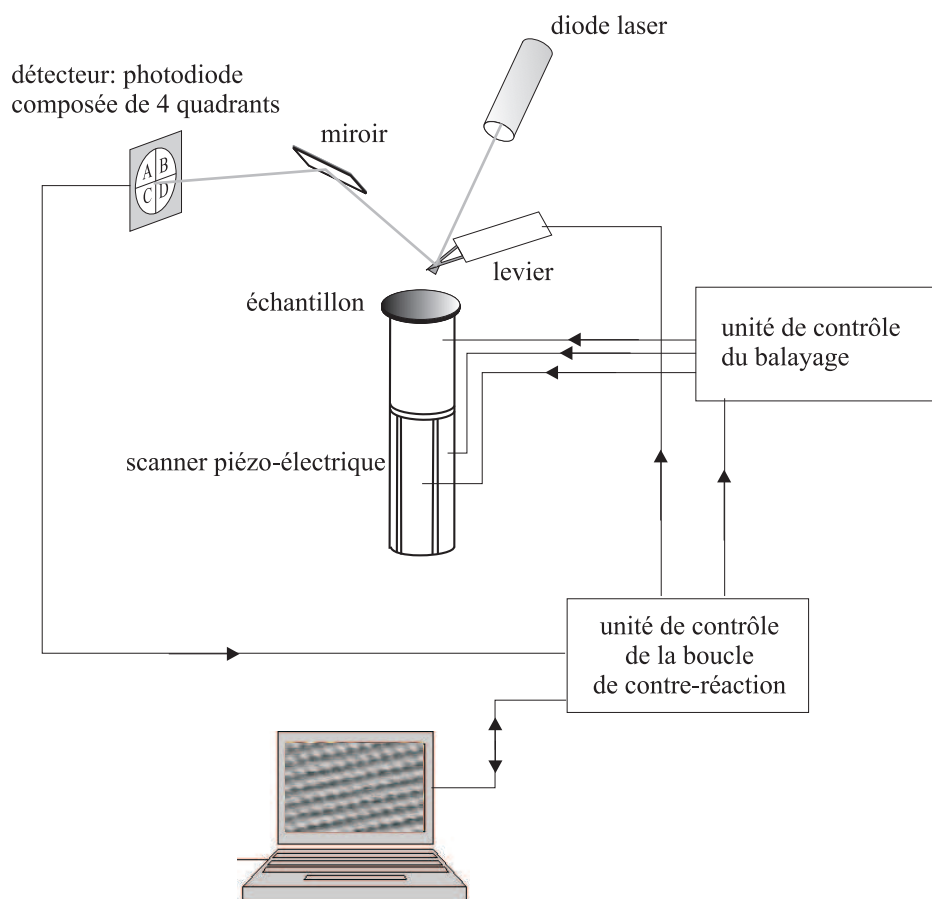


FIG. 5.1. Schéma de principe du microscope à force atomique. La pointe est montée sur un levier et une boucle de contre-réaction ajuste la déflexion du levier, de manière à la garder constante. Par ailleurs, le balayage de l'échantillon est contrôlé par les tensions appliquées aux différentes sections du scanner piézo-électrique.

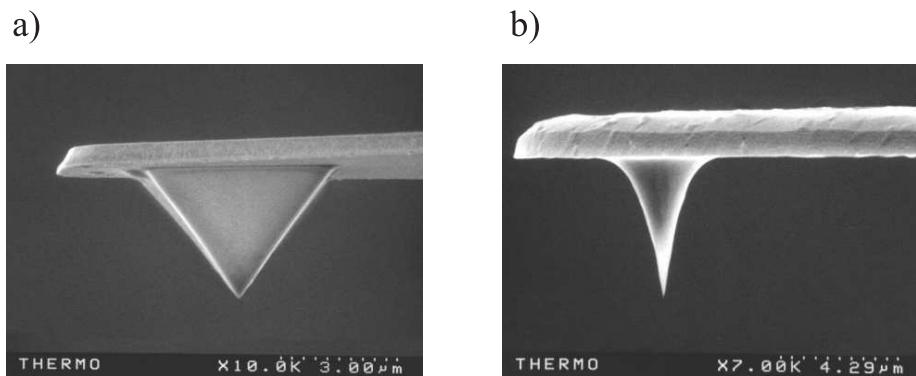


FIG. 5.2. Images par microscopie électronique de a) une pointe pyramidale de Si_3N_4 et b) une pointe conique de Si [109].

n'est pas exponentielle, mais suit une loi de puissance. On ne peut donc pas, comme c'est le cas en STM, fabriquer la pointe en la coupant mécaniquement.

Différentes techniques ont été implémentées pour fabriquer des pointes AFM très effilées. En règle générale, ces dernières sont intégrées au levier qui les supporte et microfabriquées en même temps que lui. Il existe plusieurs sortes de pointes. Les plus connues sont celles en Si_3N_4 , SiO_2 et Si. Les pointes de Si_3N_4 sont pyramidales et très robustes. Elles sont essentiellement utilisées dans le mode contact, pour des surfaces relativement planes. Les pointes de Si sont beaucoup plus fines. Elles ont un angle d'ouverture beaucoup plus petit et peuvent avoir un diamètre à l'apex de près de 10 nm [106]. Elles sont nettement meilleures mais aussi beaucoup plus facilement abîmées. Elles sont donc utilisées principalement dans les modes de contact intermittent et non-contact.

Des pointes d'un nouveau genre sont aussi en vente depuis peu. Elles sont constituées de nanotubes monoparois [77]. Ces pointes sont assez chères mais présentent de nombreux avantages. Elles sont longues et fines sur une grande distance, ce qui n'est pas le cas des autres. De plus, elles peuvent facilement se plier sans casser. On peut donc les réutiliser plusieurs fois, même après un contact brutal avec la surface. Deux méthodes

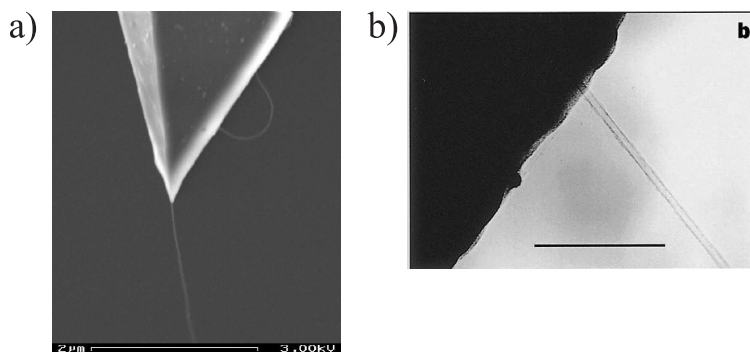


FIG. 5.3. a) Image par microscopie électronique d'un nanotube multiparoï crû sur une pointe en Si [110]. b) Image par microscopie électronique à transmission d'un nanotube monoparoï attaché à une pointe de Si [111].

de production de ces pointes coexistent. Certains font croître des nanotubes directement sur les pointes AFM à l'aide de catalyseurs [107], alors que d'autres y fixent le nanotube en l'attrapant avec une pointe AFM standard [108].

Enfin, de nombreux autres types de pointes sont aussi utilisés en fonction du genre de mesure que l'on désire effectuer comme, par exemple, des pointes magnétiques ou conductrices. Différentes formes de pointe sont aussi disponibles : coniques, pyramidales, etc.

Le choix du levier est, lui aussi, capital car c'est lui qui traduit les forces en données mesurables. Il consiste en un barreau rectangulaire ou triangulaire supportant la pointe. La constante de raideur d'un levier dépend de sa forme et de son épaisseur.

Pour être sensible, un levier doit avoir une constante de raideur la plus petite possible de manière à ce qu'une force donnée provoque la plus grande déflexion possible. Pour ne pas détruire la surface des échantillons, il est nécessaire de travailler avec un levier de constante de raideur plus petite que 10 N/m. De plus, il doit posséder une fréquence de résonance très élevée pour permettre un balayage rapide de la surface à analyser et

éviter les interférences avec la fréquence de vibration du bâtiment proche de 100 Hz.

La fréquence de résonance d'un levier valant $\omega = \sqrt{k/m_e}$, avec k la constante de raideur du levier et m sa masse effective, la seule possibilité pour que k soit très petit et ω très grand, est d'avoir un levier de très faible masse. C'est pour cette raison que les leviers sont micro-fabriqués en Si_3N_4 ou en Si. La constante de raideur d'un levier, ainsi que sa fréquence de résonance, correspondant au premier mode propre de vibration, peuvent être calculés grâce aux formules 2.6 vues précédemment. Cependant, ces valeurs ne sont qu'une estimation car les dimensions des leviers (en particulier l'épaisseur) peuvent varier fortement de l'un à l'autre. Pour connaître correctement la valeur de la constante de raideur d'un levier, il faut la mesurer précisément chaque fois qu'on l'utilise. Plusieurs méthodes existent, la plus connue consistant à attacher une sphère de tungstène au bout du levier et analyser la différence de fréquence de résonance [112, 113].

La constante de raideur des leviers achetés commercialement varie de 0.01 à 1 N/m pour les leviers en Si_3N_4 et de 0.1 à 20 N/m pour ceux en Si. On choisira donc le type de levier et de pointe en fonction de l'échantillon à analyser. Dans notre cas, ce sont des leviers rectangulaires qui sont utilisés. Les pointes AFM sont achetées par galettes, une galette contenant quelques centaines de pointes ayant toutes la même forme et une constante de raideur proche. Les spécifications des leviers utilisés, ainsi que leurs dimensions, peuvent être trouvées à l'appendice B. Les constantes de raideur ainsi que les fréquences de résonance indiquées sont obtenues par les formules 2.6 et peuvent varier fortement d'une pointe à l'autre.

5.2 Le système de détection

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour détecter la déflexion du levier. Elles ont d'ailleurs beaucoup évolué en 15 ans. Au départ, Binnig, Quate et Gerber employaient la sensibilité de la microscopie à effet tunnel pour mesurer le déplacement du levier [26]. Dans cette configuration, une pointe STM est située au-dessus d'un levier en or et mesure sa déflexion.

Cette méthode a été peu à peu abandonnée à cause de la possibilité d'une collision entre la pointe STM et le levier.

La méthode la plus répandue actuellement mesure la déflexion d'un faisceau laser [114], (Figure 5.1). Un faisceau laser collimaté est pointé à l'arrière du levier et y est réfléchi. Souvent, le levier est recouvert d'une couche d'or pour maximiser le signal réfléchi. Ce dernier arrive ensuite sur un détecteur composé de quatre photodiodes séparées d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$ et ayant une cathode commune. Le faisceau laser frappe le centre du détecteur grâce à l'ajustement d'un miroir. Les photocourants ainsi collectés passent ensuite par un amplificateur différentiel.

De cette manière, dès que le levier subit une déflexion, le faisceau laser n'est plus centré entre les photodiodes. Il en résulte un courant net, utilisé dans la boucle de contre-réaction pour adapter la distance entre le levier et la surface. Cette méthode permet de détecter des forces de l'ordre de l'attonewton (10^{-18} N) et des mouvements du levier de l'ordre du centième d'angström [115].

L'ajustement initial du faisceau laser au dos du levier ainsi que son alignement au centre des photodiodes est effectué manuellement et peut prendre un certain temps. Pour éviter cela, des systèmes automatiques d'ajustement des photodiodes ont été implémentés [116].

5.3 Les modes d'opération

Différents modes d'utilisation de l'AFM sont définis en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.

Considérons l'énergie potentielle de Lennard-Jones tenant compte de l'interaction de van der Waals à grande distance et de la répulsion de Pauli à faible distance :

$$W(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.1)$$

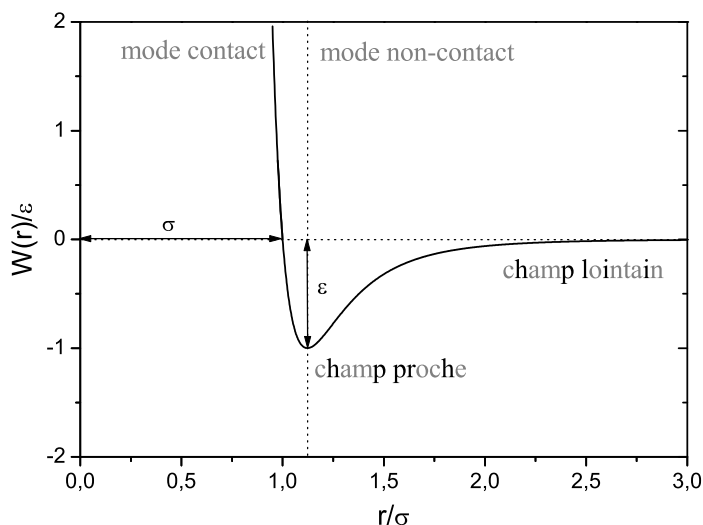


FIG. 5.4. Potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.

ϵ est la profondeur du puits de potentiel tandis que σ correspond à la distance pour laquelle l'énergie potentielle est nulle. Un graphe représentant cette énergie potentielle pour une molécule diatomique est montré à la Figure 5.4.

Le puits d'énergie indique la distance d'équilibre une fois la physisorption arrivée. Ce point, en AFM, définit la limite de la région de contact entre la pointe et la surface. La zone de contact correspond donc à la région où la pointe est tellement proche de la surface que la force totale détectée par le levier est répulsive. Par ailleurs, lorsque la pointe est suffisamment éloignée de la surface de sorte que la force totale soit attractive, on parle de mode "non-contact". Le mode à contact intermittent ou "tapping mode", quant à lui, est un mode hybride des deux modes précédents.

5.3.1 Le mode contact

Le mode contact est le mode le plus intuitif. Dans ce mode, la pointe est tellement proche de la surface que la force détectée est essentiellement répulsive et peut aller jusqu'à 100 nN. La déflexion du levier est mesurée de manière directe. Expérimentalement, l'utilisateur impose la force de déflexion du levier. Ensuite, la boucle de contre-réaction permet de balayer la surface en gardant cette déflexion constante. On obtient ainsi une image de la hauteur du levier. Cette méthode de mesure est appelée mode équiforce et correspond au mode à courant constant en STM.

Le principal inconvénient du mode contact est l'importance des forces encourues par la pointe, qui provoquent fréquemment sa destruction. Le rayon de la pointe augmente alors fortement, jusqu'à plusieurs dizaines voire centaines de nm. Si l'échantillon est moins rigide que la pointe, c'est lui qui sera abîmé. De plus, lorsque la pointe balaye la surface de l'échantillon, elle subit des forces de friction importantes. Celles-ci induisent une torsion du levier, donnant lieu à un courant net entre les deux segments, de droite et de gauche, de la photodiode. En fonction des cas, ces mesures de frictions sont souhaitées ou indésirables. Néanmoins, elles compliquent l'interprétation des images.

Le mode contact est le premier qui ait permis la résolution atomique à l'air [117] puis en cellule liquide, utilisée pour éviter la friction et diminuer la force appliquée à l'échantillon [118]. Remarquons cependant que le profil atomique de la pointe a un rôle très important dans l'obtention de la résolution atomique [119]. De plus, si la force exercée sur la surface est trop importante, elle va induire une relaxation des atomes. L'image AFM ne correspondra donc pas à celle de la surface non perturbée.

Ce mode permet aussi une spectroscopie de force, c'est-à-dire l'analyse de la dépendance de la force par rapport à la distance entre la pointe et l'échantillon. Pour cela, on choisit un endroit de la surface à analyser et on y maintient la pointe. Il n'y a donc plus de balayage ni de boucle de contre-réaction. On rapproche ensuite de plus en plus la pointe de la surface en étirant le scanner et on analyse la déflexion du levier. La force mesurée est proportionnelle à cette déflexion. Pour relier l'extension du scanner à la distance pointe-échantillon, il faut connaître la constante de

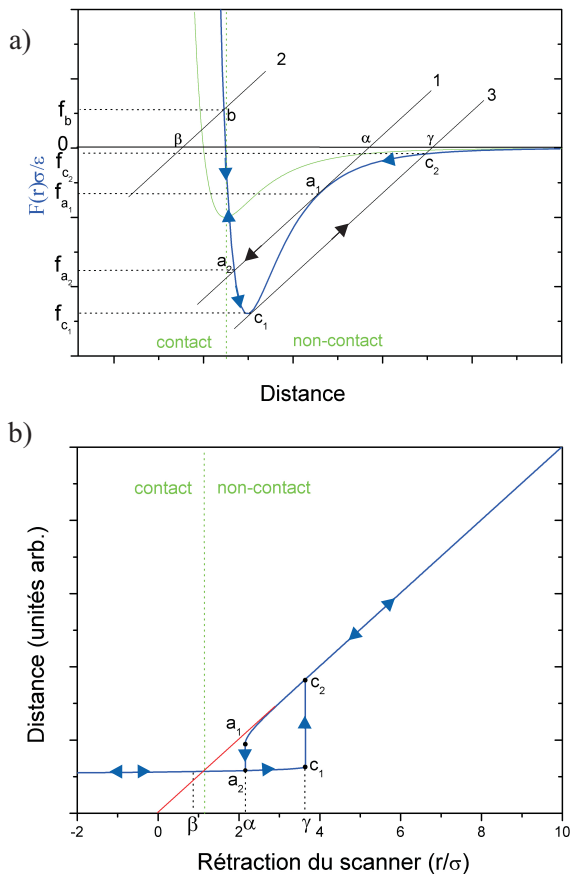


FIG. 5.5. a) Construction graphique de la courbe de force-déplacement. La force de van der Waals, dessinée en bleu, représente l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Le potentiel de Lennard-Jones est indiqué en vert pour rappel. Les lignes 1 à 3 reproduisent la force élastique du levier pour trois extensions particulières du scanner. Les points a_1 , a_2 , b , c_1 et c_2 correspondent à l'intersection des lignes 1, 2 et 3 avec la force $F(r)$ tandis que α , β et γ correspondent aux intersections, respectives, des lignes 1, 2 et 3 avec l'axe des abscisses. b) Courbe théorique de la distance pointe-échantillon en fonction de l'extension du scanner ($k\sigma = 1$). L'hystérèse correspond aux sauts entre a_1 et a_2 et c_1 et c_2 du graphe a). En rouge est indiquée la position de la pointe en l'absence de surface.

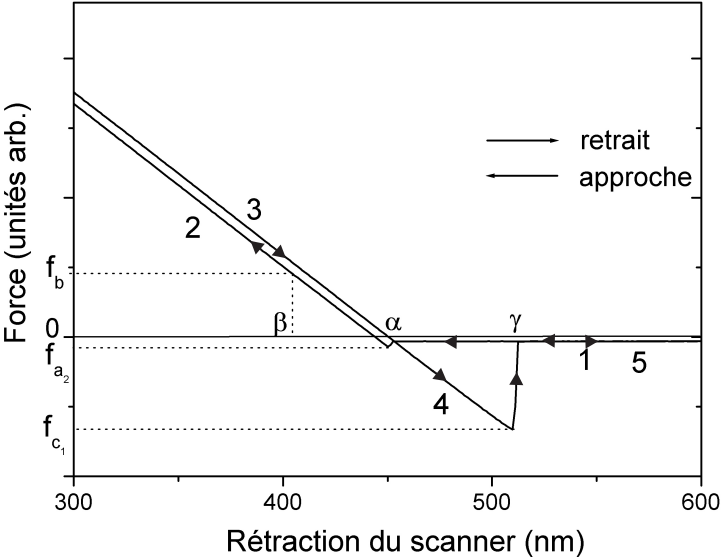


FIG. 5.6. Image expérimentale d'une courbe de force obtenue sur du verre lorsque le levier s'approche puis se retire de la surface. Les points α , β et γ correspondent aux points expliqués dans le graphe précédent.

raideur locale de l'échantillon ainsi que celle du levier. Un schéma d'une courbe spectroscopique obtenue sur un échantillon de verre est montré à la Figure 5.6. Son explication théorique est représentée à la Figure 5.5.

La Figure 5.5a) montre la force associée au potentiel de Lennard-Jones, ou, autrement dit, la force de van der Waals. Les lignes 1 à 3 représentent, au signe près, la force élastique du levier pour trois extensions particulières du scanner : au cours de l'approche du scanner en 1, pendant le mode contact en 2 et lors du retrait de la surface en 3. Pour chaque extension du scanner, le levier se fléchit à cause de son interaction avec la surface ; il atteint sa position d'équilibre lorsque sa force élastique égale la force de van der Waals en s'y opposant. Dans notre graphe, les valeurs des forces (f_{a1} , f_{a2} , f_b , f_{c1} et f_{c2}) et des positions d'équilibre (a_1 , a_2 , b , c_1 et c_2) sont donc données par l'intersection des lignes 1 à 3 avec la force de van der Waals. Ces forces sont ensuite assignées à la distance z entre le levier et l'échantillon en l'absence d'interaction, proportionnelle à l'extension du scanner. Cela correspond aux points α , β et γ dans notre schéma, pour lesquels la force élastique du levier est nulle.

La seconde partie de cette figure montre la dépendance de la distance pointe-échantillon en fonction de l'extension du scanner. En l'absence de surface, cette courbe devient une droite d'équation $x=y$, dessinée en rouge. L'hystérèse correspond aux points a_1 , a_2, c_1 et c_2 expliqués dans la première partie du graphe.

La Figure 5.6 montre une courbe spectroscopique expérimentale. Au départ, la pointe est éloignée de la surface. Lorsque la pointe se rapproche de l'échantillon, le levier est fléchi vers la surface en réponse à la force attractive qu'il subit (point 1). Arrivé au point α , il fait un saut vers la surface, car le gradient de la force de van der Waals devient égal à la constante de raideur du levier. Cela correspond au passage de a_1 vers a_2 dans la Figure 5.5 b). Lorsqu'on approche encore un peu plus la pointe, la courbure du levier se rétablit puis la pointe est repoussée par les forces répulsives (point 2). Il est alors en contact avec la surface.

Lorsqu'on s'éloigne de la surface, le processus est similaire. La force répulsive décroît (point 3) puis devient attractive (point 4). Au moment

ou le gradient de la force devient égal à la constante de raideur du levier, la pointe se sépare brusquement de la surface et se retrouve libre. C'est le point γ , équivalant au passage de c_1 vers c_2 dans la Figure 5.5 b). Enfin, le point 5 montre que la pointe continue de s'éloigner de la surface pour revenir à son point de départ. On peut remarquer une forte hystérèse entre la courbe d'approche et la courbe de retrait. Elle est due à une couche liquide contaminante lorsqu'on travaille à l'air [120]. Pour éviter cela, il est indispensable d'effectuer les mesures de spectroscopie de force en cellule liquide.

5.3.2 Le mode non-contact

Dans le mode non-contact, la pointe se situe à quelques nm, voire des dizaines de nm de l'échantillon. Ce mode est caractérisé par une interaction de van der Waals faiblement attractive entre la pointe et la surface. La force détectée étant très faible, une autre manière de la mesurer est utilisée. Grâce à un élément piézo-électrique, on fait vibrer le levier à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (entre 40 kHz et 400 kHz). On balaye ensuite la surface en prenant une mesure, grâce à la photodiode, de l'amplitude de vibration du levier, du déphasage entre la fréquence appliquée et celle détectée par la photodiode ou encore du décalage de fréquence de résonance.

Pour trouver expérimentalement la fréquence de résonance du levier, on mesure l'amplitude de vibration du levier en fonction de sa fréquence lorsqu'il est loin de la surface (Figure 5.7). La position du maximum observé correspond à la fréquence de résonance du levier. On impose ensuite une fréquence un peu plus faible, tout en restant sur le pic. Cette fréquence correspondra à la fréquence de résonance du levier lors du balayage. En effet, lorsque la pointe s'approche de la surface, l'interaction de van der Waals déplace la résonance vers les plus basses fréquences. Le choix de la fréquence permet de déterminer l'intensité de l'interaction entre la pointe et l'échantillon et donc la distance moyenne par rapport à l'échantillon. Plus la différence de fréquence est grande, plus on sera près de la surface.

Lorsque la distance entre la pointe et la surface varie, un gradient de force résulte des forces de van der Waals. Ce gradient de force, résultant en

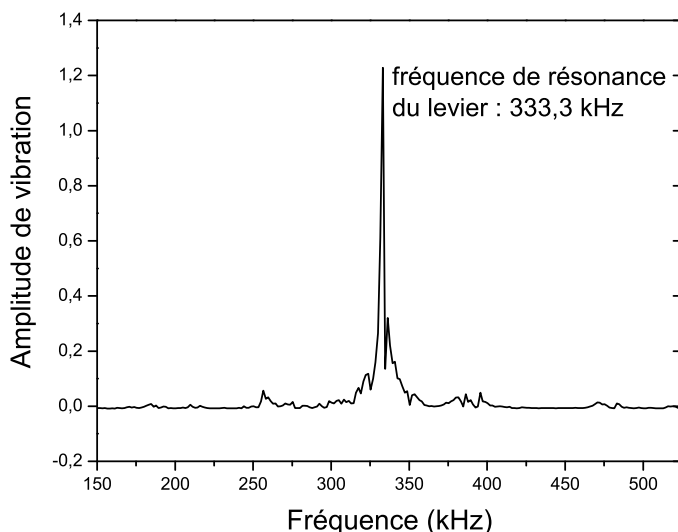


FIG. 5.7. Amplitude de vibration d'un levier de Si en fonction de la fréquence. Le pic de résonance est observé à 333,3 kHz.

une modification de la constante de raideur effective du levier, provoque un déplacement de la fréquence de résonance, ce qui, à son tour, modifie l'amplitude de vibration du levier. Une force attractive va diminuer la fréquence de résonance du levier alors qu'une force répulsive va l'augmenter. Remarquons qu'une image de l'amplitude de vibration du levier est fondamentalement différente d'une image de sa déflexion. En effet, le mode non-contact donne une image de l'énergie transférée à l'échantillon tandis que le mode contact produit une image de la force qu'il subit.

Ce mode permet d'analyser des échantillons très fragiles sans les abîmer. La pointe n'étant jamais en contact avec l'échantillon, elle ne provoquera pas de contamination en surface et ne le détruira pas. Remarquons aussi qu'en mode non-contact, on évite toute influence de la friction.

Plusieurs groupes sont parvenus à obtenir la résolution atomique en

AFM non-contact [121, 122, 123]. Ces résultats ont été réalisés sous ultrahaut vide et à une distance de l'ordre de 5 Å. Bien que, dans ces mesures, la force totale exercée sur le levier soit attractive, une étude théorique a montré que les quelques atomes à l'apex de la pointe sont en contact avec l'échantillon et seraient donc responsables de la résolution atomique [124]. Si on se situe réellement en non contact, il n'est, en principe, pas possible d'obtenir des images de résolution atomique car les forces attractives de van der Waals ne sont que peu sensibles à une variation de hauteur.

5.3.3 Le mode à contact intermittent

Le mode à contact intermittent ou "tapping modeTM" est un mode hybride des deux premiers. Il a été initialement développé par la firme Digital Instruments comme alternative au mode non-contact. Il permet une meilleure résolution sur des échantillons fragiles ou difficiles à analyser dans les autres modes.

Le principe de fonctionnement est similaire au mode non-contact : le levier vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude de cette vibration est détectée. Contrairement au mode non-contact, l'amplitude de vibration est beaucoup plus importante (de 10 à 100 nm). De plus, on se situe ici tellement près de la surface qu'à chaque oscillation, la pointe entre en contact avec celle-ci pendant une fraction de période. On allie de la sorte les avantages du mode non-contact (pas de destruction de l'échantillon, pas de force de friction) avec ceux du mode contact (meilleure résolution). En plus de l'amplitude, on peut aussi détecter le déphasage du signal. On collectera ainsi des informations sur la composition de la surface.

Il est important de noter, pour clore ce chapitre, qu'en mode non-contact, comme en mode à contact intermittent, de nombreux efforts sont en cours pour comprendre les mécanismes d'interaction entre la pointe et la surface [125, 126, 127].

5.4 Les instruments

Les mesures AFM présentées dans ce travail ont été effectuées sur trois appareils distincts.

Les résultats obtenus à la K.U.Leuven sur les nanotubes hélicoïdaux (voir Section 7) ont été réalisés sur un Autoprobe[®] CP (Park Scientific Instruments) fonctionnant à l'air et à température ambiante. Une photo de l'appareil est montrée à la Figure 5.8. Ce microscope peut analyser des échantillons d'une taille allant jusqu'à 400 mm². Le scanner utilisé permet de balayer une surface de 100 μm par 100 μm et jusqu'à 6 μm de hauteur. Comme on peut le voir à la Figure 5.8, le scanner est disposé sous l'échantillon. Les mouvements du scanner sont linéarisés de manière mécanique grâce à un scan master[®].

Les mesures AFM associées aux mesures de modulation de force des nanotubes hélicoïdaux ont été faites sur un Microscope M5 (Park Scientific Instruments). Une photographie de ce microscope est présentée à la Figure 5.9. Le scanner utilisé permet d'analyser une surface de 100 μm par 100 μm et de 7.5 μm de hauteur. Dans cet appareil-ci, le scanner se situe au-dessus de la pointe. Comme pour l'Autoprobe CP, la linéarisation du scanner se fait mécaniquement.

Le microscope employé pour les autres mesures AFM ainsi que pour les mesures STM et de spectroscopie STS ont été réalisées à l'aide d'un microscope Multimode Nanoscope IIIa (Digital Instruments). Une photographie de ce microscope est montrée à la Figure 5.10. Ce microscope peut étudier des échantillons allant jusqu'à 2.25 cm² et permet de travailler dans différents modes : STM, STS et AFM. Deux scanners sont disponibles : un scanner de 130 par 130 μm utile essentiellement pour l'AFM, et un scanner de 10 μm par 10 μm qui permet la résolution atomique en mode STM. Le déplacement en z du scanner est de 4.6 μm . Une fois la calibration effectuée, la linéarité des déplacements du scanner est assurée par le programme.

Les différents modes de mesure sont possibles grâce à des têtes interchangeables contrôlées par la même électronique. Une seule tête permet le fonctionnement de l'AFM dans ses différents modes.

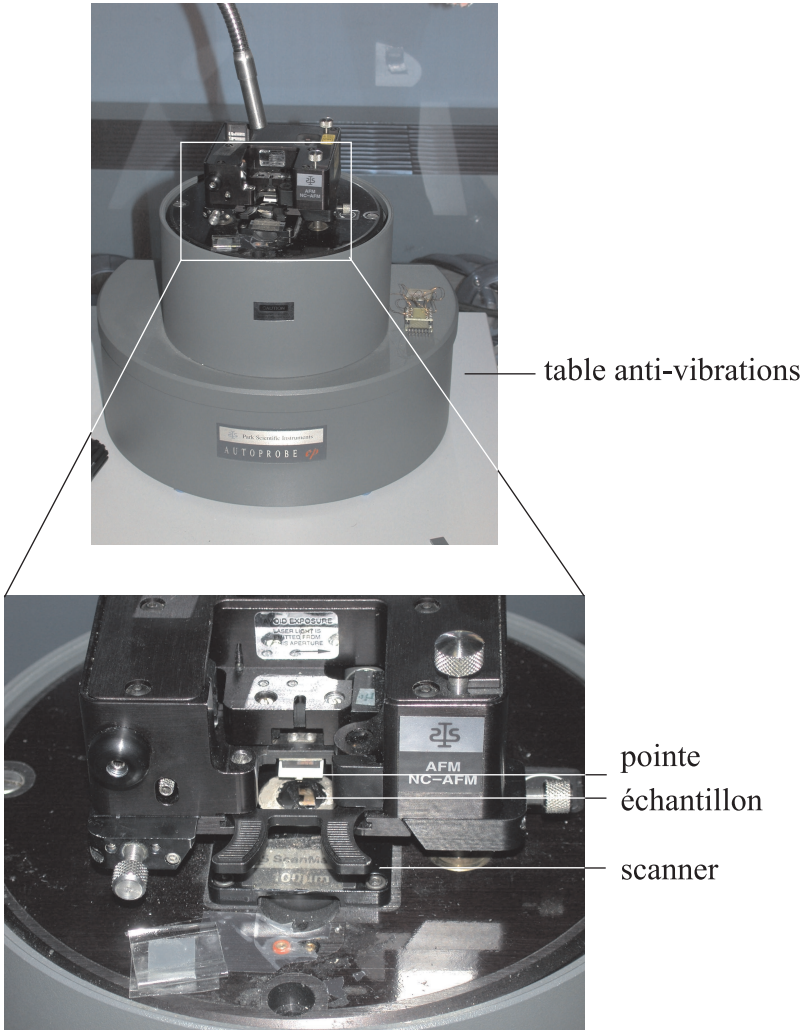


FIG. 5.8. Microscope[®] CP. Le microscope est placé dans un caisson anti-vibrations. Le scanner se situe sous l'échantillon.

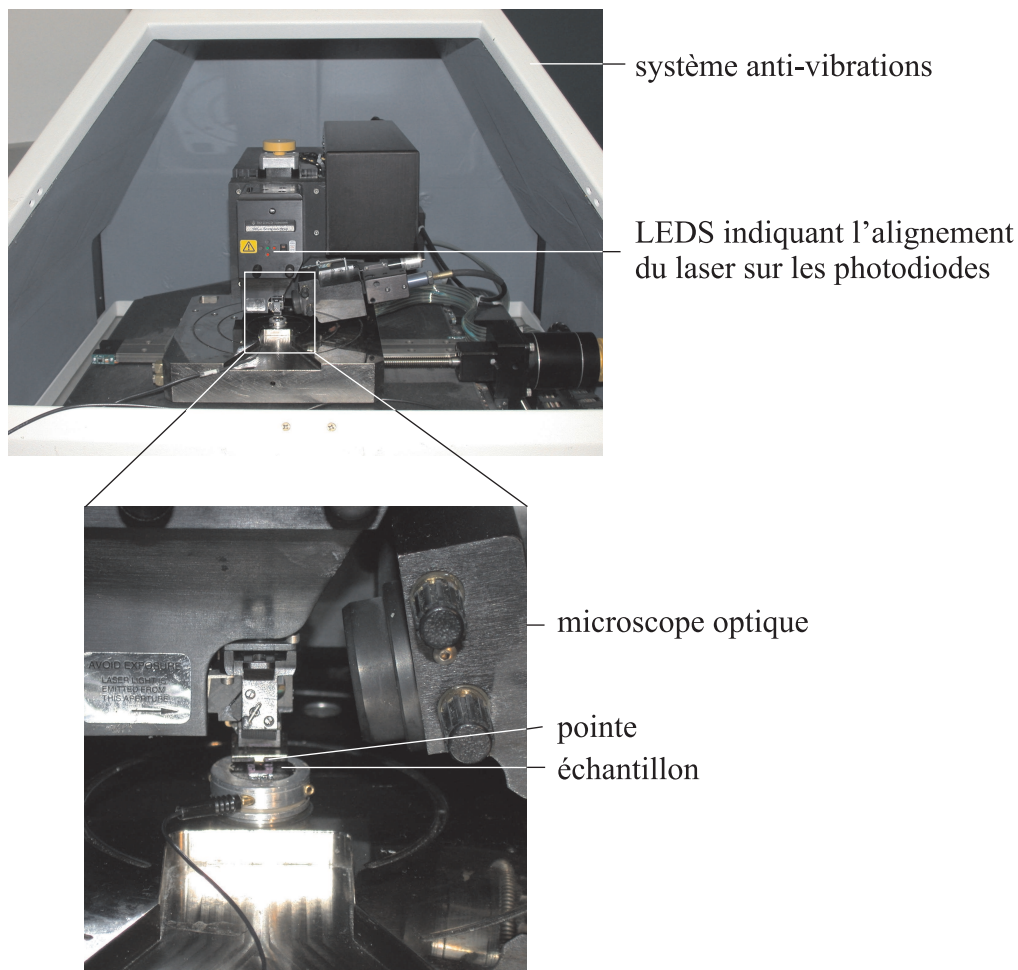


FIG. 5.9. Microscope Autoprobe®M5. Le microscope est disposé sur une table anti-vibrations. Le scanner se situe au-dessus de la pointe et un microscope optique permet de savoir précisément où se situe la pointe sur l'échantillon.

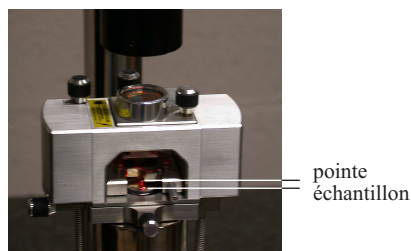
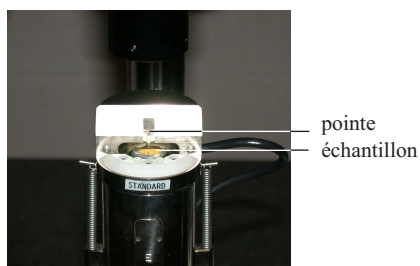
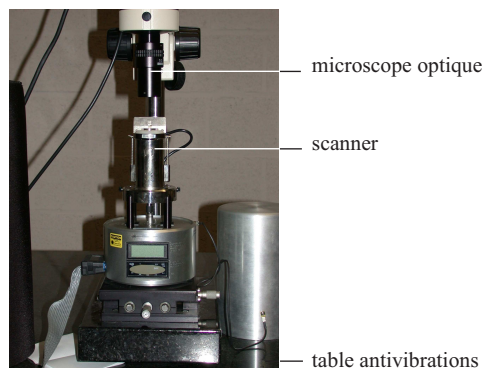


FIG. 5.10. Microscope Digital Multimode Nanoscope IIIa. Le microscope est disposé sur une table anti-vibrations. Le scanner se situe sous l'échantillon et un microscope optique permet de savoir précisément où se situe la pointe sur l'échantillon. Ce microscope peut fonctionner en différents modes : STM, STM à faible courant et AFM.

Résultats expérimentaux.

Comme nous l'avons vu aux chapitres 4 et 5, en microscopie à champ proche, les images obtenues dépendent en grande partie de l'état de la pointe. Ainsi, pour peu que la pointe ait un très grand rayon de courbure, les images seront caractéristiques de la pointe. Il est exceptionnel d'obtenir une pointe stable terminée par un seul atome. Dans le cadre de ce travail, nous avons développé une méthode permettant d'obtenir une bonne pointe dans environ 80 % des cas. Cette méthode, comme expliquée au chapitre 4, consiste à nettoyer dans de l'isopropanol tous les instruments ainsi que le fil de platine-iridium qui constituera la pointe. Le tout est ensuite plongé dans un bain à ultrasons puis séché à l'azote. Finalement, la pointe est manipulée et coupée par les instruments nettoyés. Cette méthode, apprise à la T.U.Delft, donne des pointes permettant souvent la résolution atomique sur le graphite HOPG. L'obtention de cette résolution nous a servi de test préalable à nos mesures. Un calcul du rayon de courbure de la pointe est obtenu en analysant une marche du graphite. Il est à noter que, à l'air et à température ambiante, la pointe a tendance à se contaminer assez rapidement.

Une autre grande difficulté en STM et AFM, est l'impossibilité de se repositionner au même endroit après avoir retiré la pointe. Ainsi, si on observe un objet intéressant, on n'a pas d'autre choix que d'utiliser la pointe avec laquelle on l'a trouvé. Il existe plusieurs techniques qui aident parfois la pointe à se modifier. La plus douce consiste à balayer très rapidement la surface avec un courant important (plusieurs nA). Si cela ne fonctionne pas, on peut essayer le même principe mais au-dessus d'une marche, pour que la boucle de contre-réaction ne sache plus suivre et que la pointe touche "gentillement" la marche en se débarrassant de quelques molécules. La plus rude des démarches consiste à envoyer à la pointe une impulsion

de tension (jusqu'à 10 V), avec ou sans boucle de contre-réaction. Il s'en suit soit un effet de pointe qui décape la pointe, soit une pénétration de la pointe dans le substrat. Ces méthodes sont plus expéditives et utilisées uniquement en dernier recours. Dans tous les cas, il est risqué, voire dangereux, d'essayer d'améliorer la pointe. De fait, elle peut très bien devenir encore pire !

Il est important de réaliser la masse d'images et d'essais nécessaires, souvent sur le même échantillon, pour pouvoir rassembler toutes les conditions requises à une bonne image : une excellente pointe, un très bon échantillon et un endroit intéressant à analyser.

Les images STM montrées dans cette section sont, en général, des images brutes. Les seuls traitements numériques effectués sont la correction de la dérive thermique dans les images de résolution atomique et l'aplanissement des images pour corriger la pente intrinsèque au système. Cette dernière provient, en effet, de l'angle relatif entre la pointe et le substrat. Cet aplanissement est effectué ligne par ligne. Aucun filtre n'est utilisé pour rendre les images artificiellement plus belles. Si tel était le cas, il serait mentionné le type de filtrage effectué pour l'image.

Chapitre 6

Analyse du graphite HOPG

6.1 Introduction

Le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) est un substrat idéal pour la microscopie à effet tunnel et a été utilisé tout au long de ce travail. Celui-ci est disponible en plusieurs grades caractérisant sa qualité et, plus précisément, la densité de marches et de défauts en surface.

Le graphite est un exemple parfait pour comprendre la STM. Obtenir la résolution atomique en surface donne l'occasion de démontrer la différence entre une image de la topographie et de la densité d'états d'une surface. De plus, la structure lamellaire du graphite en fait un candidat idéal pour observer des phénomènes tels que des figures de Moiré. Elles sont obtenues par la rotation d'une feuille de graphène dans l'empilement ABAB du graphite Bernal. Par ailleurs, le HOPG étant composé de différents grains de graphite, il nous donne l'occasion d'étudier la manière dont les feuillets de grains adjacents se recombinent pour faire face aux tensions présentes à la frontière. L'analyse détaillée de la jonction entre deux grains permet l'attribution et la reconnaissance de certains types de défauts. Enfin, le réseau hexagonal du graphite est équivalent à celui des nanotubes de carbone et de nombreux phénomènes similaires peuvent être observés, notamment lorsqu'une feuille de graphène se recourbe sur elle-même. Nous nous proposons donc de commencer par l'étudier en détails, avant de passer à des structures plus complexes comme les nanotubes.

Le graphite HOPG a de nombreux avantages. Tout d'abord, il est conducteur. Ensuite, il est bon marché (cela dépend du grade, bien entendu). De plus, sa qualité est fonction de son grade. Ainsi, il est intéressant, lorsqu'on analyse des nanotubes de carbone, d'utiliser un substrat avec des marches car celles-ci permettent de les ancrer. Par contre, imaginons-nous analyser une monocouche de molécules auto-assemblées. Il est préférable, pour leur organisation, que la surface soit plane sur de très grandes distances, avec le moins de défauts possibles. Un autre avantage du graphite est sa stabilité : il ne s'oxyde pas à l'air et ne s'y contamine que très lentement. Enfin, par clivage, il est très simple de produire une surface propre et neuve.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord montrer et expliquer la résolution atomique sur le HOPG. Nous déterminerons ensuite la densité d'état locale du graphite au moyen de la spectroscopie à effet tunnel. Par après, nous analyserons deux zones particulières du graphite : un arrangement spécial de plusieurs couches graphitiques créant une figure de Moiré et un joint entre deux grains graphitiques d'orientations différentes.

6.2 Résolution atomique du graphite

La résolution atomique du graphite est capitale à obtenir. En effet, elle est utilisée pour déterminer la taille de la pointe. Ainsi, une belle résolution atomique signifiera une pointe très fine. De même, une résolution médiocre est le résultat d'une pointe grossière. De plus, la résolution atomique donne une image de la densité d'états sur chaque atome du graphite.

Pour analyser la structure du graphite, nous avons utilisé du HOPG de grade H, fraîchement clivé. Ce grade correspond à la plus grande densité de marches et de défauts en surface. La Figure 6.1 est une image STM à grande échelle du graphite. Elle a été prise avec un courant tunnel de 1 nA pour 200 mV et une fréquence de balayage de 1 Hz. Les plans graphitiques se distinguent par leurs couleurs différentes. Ils se terminent par des marches monoatomiques. Ces marches sont souvent plus claires que le reste de la couche en raison du temps et de l'amplitude de réponse du scanner. Ces paramètres sont déterminés par les gains intégral et propor-

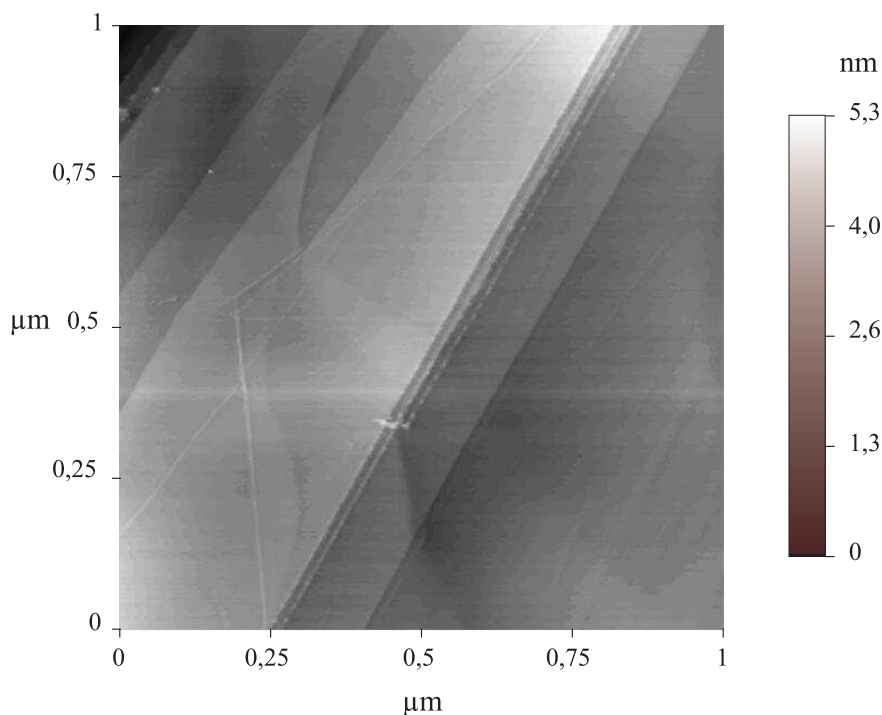


FIG. 6.1. Image STM du graphite HOPG. Les différents plans graphitiques sont clairement visibles. Les marches sont essentiellement monoatomiques. Image de $1\ \mu\text{m}$ de côté prise à 200 mV, 1 nA et 1 Hz.

tionnel de la boucle de contre-réaction.

La Figure 6.2 exhibe la résolution atomique sur un feuillet de graphène. La résolution atomique signifie que l'on peut distinguer deux atomes voisins. Cette image a été prise à 1 nA, 50 mV et 15 Hz. La fréquence de balayage d'une image de résolution atomique, entre 10 et 30 Hz pour le graphite, est toujours beaucoup plus importante que celle des images de grande taille. Ces fréquences élevées diminuent l'influence de la dérive [128]. Remarquons que la taille de l'image étant très faible, la pointe balaye cependant l'échantillon à une vitesse peu élevée.

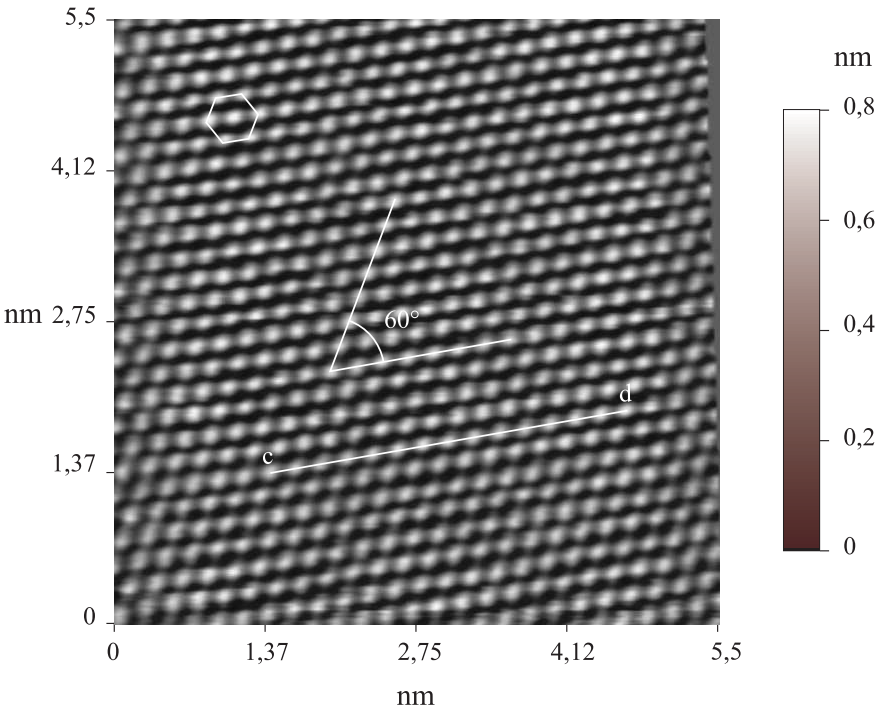


FIG. 6.2. Image STM de la résolution atomique du graphite HOPG. Les atomes forment une structure hexagonale centrée, comme représentée par l’hexagone blanc. Image de 5,5 nm de côté, 50 mV, 1 nA et 15 Hz.

Comme nous l’avons expliqué précédemment, le graphène est constitué d’atomes de carbones organisés selon un réseau hexagonal simple. Or, on aperçoit sur l’image 6.2 un réseau hexagonal centré. Les protrusions ne correspondent donc peut-être pas aux atomes de carbone.

La Figure 6.3 désigne une coupe de l’image 6.2, prise le long de la ligne c-d. La périodicité des atomes, 2,46 Å, est évaluée en prenant la transformée de Fourier de ce profil. En analysant le dessin de la Figure 6.4 plaçant deux couches de graphène dans une configuration AB, on observe que cette distance correspond à 1,7 fois celle du motif hexagonal. Seul un atome sur deux est donc visible en STM et les images présentent toujours une asy-

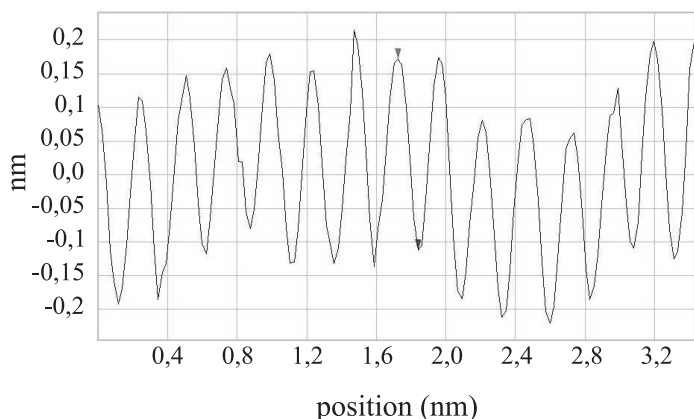


FIG. 6.3. Coupe de la Figure 6.2 le long de la ligne c-d. La périodicité entre deux protrusions est de $2,46 \text{ \AA}$. La rugosité est environ de $2,5 \text{ \AA}$.

métrie apparente entre sites atomiques voisins, qui a été observée dès les premières mesures [129, 128]. Sur la Figure 6.4, on remarque qu'il existe bien deux sites inéquivalents dans chaque feuillet du graphite, notés *a* et *b*.

De nombreux travaux ont été entrepris depuis 15 ans pour expliquer l'asymétrie entre atomes de carbone voisins et savoir si les atomes observés sont les sites *a* ou *b*. Diverses interprétations ont été développées [130, 131]. La plus aboutie est celle de Tomanek et Louie [132]. Ils ont évalué les densités d'états électroniques locales du graphite par un calcul *ab initio* [133]. Leurs résultats reproduisent bien une inéquivalence entre sites voisins et montrent que les protrusions dans les images STM correspondent aux atomes des sites *b*.

L'origine de cette asymétrie provient de la structure de bandes du graphite. Rappelons-nous qu'un double feuillet graphitique, comme représenté à la Figure 6.4, possède quatre bandes π . L'interaction entre sites *a* de deux couches adjacentes étant plus forte que celle entre sites *b*, les 2 bandes correspondant à une fonction d'onde localisée sur les sites *b* sont situées près de E_F tandis que les deux autres bandes, situées sur les sites *a*, en sont plus éloignées. Ainsi, en STM, lorsqu'on travaille à faible

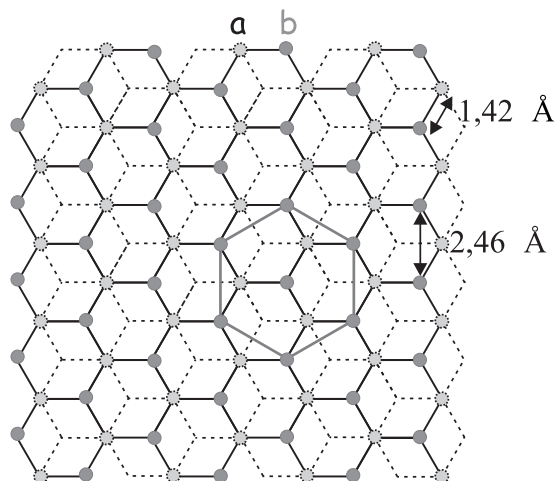


FIG. 6.4. Dessin d'une bi-couche AB de graphène. Les sites *a* correspondent aux atomes de carbone ayant un atome juste en-dessous d'eux dans l'autre couche. Les sites *b* sont des atomes de carbone situés juste au dessus du centre d'un hexagone de l'autre couche.

tension, on sonde tous les sites *b* mais quasi pas les sites *a*, et ce, quelle que soit la polarité de la tension appliquée. C'est exactement ce qui se produit dans l'image 6.2, prise avec une tension de 50 mV.

Le cas d'une tension supérieure à 0,5 V a été envisagé par Gwo et al. [134]. On observe une inversion de l'asymétrie en fonction de la polarité de la pointe. En effet, en étudiant le schéma de la Figure 6.5, on se rend compte que, lorsque la tension est élevée, la densité d'états intervenant dans le courant tunnel vient de bandes différentes. Lorsque la tension de l'échantillon est négative, le courant tunnel provient des états occupés de l'échantillon et on observera principalement les sites *b*. Par contre, lorsque la tension est fortement positive, les électrons remplissent les états vides de l'échantillon, c'est-à-dire, pour une tension importante, des états situés sur les sites *a*. En changeant la polarité de la tension, il est donc possible de ne sonder que les sites *b* ou que les sites *a*. L'asymétrie observée dans les images STM varie considérablement en fonction de la tension appliquée mais aussi de la pointe utilisée. Parfois, il est possible d'observer tous les atomes de carbone, bien qu'une faible asymétrie soit

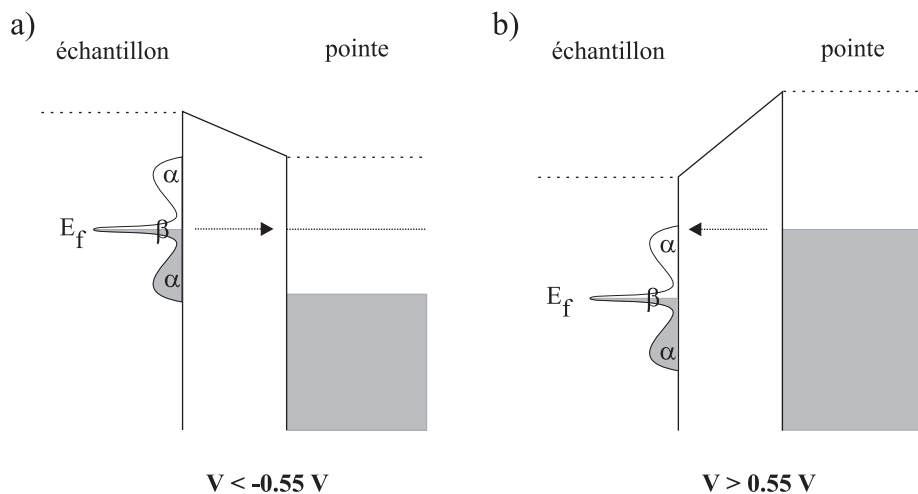


FIG. 6.5. Schéma montrant, pour chaque polarité de l'échantillon, la dépendance en énergie du courant tunnel. La densité d'états du graphite représentée ici est un dessin qualitatif de la DOS à une dimension près de l'arête HKH de la première zone de Brillouin.

toujours présente entre les sites.

A faible tension, un autre phénomène anormal apparaît : une rugosité géante. Sur la Figure 6.3, elle vaut approximativement $2,5 \text{ \AA}$, ce qui est beaucoup plus important que ce que la théorie de Tersoff et Hamman prédit. Cette rugosité géante a été observée de nombreuses fois [130, 131]. Elle a été attribuée à des déformations élastiques de la pointe et de la surface de graphite [135]. En effet, la pointe est dans ce cas très proche de la surface. Cette interaction élastique est amplifiée à l'air, lorsqu'une couche de contamination est présente entre la pointe et l'échantillon [136]. A plus fortes tensions, la pointe se situe tellement loin de l'échantillon qu'il n'y a plus de force mécanique entre eux et l'amplitude de rugosité se réduit.

6.3 Spectroscopie sur le graphite

Afin de déterminer la densité d'états du graphite, nous avons effectué des mesures de spectroscopie. Pour cela, on vérifie d'abord en STM que la pointe est bonne (grâce à la résolution atomique) et on se place au centre de la terrasse la plus large. Une fois la pointe stabilisée, la boucle de contre-réaction est coupée, ce qui signifie que la pointe est maintenue à sa position, peu importe la tension appliquée. Les paramètres de consigne sont capitaux. Pour le graphite, ils sont de 200 mV et 1 nA, c-à-d identiques à ceux de l'image STM. Ces valeurs sont choisies pour que la pointe ne soit pas trop proche de l'échantillon. En effet, elles définissent la distance entre la pointe et l'échantillon pour toute la durée des mesures STS.

Le bruit des mesures étant très important à l'air et à température ambiante, il est indispensable de moyenner un grand nombre de courbes. De plus, il ne nous est possible, avec le Nanoscope, que d'enregistrer les courbes I-V. La densité d'états recherchée (proportionnelle à la dérivée de cette courbe) est donc noyée dans le bruit de la mesure. En général, il faut acquérir plusieurs milliers de courbes avant de voir se dessiner la forme générale de la densité d'états. Dans ce cas, la boucle de contre-réaction est coupée pendant chaque mesure (correspondant à un cycle de tension). Elle est ensuite rétablie entre deux cycles, de manière à repositionner la pointe aux valeurs de la consigne. Un autre paramètre important des courbes STS est la fréquence de balayage en tension. Elle doit être suffisamment rapide pour que la dérive n'influence pas la mesure mais assez lente pour réduire son bruit. Dans le cas du graphite, la fréquence utilisée est de 3 à 4 Hz pour un cycle de tension.

Remarquons que, la dérive aidant, la pointe se déplace au-dessus de l'échantillon pendant la mesure. Ainsi, même si, entre chaque courbe, la pointe est replacée à la bonne altitude, elle n'est plus au même endroit. Les courbes STS sont donc moyennées sur toute une terrasse du graphite.

La Figure 6.6 est une courbe courant-tension du graphite HOPG, moyennée 100 000 de fois. Le signe du courant a été inversé par rapport au programme Nanoscope de manière à représenter le courant électronique de l'échantillon. La rampe en tension va de -0.5 V à 0.5 V. On remarque que la pente de la courbe est relativement faible pour une tension nulle,

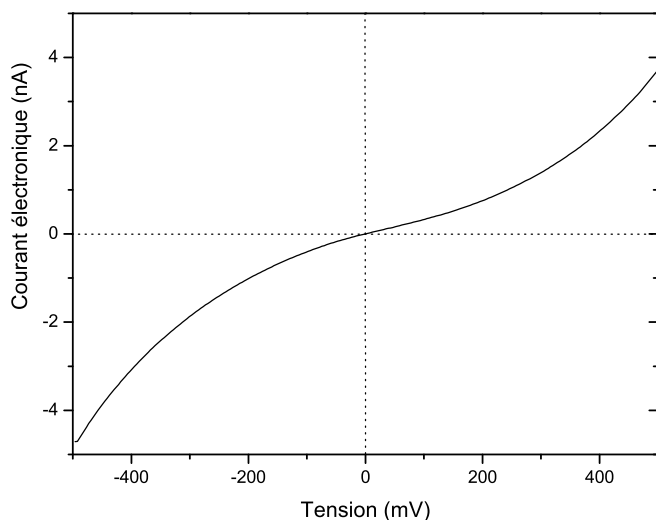


FIG. 6.6. Courbe courant-tension sur du graphite HOPG.

et ne fait que croître lorsque la valeur absolue de la tension augmente.

Les courbes spectroscopiques balayant une gamme de tensions importante sont beaucoup plus difficiles à acquérir car la dérive limite fortement le temps de mesure. Pour obtenir une bonne résolution, il est donc indispensable de ne balayer que des petites plages de tension [137]. De plus, de nombreux autres facteurs entrent en jeu aux tensions plus grandes. La pointe possède souvent une densité d'états importante, qui interfère avec la mesure [138], et le champ électrique appliqué peut provoquer l'excitation de molécules adsorbées [139] et induire une modification de la pointe ou de la surface, qui influencent la courbe courant-tension [140].

La dérivée d'une courbe courant-tension donne la densité d'états de l'échantillon. Comme nous l'avons expliqué précédemment, toutes nos courbes de spectroscopie sont présentées sous la forme dI/dV et non par des courbes normalisées $d\ln I/d\ln V$. La Figure 6.7 donne la densité d'états du graphite. Elle est exprimée en nA/V , c'est-à-dire nos unités expérimen-

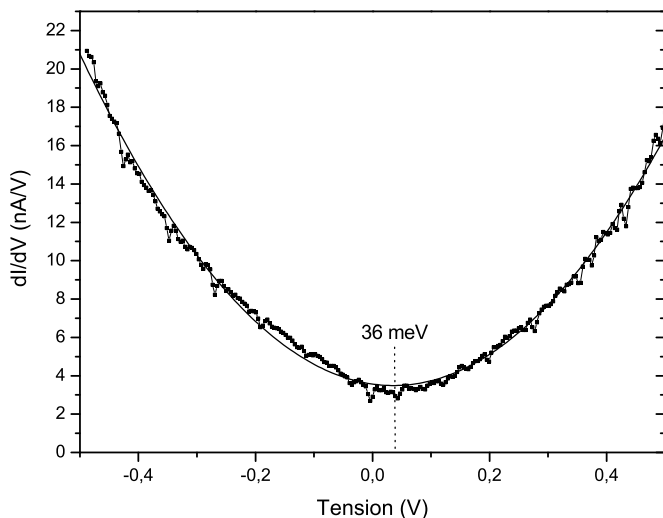


FIG. 6.7. Densité d'états du graphite autour du niveau de Fermi, obtenue en dérivant la courbe précédente. En trait plein est représenté un ajustement polynômial d'ordre 3.

tales. Cette courbe ressemble fortement à la densité d'états théorique, calculée par la méthode des liaisons fortes et dessinée à la Figure 6.8 [139, 141]. Elle a la même forme générale et présente une pente plus faible pour les énergies positives que pour les énergies négatives.

On constate que, sur la courbe expérimentale 6.7, le minimum de la densité d'états est non pas situé au niveau de Fermi mais est décalé vers la bande de conduction d'une valeur de 36 mV. Ce déplacement n'est pas physique et provient de la conjugaison de deux facteurs. Premièrement, il nous est apparu que le microscope n'est pas calibré de manière précise. Ce problème d'électronique induit une erreur à la fois dans la tension appliquée à l'échantillon, mais aussi dans la valeur du courant lue. Un léger décalage apparaît donc sur toutes nos courbes.

La dérive est elle aussi responsable du déplacement du minimum. En

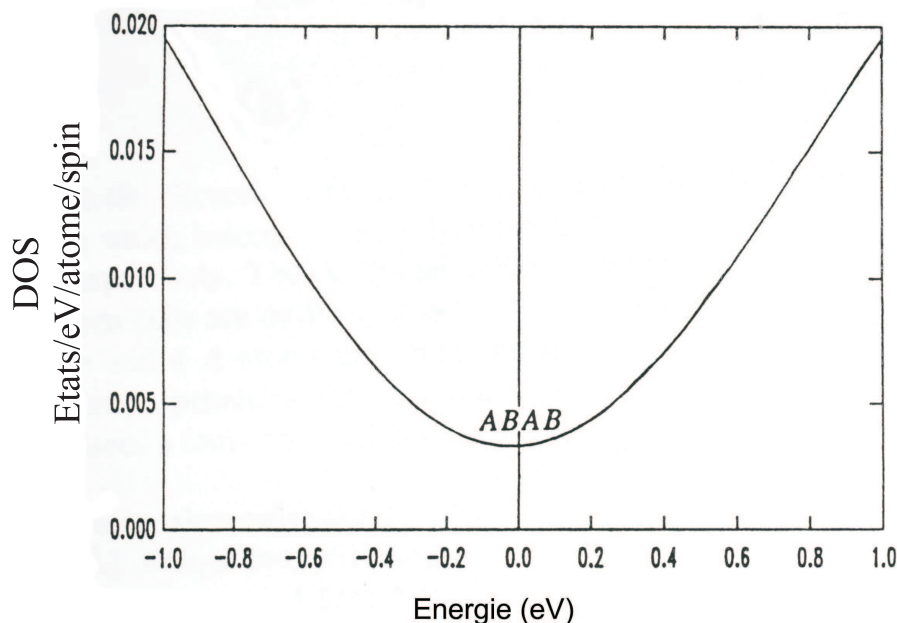


FIG. 6.8. Densité d'états des électrons π calculée par la méthode des liaisons fortes [35]

effet, pendant la mesure STS, la pointe se meut dans les trois dimensions. Or, si elle se déplace dans la direction z , le courant varie exponentiellement. Le courant analysé par STS varie donc en fonction de l'angle que fait l'échantillon avec la pointe, du sens et de la valeur de la dérive. La manière dont la dérive influence chaque mesure induit une erreur dans la position du minimum ainsi que dans la valeur de la densité d'états. Une telle influence de la dérive sur la position des pics a déjà été mise en valeur [139].

Pour comparer quantitativement la courbe expérimentale, exprimée en nA/V , à la théorie présentée à la Figure 6.8, il faut recourir au modèle de Tersoff et Hamman. En effet, en utilisant la formule 1.13 et en la dérivant, on obtient :

$$D_s = \frac{dI}{dV} \frac{\hbar}{32\pi^3 e^2} \frac{\kappa^4}{\phi^2} \frac{1}{R^2} e^{-2\kappa z} \frac{1}{D_t}, \quad (6.1)$$

dans laquelle D_t et D_s sont les densités d'états respectives de la pointe et de l'échantillon et z est la distance entre le sommet de la pointe et la surface. Cette équation reproduit la dépendance exponentielle du courant en fonction de la distance à l'échantillon et D_s est donc la densité de l'échantillon dans ce dernier et non à la position de la pointe.

La variation de la densité d'états expérimentale, calculée selon la formule de Tersoff et Hamman, en fonction de la distance z ainsi qu'en fonction du travail d'extraction ϕ est présentée à la Figure 6.9. On y constate premièrement que la distance entre l'apex de la pointe et l'échantillon est le facteur qui influence le plus la mesure. On peut cependant estimer D_s à partir des paramètres de notre expérience, en supposant que la distance à la pointe vaut 5 Å.

Pour cela, les paramètres suivants sont utilisés : la valeur de dI/dV provient du graphe 6.7. Le travail d'extraction est posé à $\phi = 5$ eV, une valeur standard pour les métaux. La densité d'états de la pointe (en ne considérant que du platine), $D_t = 2,13$ états/eV/cm³, est issue de tables [142]. La tension étant nulle, le paramètre $\kappa = 10^{10}$ m⁻¹. Il reste alors à quantifier le rayon de la pointe. La résolution atomique définit une borne maximale pour la taille de la pointe. On suppose donc cette dernière plus petite que 1 nm. Nous évaluons ainsi à environ 5 Å le rayon de la pointe intervenant dans le calcul du courant tunnel. Avec ces paramètres, la valeur de la densité d'états du graphite au niveau de Fermi est de $1,7 \cdot 10^6$ états/eV/atome. Celle-ci est à comparer à la valeur calculée de la densité d'états du graphite, $\simeq 0.006$ états/eV/atome (Figure 6.8).

Une erreur importante provient l'incertitude sur la position de la pointe : une différence de ± 1 Å sur la position z de la pointe induit une erreur absolue sur la densité d'états de deux fois sa valeur, c-à-d de $\mp 4 \cdot 10^6$ états/eV/atome. Il faudrait donc connaître la distance à l'apex de la pointe au dixième d'angström près pour pouvoir comparer cette densité d'état avec celle calculée de 0.006 états/eV/atome. Or, nous ne connais-

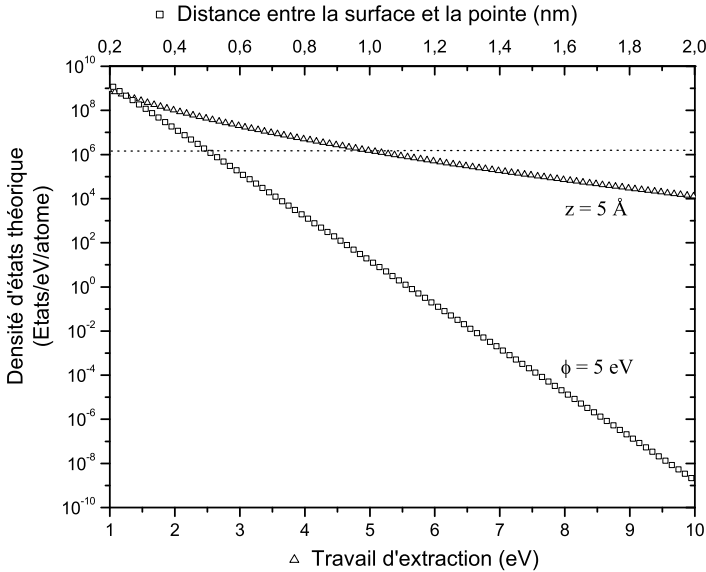


FIG. 6.9. Dépendance de la densité d'états théorique en fonction de la distance entre le sommet de la pointe et l'échantillon et en fonction du travail d'extraction. L'échelle est semi-logarithmique.

sons la position de la pointe au-dessus de la surface qu'à environ $5 \text{ \AA}$ près.

En inversant ce raisonnement, et toujours en posant le travail d'extraction égal à $\phi = 5 \text{ eV}$ très précisément, on peut estimer la distance moyenne à laquelle devrait se trouver l'apex de la pointe pour mesurer une densité d'états concordant avec la théorie. Celle-ci est de $1,34 \text{ nm}$. Ce traitement est cependant sujet à caution car z n'est pas le seul facteur estimé. L'erreur provoquée par l'incertitude sur le travail d'extraction est elle aussi importante, bien que moindre que l'impact de la distance z . Pour une valeur de $\phi = 5 \text{ eV}$, une imprécision de $\pm 1 \text{ eV}$ entraîne une erreur absolue de $\mp 1,7 \cdot 10^6$ états/eV/atome, c'est-à-dire 100% d'erreur.

Il ne faut pas non plus oublier les limitations physiques inhérentes à

la mesure. Tout d'abord, à cause de la dérive en cours de mesure, la spectroscopie est moyennée sur toute la surface du graphite, c'est-à-dire sur de nombreux sites atomiques. On ne peut donc plus la comparer avec la courbe théorique de la Figure 6.8 qui, elle, n'est pas moyennée sur toute la zone de Brillouin [41, 51]. Ensuite, la pointe ne reste pas non plus exactement à une distance constante de l'échantillon, entraînant une variation du courant tunnel. De même, il est difficile, et même quasi impossible, de connaître la forme exacte de la barrière, et par là le travail d'extraction, notamment parce qu'on ne connaît pas la nature des atomes qui participent au courant tunnel. Or les courbes STS changent complètement en fonction du type d'atome qui tunnelle [143].

Pour conclure, nous obtenons donc bien une courbe de la densité d'états du graphite grâce à la dérivée de la courbe courant-tension provenant de la STS. Cette densité d'états sera utilisée ultérieurement comme référence par rapport aux courbes mesurées sur les nanotubes de carbone. De fait, une telle courbe démontre que la densité d'états de la pointe est bien constante et a très peu d'influence sur nos courbes spectroscopiques. Il n'est malheureusement pas possible de comparer les valeurs avec celles de la théorie de manière quantitative.

6.4 Analyse d'un effet de Moiré

Les images par microscopie à effet tunnel du graphite présentent souvent des anomalies. Nous venons de voir que la rugosité atomique est très importante et qu'il existe une asymétrie entre sites atomiques voisins. Plus récemment, d'autres particularités ont été observées comme, par exemple, des super-réseaux dont la périodicité peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de nm [144, 145, 146, 147, 148, 149]. Nous avons observé de telles anomalies plusieurs fois au cours de nos recherches. Ces super-structures indiquent la présence de défauts plus profonds dans l'empilement graphitique. Leur analyse nous renseigne sur le type d'empilement ainsi que l'influence des feuillets sous-jacents sur l'image STM.

Dans ce paragraphe, nous allons d'abord étudier la périodicité d'une figure de Moiré pour en conclure les différents types d'empilements et leur

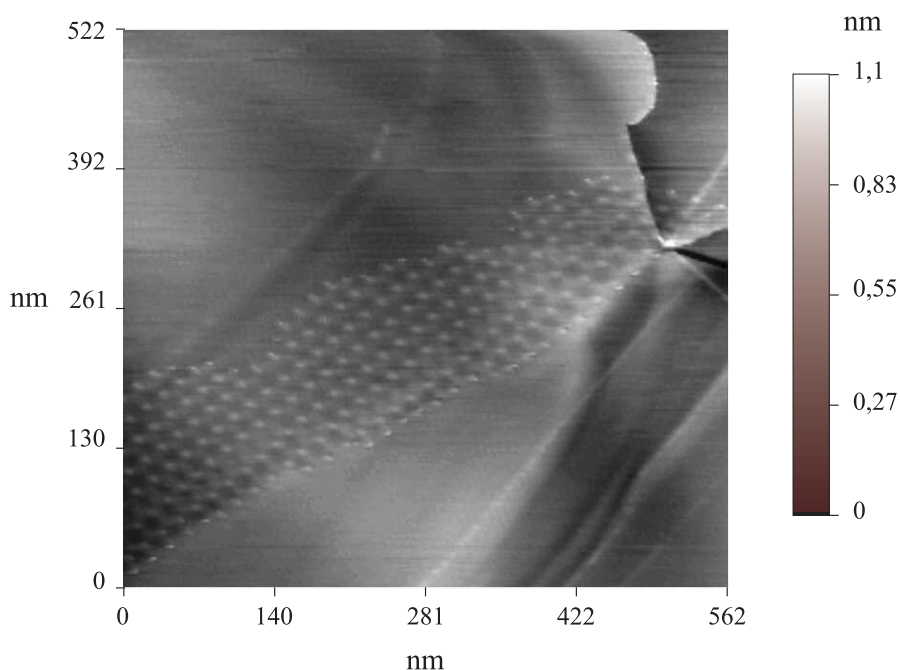


FIG. 6.10. Figure de Moiré sur une image STM du graphite HOPG. La structure hexagonale centrée a une périodicité de 20,1 nm. Image de 562 nm par 522 nm, 200 mV, 1 nA et 2 Hz.

signature en STM. Ensuite, nous allons examiner l'impact de la variation de la tension de polarisation sur les images STM de la figure de Moiré.

La figure 6.10 montre une super-structure sur du graphite HOPG de grade ZYH. Cette image a été prise avec un courant tunnel de 1 nA et une tension de 200 mV pour une fréquence de balayage de 2 Hz. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, ce réseau de points n'est pas la résolution atomique, la taille de l'image étant beaucoup trop grande. La zone contenant ce réseau hexagonal centré géant est bien définie et clôturée par un collier de points de plus grande densité d'états. La frontière est très abrupte. Elle peut provenir d'une marche atomique ou d'un joint de grains. Dans ces deux cas, une séparation nette entre deux réseaux graphitiques adjacents est en effet observée.

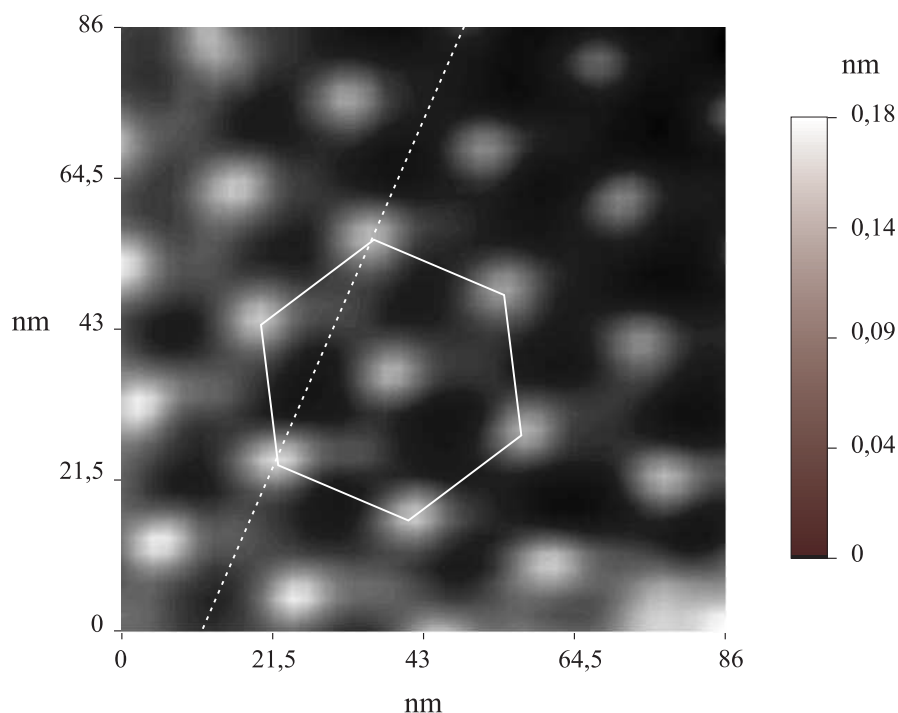


FIG. 6.11. Agrandissement de la figure précédente. La structure hexagonale centrée a une périodicité de 20,1 nm. L'image est corrigée pour tenir compte de la dérive thermique et un filtre passe-bas a été appliqué.

L'agrandissement de la zone contenant le réseau géant permet de déterminer sa périodicité, à savoir, 20,1 nm. Cette valeur est obtenue par la transformée de Fourier du profil pris le long de la ligne en pointillés de la Figure 6.11.

Plusieurs études ont montré que de telles superstructures apparaissent lorsque le courant tunnel est recueilli par plusieurs micropointes balayant chacune un grain de graphite différent [147]. Ce n'est pas le cas ici. En effet, le même réseau a été retrouvé après que la pointe se soit écrasée dans le substrat², comme le prouve la figure 6.12. Bien que la structure de la pointe ait changé suite à l'impact, la résolution atomique sur le graphite

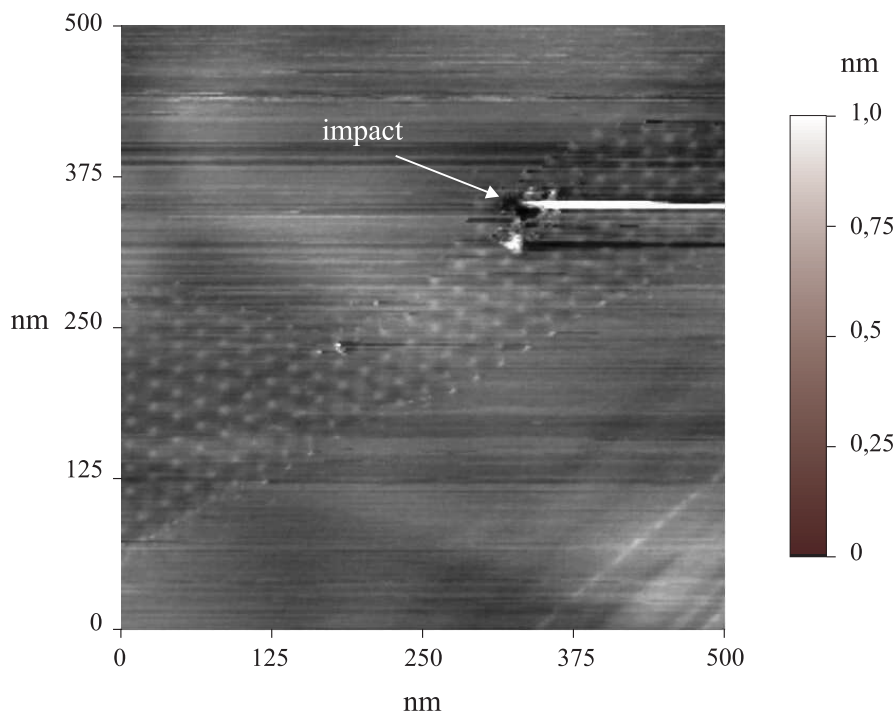


FIG. 6.12. Image du même super-réseau de graphite après que la pointe s'est écrasée en créant un cratère important. Image de 500 nm de côté, 200 mV, 2 nA et 1 Hz.

a été acquise de nouveau après environ 15 minutes.

Kubawara et al., qui ont examiné le même phénomène, ont suggéré qu'une telle super-structure pourrait provenir d'une figure de Moiré résultant de la superposition de deux feuilles de graphène désorientées l'une par rapport à l'autre [144].

Une figure de Moiré est obtenue lorsqu'on regarde une série de lignes ou de points superposée à une autre série de lignes ou de points différant par leur taille, leur angle ou leur espacement relatifs. Un effet de Moiré

²Je remercie ici le laboratoire LARN pour avoir placé son local technique juste à côté de la pièce dans laquelle se trouve le STM.

peut être contemplé à l'oeil nu ou engendré lors de reproductions photographiques ou électroniques. La principale difficulté en STM reste d'attribuer les superstructures à un phénomène de Moiré, alors qu'on mesure la densité d'états de la couche supérieure, et non une figure géométrique provenant de la transparence des couches.

L'image 6.13 représente deux feuilles de graphène non pas superposées de manière ABAB, comme pour le graphite, mais dont le feuillet supérieur (en gris) a été tourné d'un angle de 5° par rapport à la feuille sous-jacente (dessinée en noir). La figure de Moiré résultante est vue par transparence et correspond bien à un réseau hexagonal centré de beaucoup plus grande période.

La périodicité d'une figure de Moiré provoquée par la rotation d'un angle θ d'une feuille de graphène est donnée par :

$$D = \frac{d}{2 \sin(\theta/2)} \quad (6.2)$$

avec D la périodicité de la figure de Moiré et $d = 2,46 \text{ \AA}$ la périodicité du réseau graphitique. En appliquant cette formule à l'image STM, on en conclut que les réseaux graphitiques des deux feuillets sont tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle $\theta = 0,7^\circ$. Le super-réseau est dès lors tourné par rapport au réseau de la résolution atomique d'un angle ϕ valant

$$\phi = 30^\circ - \frac{\theta}{2} \simeq 29,6^\circ. \quad (6.3)$$

A cause de la grande taille de la figure de Moiré, il ne nous a pas été possible de prendre une image de la structure hexagonale centrée du super-réseau avec la résolution atomique. Cependant, grâce à une combinaison d'images à plus haute résolution, on peut montrer que l'angle entre le réseau graphitique et la figure de Moiré est d'environ 30° .

Lorsqu'on regarde attentivement la Figure 6.11, on remarque aussi qu'autour des zones de plus haute densité d'états, il existe deux autres

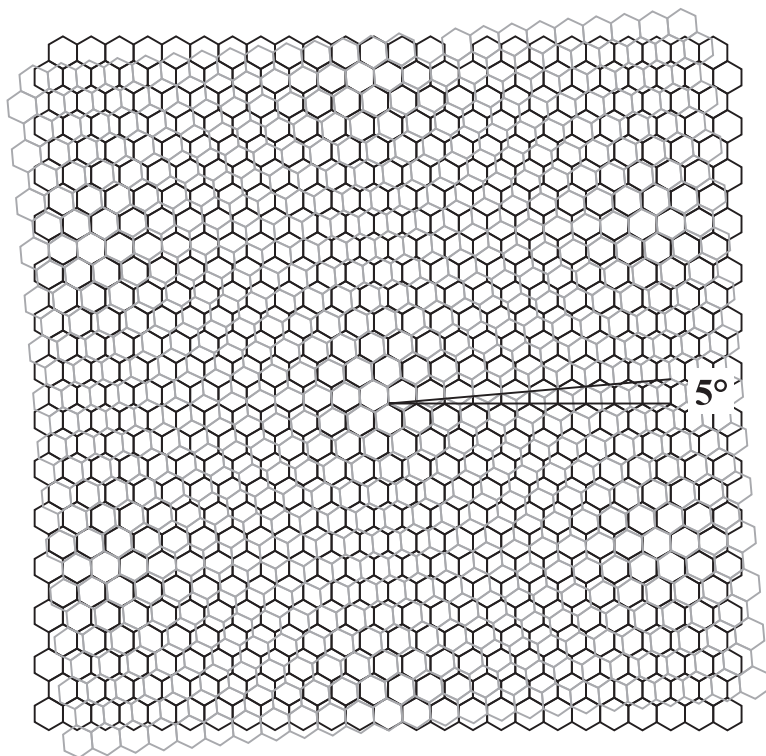


FIG. 6.13. Feuillet graphitiques superposés avec un angle de 5° entre eux. Une figure de Moiré, correspondant à un super-réseau hexagonal centré, est observée.

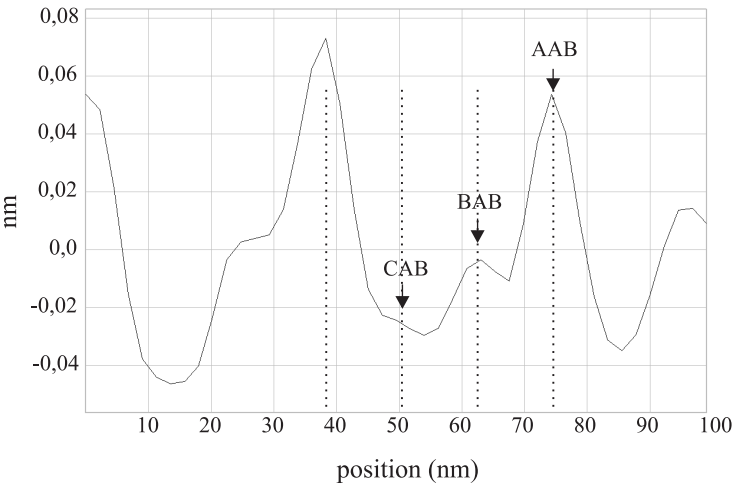


FIG. 6.14. Profil pris le long de la ligne en pointillés dessinée à la Figure 6.11 et montrant trois types de sites différents.

sites : des trous de très faible densité d'états et des points de couleur intermédiaire. En prenant une coupe de l'image 6.11 le long de la ligne en pointillés (Figure 6.14), on remarque bien trois régions différentes notées par les flèches. La rugosité du super-réseau de Moiré, évaluée grâce à ce profil à 1,4-1,7 Å, est environ 4 à 5 fois plus importante que la rugosité atomique.

Essayons à présent d'attribuer ces trois zones à des empilements graphitiques distincts. A chaque empilement correspondra alors une certaine densité d'états, rendant possible l'attribution des différentes régions observées en STM à des arrangements particuliers des feuilles de graphène.

Ces trois zones s'expliquent comme suit [145, 146]. Le graphite Bernal consiste en un empilement ABAB de couches de graphène. Si le feuillet supérieur est tourné par rapport au réseau sous-jacent, on obtient une figure de Moiré. Un exemple est montré à la figure 6.15. Le feuillet constitué des atomes dessinés en vert est superposé aux autres avec un angle de $2,5^\circ$. Il n'est malheureusement pas possible de faire ce dessin pour un angle de $0,7^\circ$, le cas de notre image STM, car on ne distinguerait plus les atomes des différentes couches. L'empilement ABAB est représenté par une seule feuille de graphène dont les atomes sont placés soit en site *a* (en rouge), soit en site *b* (en bleu).

Trois types d'empilements principaux existent. Tout d'abord, au centre de l'image, les atomes de la couche supérieure (en vert) sont situés exactement au-dessus des atomes de la couche inférieure. Cette région est notée "MA", le "M" faisant référence au Moiré. Autour d'elle, sont disposées en hexagone deux zones différentes. Dans les cercles gris foncé, chaque atome *b* du feuillet inférieur est couvert par un atome de la couche supérieure. On appelle le centre de cette zone "MC". Par contre, dans les cercles gris clair, dont le centre est noté "MB", ce sont les atomes *a* de la feuille inférieure qui sont recouverts. Pour mieux comprendre comment sont agencées les différentes couches de graphène dans ces trois régions, ainsi que dans les trois zones intermédiaires, la figure 6.16 montre une coupe des quatre dernières couches pour ces six cas. La zone notée "MA" coïncide avec un empilement AABA. De manière similaire, les régions "MC" et "MB" correspondent à des empilements, respectivement, CABA et BABA. Les espaces "MB" sont

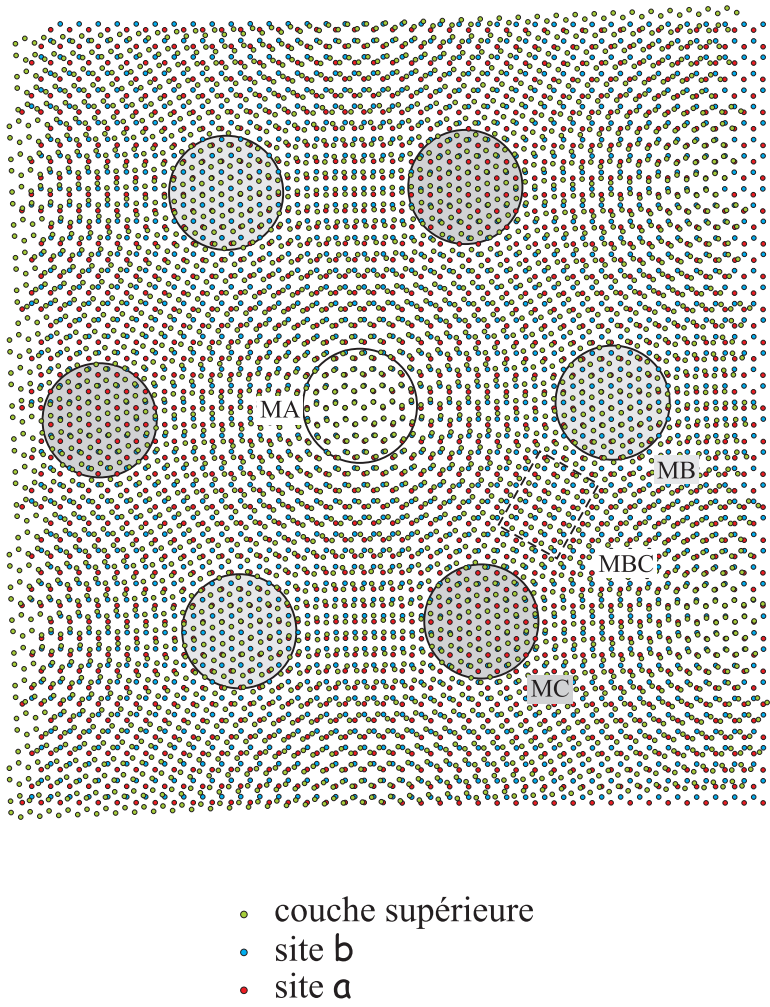


FIG. 6.15. Structure d’une figure de Moiré produite par la superposition de deux réseaux hexagonaux. La couche supérieure, dessinée en vert, est tournée de $2,5^\circ$ par rapport à la couche inférieure. Cette dernière a la structure hexagonale d’une feuille de graphène simple mais est composée de deux sites différents. Les sites *a* sont dessinés en rouge tandis que les sites *b* sont en bleu. Cette asymétrie de sites permet de tenir compte de manière simple d’une troisième couche sous-jacente.

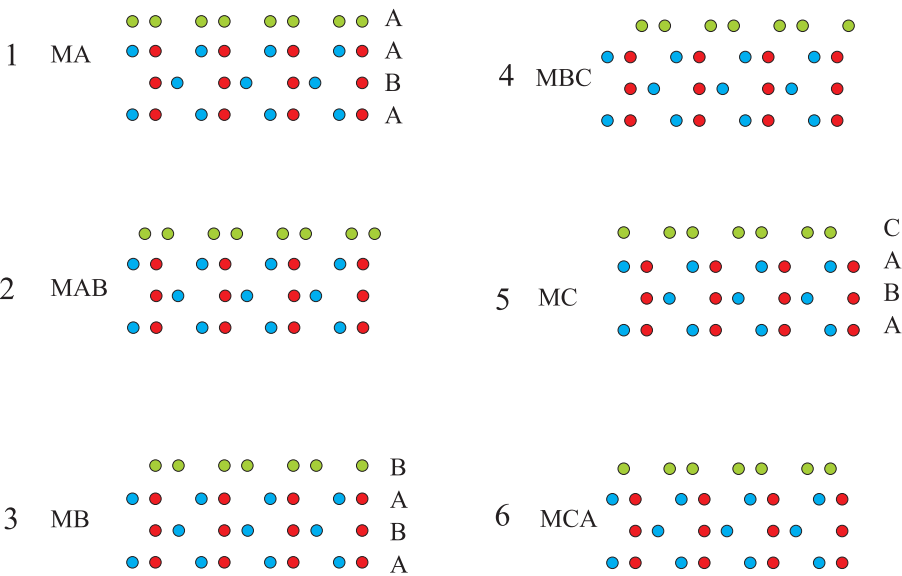


FIG. 6.16. Coupe des trois régions notées “MA”, “MC” et “MB” dans la figure précédente ainsi que des trois zones intermédiaires correspondant à un décalage d’une demi-liaison atomique de la feuille supérieure. Les quatre premières couches sont représentées dont, en vert, celle qui a subi une rotation.

donc du graphite Bernal. Entre ces zones d'empilement défini, les atomes de carbone des différentes couches se trouvent dans des positions intermédiaires. Les trois cas correspondant à un déplacement d'une demi-liaison atomique ont été schématisés. La zone "MBC" est mentionnée par un rectangle dans la figure 6.15, MBC signifiant intermédiaire entre MB et MC.

En règle générale, les images STM distinguent bien les différents sites *a* et *b* dus à l'empilement ABAB et ne montrent que les sites *b*. Dans le cas présent, les atomes de la couche ayant subi la rotation peuvent se trouver au-dessus de n'importe quel site de la couche en dessous : en *a*, en *b* et dans toutes les positions intermédiaires, comme représenté à la figure 6.16.

Il reste maintenant à attribuer les trois régions de différentes DOS observées expérimentalement à des empilements spécifiques des couches de graphène [146]. Constatons tout d'abord que, la troisième couche ayant nettement moins d'influence en STM que la deuxième, il est raisonnable de penser que la différence de densité d'états entre les empilements BABA et CABA sera moins importante qu'entre les arrangements AABA et BABA. En effet, en ne tenant compte que des deux couches supérieures, on voit dans la Figure 6.16 que les deux empilements CABA et BABA sont équivalents, ce qui n'est pas le cas de l'arrangement AABA. Si l'on reprend la figure 6.14, la différence de hauteur entre les trous et les épaulements est plus faible qu'entre les pics les plus importants et les épaulements. On attribue donc les pics à un empilement de type AABA.

Ensuite, des calculs en liaisons fortes effectués sur du graphite hexagonal (AAA) et rhomboédral (ABCABC) montrent que l'empilement hexagonal possède une densité d'états ($0.0085 \text{ états/eV/atome/spin}$) environ trois fois supérieure à celle du graphite Bernal. Le graphite rhomboédral, quant à lui, a la plus faible densité d'états avec $0.0021 \text{ états/eV/atome/spin}$, c'est-à-dire encore moins que le graphite Bernal [35]. Il est donc cohérent d'attribuer le pic de la figure 6.14 à un empilement AABA (ayant la plus grande densité d'états théorique), le creux à CABA et la densité d'états intermédiaire à un empilement BABA. Ces différences importantes de densité d'états sont aussi à l'origine de la grande rugosité de la figure de Moiré.

La figure 6.17 montre la résolution atomique autour d'une section

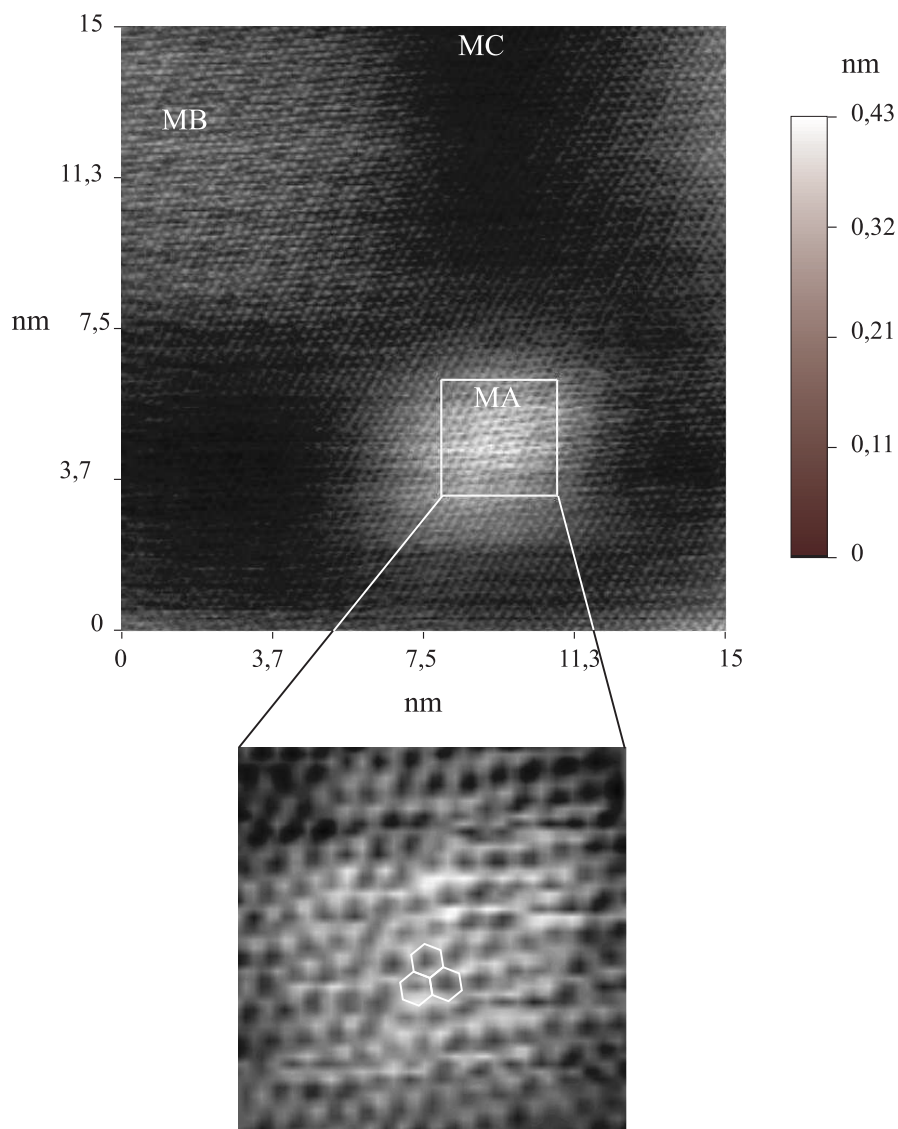


FIG. 6.17. Résolution atomique du graphite dans la figure de Moiré. L'encadré correspond à une zone "MA". Dans cette région, on observe tous les atomes, montrés par les hexagones. Image de 15 nm de côté, 200 mV, 2 nA et 20 Hz.

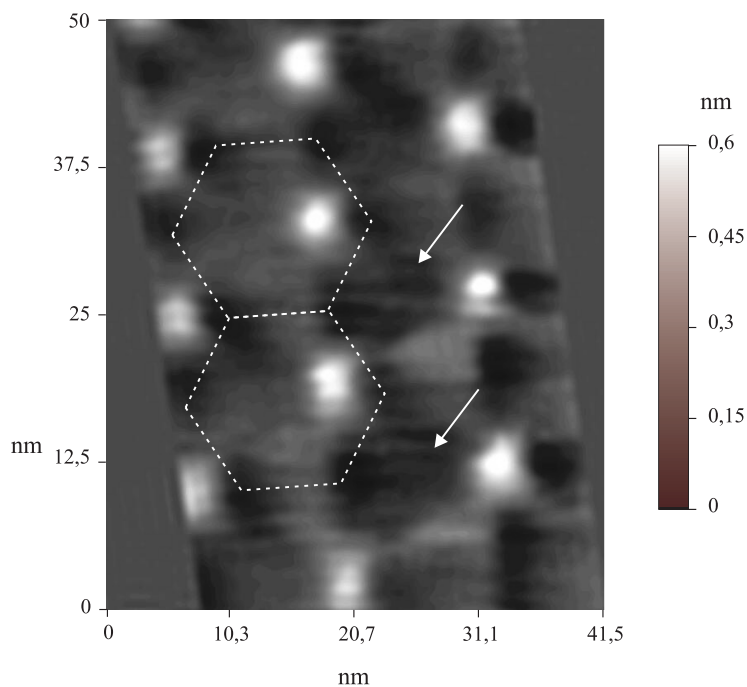


FIG. 6.18. Image du super-réseau de Moiré à une tension de 30 mV au lieu de 200 mV. Autour de chaque zone de plus forte densité d'états, les régions de très faible densité d'états forment maintenant une structure en hexagones. Chaque pic est donc entouré de six zones sombres et non plus trois sombres et trois de couleur intermédiaire. Image de 41,5 sur 50 nm, 30 mV, 2 nA, 2 Hz.

“MA” de la figure de Moiré. Cette image a été obtenue à une tension de 200 mV et un courant de 2 nA pour une fréquence de 20 Hz. On observe bien le réseau graphitique sur la totalité de l'image, auquel se superpose le super-réseau. Lorsqu'on agrandit la section de plus grande densité d'états, on remarque que la différence de densité d'états entre les deux types d'atomes est tellement faible que la totalité des hexagones est visible. Ceci est en accord avec un empilement de type AABA. De même, dans les régions d'empilement CABA (c-à-d les zones sombres), la différence entre les deux types d'atomes est très faible et on peut distinguer les hexagones. Par contre, on voit très bien dans la figure 6.17 que les zones d'empilement BABA donnent un réseau hexagonal centré comme dans le cas du graphite Bernal.

Toute l'explication ci-dessus est basée sur la densité d'états des différents arrangements cristallins du graphite. Or, plusieurs études ont montré que les figures de Moiré peuvent aussi être influencées par des différences de compressibilité entre les empilements [150]. En effet, au cours des mesures, la pointe applique une force mécanique importante à la couche supérieure de graphène. Les images STM reflètent donc aussi les variations de compressibilité entre les différents empilements.

On montre ainsi que l'arrangement AABA possède la plus faible compressibilité [150]. Il sera donc vu comme la zone la plus claire dans l'image STM. L'arrangement CABA a la plus faible rigidité et les empilements BABA une compressibilité intermédiaire. Ils forment chacun un réseau trigonal autour des zones de plus grande DOS. La variation de la rigidité locale de la couche de graphène peut donc, elle aussi, expliquer les images observées par STM. Cependant, nous sommes ici bien trop loin de la surface pour que cet effet soit dominant. Il entre cependant en compte et ne fait qu'accroître la différence entre les régions.

Analysons maintenant l'influence de la tension sur la figure de Moiré. La tension a été variée de 200 mV à 30 mV en une dizaine d'étapes en gardant un courant de 2 nA. La figure de Moiré est toujours observée, même à très faible tension, lorsqu'on se trouve extrêmement près de l'échantillon. Ces effets sont illustrés à la figure 6.18, pour une tension de 30 mV, un courant de 2 nA et une fréquence de 2 Hz. Cette figure est corrigée pour

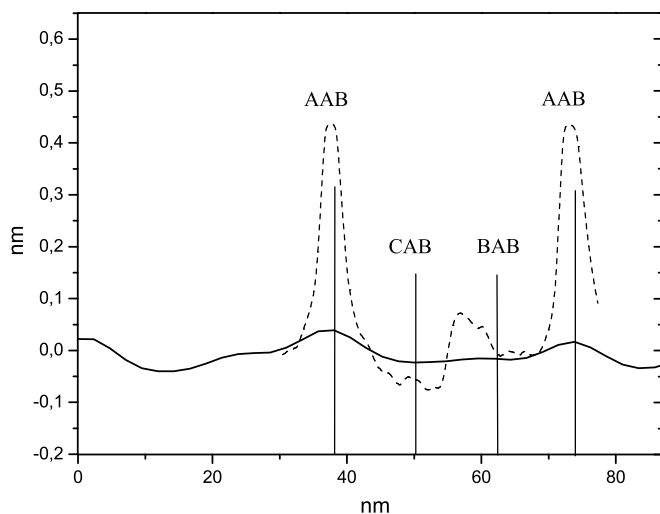


FIG. 6.19. Comparaison entre deux profils, l'un effectué à 200 mV, en noir et l'autre effectué à 30 mV. Tous deux ont une fréquence de balayage de 2 Hz et un courant de 2 nA.

tenir compte de la dérive thermique.

Il en ressort que le super-réseau hexagonal centré de points de plus haute densité d'états est toujours visible. De plus, sa périodicité est conservée. Toutefois, au fur et à mesure que la tension diminue, les trois régions de couleur intermédiaire (caractéristiques de l'empilement BABA) entourant chaque point plus clair s'assombrissent pour se confondre finalement avec les régions plus sombres, d'empilement CABA. Ainsi, à 30 mV, des zones de plus faible densité d'états sont disposées selon un réseau hexagonal et non plus hexagonal centré autour de chaque pic. Ce phénomène a déjà été observé sur d'autres figures de Moiré [146].

La figure 6.19 permet de comparer les coupes des images à tension élevée (200 mV) et faible (30 mV). La rugosité de l'image à basse tension est beaucoup plus importante, ce qui est caractéristique du courant tun-

nel. En effet, lorsqu'on prend une image avec une consigne de 30 mV et 2 nA, la pointe se trouve beaucoup plus proche de la surface que lorsqu'on balaye avec 200 mV et 2 nA. Plus la pointe se situe près de la surface, plus la rugosité mesurée sera importante.

L'image 6.19 indique que la distinction entre les deux empilements BABA et CABA est proportionnellement nettement plus faible qu'à haute tension. De plus, un pic apparaît entre les deux zones d'empilement BABA et CABA. Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour expliquer sa présence. Il peut provenir d'une différence de compressibilité entre les empilements stables (comme BABA et CABA) et les arrangements plus instables situés entre eux. Cet effet n'apparaît que lorsque la tension diminue car la pointe se rapproche alors de la surface et exerce une force de plus en plus importante sur cette dernière. Dans le même ordre d'idées, il est possible que la force exercée par la pointe induise plus facilement des défauts ou des modifications dans les feuillets de graphène pour certains types d'empilement.

Il est très difficile d'attribuer avec certitude ce pic à un effet unique. En effet, à 30 mV, la pointe se situe tellement près de la surface que de nombreux phénomènes autres que le courant tunnel ont lieu. Non seulement la pointe subit de fortes perturbations, mais en plus, la force appliquée sur la couche est énorme et provoque sa modification. La présence de régions plus sombres de grande extension spatiale, montrées par des flèches dans l'image 6.18, est attribuée à cette interaction très forte entre la pointe et l'échantillon.

Une autre équipe, qui a aussi observé un pic semblable à faible tension, l'a attribué à une différence de DOS entre les structures à symétrie triangulaires (empilements stables) et les empilements instables (MBC, MAB et MCA) [146]. Dans ce cas, on suppose que la densité d'états des empilements intermédiaires possède un pic localisé près du niveau de Fermi. Ainsi, à très faible tension, les électrons tunnellent depuis cet état et la densité d'états observée est très importante, engendrant un pic. Par contre, à plus grande tension, la contribution de cet état devient négligeable et le pic disparaît.

Bien que ceci soit possible dans notre cas, le seul moyen de prouver la présence d'un tel pic dans la DOS est d'effectuer de la spectroscopie uniquement sur une région d'empilement MBC, MAB ou MCA. Ce n'est malheureusement pas possible de le réaliser avec le microscope Nanoscope IIIa à cause de la dérive. De plus, la présence de grandes zones sombres attribuées à une modification de la surface prouve que l'interaction entre la pointe et l'échantillon est prédominante.

En conclusion, l'analyse d'une figure de Moiré a permis d'attribuer différents empilements aux trois régions de différentes DOS vues par STM. Pour chacun des empilements, la résolution atomique a présenté des variations. Pour l'empilement BABA un atome de carbone sur deux est visible tandis que pour les deux autres types d'arrangements, tous les atomes sont observés. Une étude des transformations de la figure de Moiré en fonction de la tension appliquée met en avant la différence, aussi bien de la compressibilité que de la densité d'états, entre les empilements de symétrie triangulaire et les arrangements intermédiaires.

6.5 Analyse d'un joint de grain de graphite

Nous avons déjà mentionné que le graphite HOPG est polycristallin par nature et composé de grains de plusieurs microns de large orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. La taille de ces grains est tellement grande que la majorité des images STM sont prises sur un seul d'entre eux. Il est donc très difficile d'observer la frontière entre deux grains graphitiques.

La Figure 6.20 montre une image STM obtenue sur du HOPG de qualité ZYH fraîchement clivé. Cette image, de 86 nm de côté, a été obtenue sur le microscope de poche "Easyscan" avec une tension de 110 mV pour un courant de 1 nA et une fréquence de 3,6 Hz. Une super-structure en forme de double hélice gauche longue de plus de 500 nm et large d'environ 5 nm située à la gauche d'une large bande sombre y est observée. Elle ne provient pas d'artéfacts de la pointe. La qualité de celle-ci a, de fait, été contrôlée précédemment par l'obtention de la résolution atomique sur une terrasse et le rayon de son apex évalué, grâce à une marche, à 13 nm.

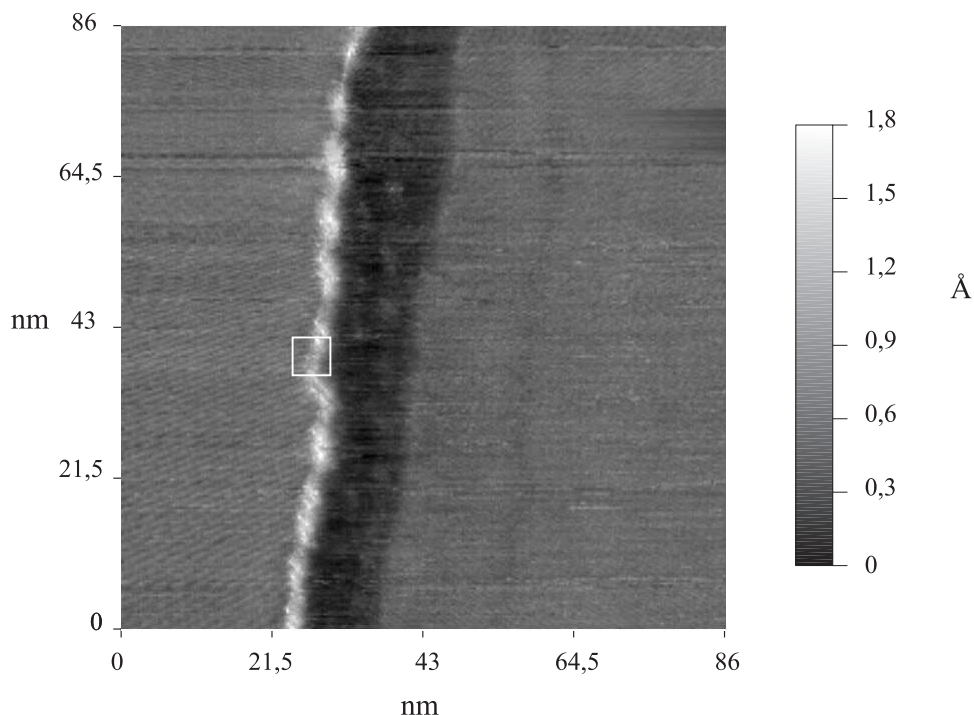


FIG. 6.20. Structure de faible hauteur en forme de double hélice attribuée à un joint entre deux grains graphitiques d'orientations différentes. Image de 86 nm de côté, 1 nA, 110 mV et 3,6 Hz.

Après le clivage, la surface du HOPG présente des défauts, des marches, et des formations de géométries plus complexes. La structure hexagonale du graphène subit parfois elle aussi des modifications et d'autres cycles se présentent : carrés, pentagones, octogones, etc. Tous ces défauts compliquent fortement l'interprétation des images STM. Des défauts hélicoïdaux ont, par exemple, déjà été confondus avec des brins d'ADN [151].

En règle générale, la jonction entre deux grains de graphite d'orientations différentes est composée d'une série de défauts entourés des réseaux hexagonaux très peu perturbés. Lors de la formation du HOPG, les déformations élastiques et les contraintes apparaissant aux bords des

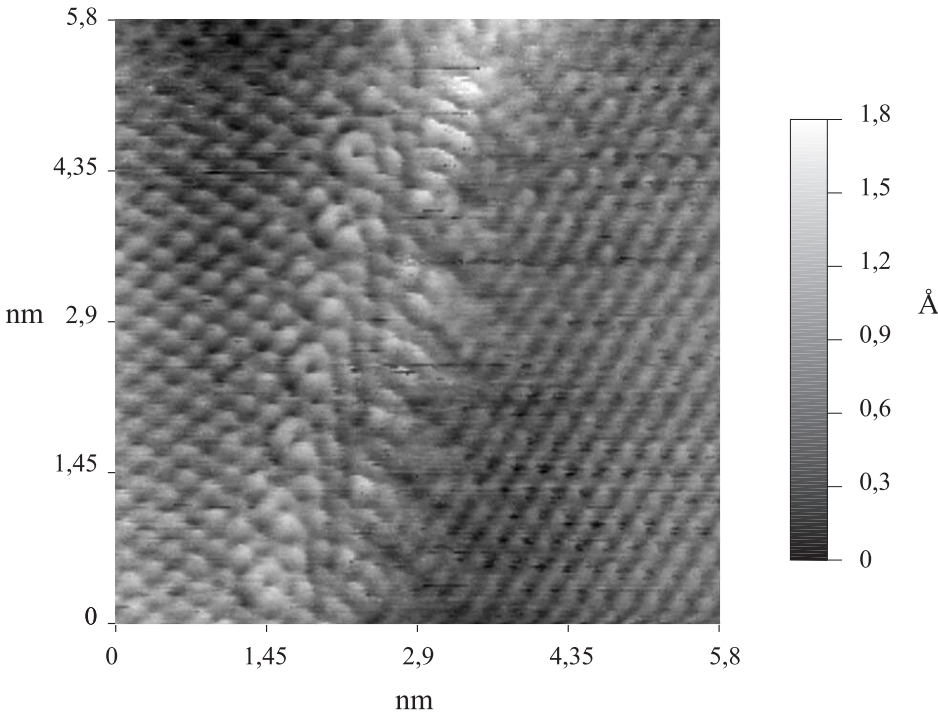


FIG. 6.21. Agrandissement de la figure précédente à l’emplacement du carré. On observe une structure super-périodique entourée par le réseau hexagonal centré du graphite. Image de 5,8 nm de côté, 1 nA, 110 mV et 3,6 Hz.

grains induisent des défauts dans le réseau hexagonal. Ceux-ci sont vus, par STM, comme des structures super-périodiques. C’est exactement ce qu’on observe dans l’image 6.20, indiquant que la structure hélicoïdale peut résulter des déformations élastiques et de la présence de défauts à la frontière entre deux grains. Un joint entre deux grains de graphite a, d’ailleurs, déjà été observé par STM [152].

La Figure 6.21 est une vue rapprochée d’une section de faible densité d’états de l’hélice, correspondant au carré dans la Figure 6.20. Cette image, de 5,8 nm de côté, a été prise à une tension de 110 mV pour un courant de 1 nA et une fréquence de 3,6 Hz. On y voit, de chaque côté de

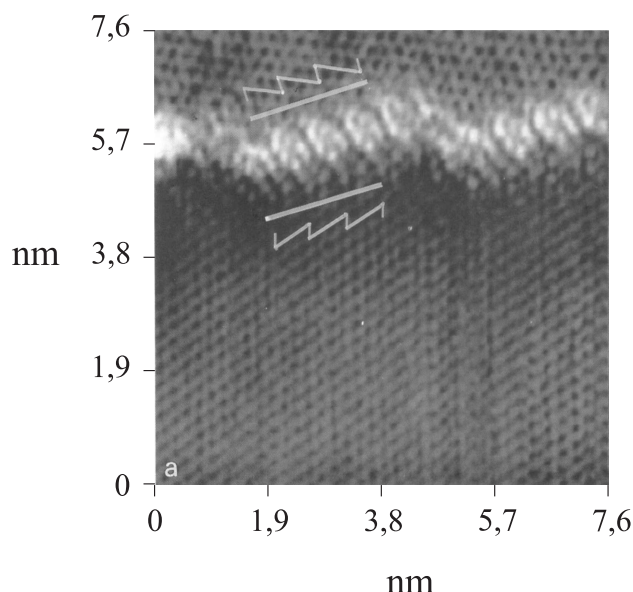


FIG. 6.22. Image d'une superstructure obtenue par Heckl et al. sur du graphite HOPG et elle aussi attribuée à un joint de grain [153].

la structure, le réseau hexagonal centré de chacun des grains de graphite. L'angle entre les deux grains est de 39° . Le long de la frontière, des zones de plus forte densité d'états sont disposées de manière périodique et apparaissent comme des cercles quasi fermés séparés les uns des autres par une distance d'environ $0,7 \text{ nm}$ (entre les flèches). Juste à leur droite se trouve une zone moins perturbée de densité d'états plus faible. Dans cette région, la résolution atomique de la section gauche est quasi retrouvée. A droite de la frontière, une région de densité d'états importante et plus perturbée est présente mais ne forme pas de cercles.

Une structure quasi similaire a déjà été observée par Heckl et al. [153]. Ils l'attribuent à la jonction entre deux grains de graphite. Comme on l'observe sur leur image, représentée à la Figure 6.22, une hélice est aussi présente, de même que des protubérances arrangées de manière périodique. La résolution atomique obtenue de chaque côté de la frontière permet de mesurer un angle de 36° entre les deux réseaux. Heckl et al. ont attribué les structures périodiques à la présence de défauts, pentagones et

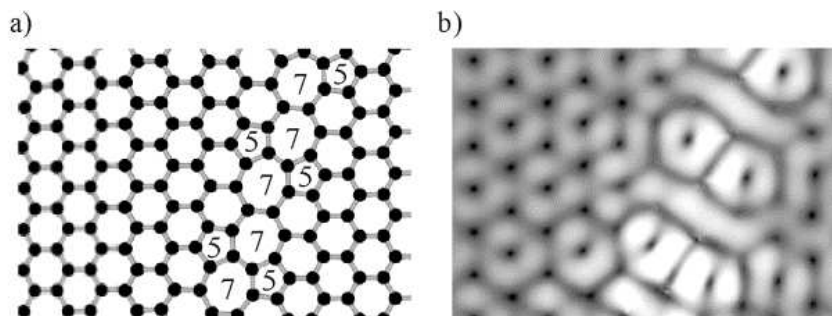


FIG. 6.23. a) Modèle atomique optimisé d'une feuille de graphène contenant une ligne de défauts de Stone-Wales orientée de 14° dans le réseau hexagonal. b) Simulation d'une image STM à courant constant de cette structure.

heptagones notamment, sans toutefois pouvoir les distinguer ou connaître précisément leur emplacement [153].

Récemment, des études théoriques et expérimentales sur les cônes de carbone ont montré que le pentagone situé à leur apex était visible et pouvait être résolu par STM [154, 155]. Un autre travail théorique a aussi prouvé que l'interface entre deux grains de graphite pouvait contenir des octogones et même des carrés [156]. De plus, des simulations STM effectuées sur des jonctions entre nanotubes de carbone ont indiqué que la signature STM d'un défaut de type pentagone-heptagone ressemble à un cercle de plus haute densité d'états situé sur le pentagone [157].

Toutes ces études semblent indiquer que les cercles observés dans notre image proviennent de défauts pentagonaux. Pour s'en convaincre, nous avons effectué des simulations théoriques en collaboration avec le Dr Vincent Meunier. Plusieurs modèles ont été imaginés à partir de l'image STM expérimentale 6.21. Seule la ligne contenant les cercles disposés de manière périodiques a été simulée. Chaque modèle consiste en une seule feuille de graphène dans laquelle nous avons réduit au maximum le nombre de liaisons affectées par la frontière. Une fois le modèle construit, la structure est relâchée en minimisant l'interaction des potentiels moléculaires et en interdisant une relaxation suivant z . La propagation des distorsions

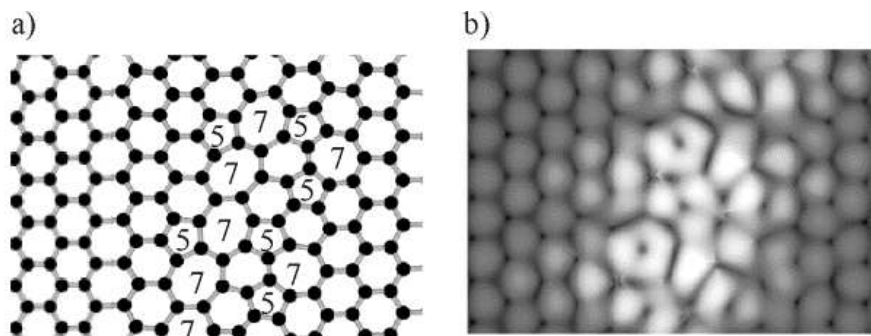


FIG. 6.24. a) Modèle atomique optimisé d'une feuille de graphène contenant une ligne de défauts 5-7 en plus des défauts de Stone-Wales orientés de 14° par rapport à la verticale. b) Simulation d'une image STM à courant constant de cette structure.

dans le réseau a aussi été minimisée autant que possible.

Des images STM théoriques de ces structures ont ensuite été calculées par la méthode des liaisons fortes déjà appliquées aux nanotubes [158]. La pointe est constituée d'un seul atome avec une orbitale s (approximation de Tersoff et Hamman) et une densité d'états de forme gaussienne. Les éléments de la matrice de Bardeen sont alors calculés par la fonction de Green et dépendent de la distance et de l'angle entre la pointe et les lobes des orbitales π de l'échantillon. La position verticale de la pointe est ajustée de manière à maintenir le courant constant, comme dans l'expérience. La tension utilisée est, elle aussi, de 110 mV.

Le premier modèle est composé d'une ligne de défauts de Stone-Wales. Un défaut de Stone-Wales consiste en la transformation de 4 hexagones en deux pentagones et deux heptagones. Ce défaut apparaît lorsqu'une liaison C-C est tournée de 90° dans le réseau hexagonal environnant. Le défaut de Stone-Wales n'affecte pas le réseau qui l'entoure. Les transformations de Stone-Wales apparaissent pour beaucoup de raisons. Elles peuvent être induites mécaniquement, par exemple pendant le clivage [159, 160], localisées à la frontière entre deux grains de graphite ou créées par bombardement ionique [161].

La Figure 6.23 représente la structure optimisée de ce modèle ainsi que l'image STM simulée. On observe clairement le réseau graphitique ainsi qu'une ligne penchée, composée d'une série de cercles plus clairs ordonnés dos à dos. Les paires de cercles sont disposées perpendiculairement à l'axe de la super-structure et séparées par des lignes de plus haute densité d'états. La comparaison entre cette simulation et l'image expérimentale indique qu'on se trouve vraisemblablement en présence de pentagones sur la surface, identifiés par des cercles expérimentalement. Les lignes plus claires de la figure 6.23 ressemblent fort aux lignes présentes à droite de la super-structure dans l'image expérimentale. Cependant, ce modèle ne rend pas compte de la zone sombre centrale.

De manière à mieux simuler l'expérience, un autre modèle a été construit. On a essayé de tenir compte de la zone moins perturbée située juste à droite de la ligne de cercles dans l'image expérimentale. Pour cela, les pentagones situés à droite des heptagones ont été écartés de leurs positions initiales grâce à l'insertion d'une ligne d'hexagones. D'autres paires pentagones-heptagones ont aussi été ajoutées. Ce modèle, présenté à la Figure 6.24, reproduit mieux l'expérience. Les protubérances circulaires simulées ressemblent beaucoup plus à celles observées et sont placées avec la même périodicité. La partie gauche de l'image est aussi mieux reproduite que la droite, comme dans l'expérience.

Aucun des modèles précédents n'a considéré des différentes orientations entre les deux grains graphitiques adjacents. Le troisième et dernier modèle prend en compte un angle de 39° entre les réseaux situés de part et d'autre du joint de grain. Il est représenté à la Figure 6.25 et consiste en une chaîne linéaire de pentagones et d'heptagones mis bouts à bouts. Les angles respectifs des deux réseaux ainsi que de l'axe de la frontière sont en accord avec l'image expérimentale. Une fois la structure relâchée, on remarque (voir Figure 6.25) que les pentagones ne sont pas affectés alors que les heptagones sont légèrement modifiés, tout comme les deux hexagones séparant chaque paire pentagone-heptagone.

La simulation STM de cette structure est montrée à la Figure 6.25b. Elle est à comparer avec la ligne de cercles de plus haute densité d'états

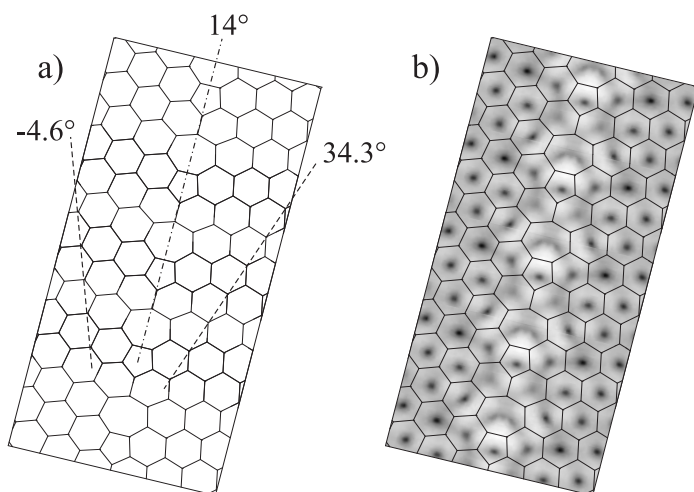


FIG. 6.25. a) Modèle atomique relâché de la jonction entre deux grains graphitiques. La frontière est formée d'une chaîne linéaire de pentagones et heptagones mis bouts à bouts et séparés par une rangée d'hexagones. b) Image STM simulée superposée au modèle atomique.

dans l'image expérimentale. On observe bien que, des deux côtés de la frontière, l'orientation des grains est correctement reproduite, comme le prouve le réseau hexagonal centré des points noirs. La frontière apparaît comme une succession régulière de points noirs centrés sur les pentagones et entourés par une zone nettement plus claire étirée dans la direction de la frontière. Ces structures indiquent une plus haute densité d'états, comme prévu au-dessus des pentagones formant la jonction. Notons aussi que ces zones claires ont approximativement la forme de pentagones orientés de manière opposée aux pentagones du réseau.

La séparation entre les points noirs du centre des pentagones est évaluée à 0,67 nm, ce qui est en accord avec la distance observées expérimentalement. La comparaison entre l'image simulée et l'expérience est montrée à la Figure 6.26, où les deux images sont superposées. Bien que la forme des protubérances ne soit pas exactement reproduite par la simulation, cette dernière confirme l'existence de pentagones à la jonction entre les deux grains graphitiques.

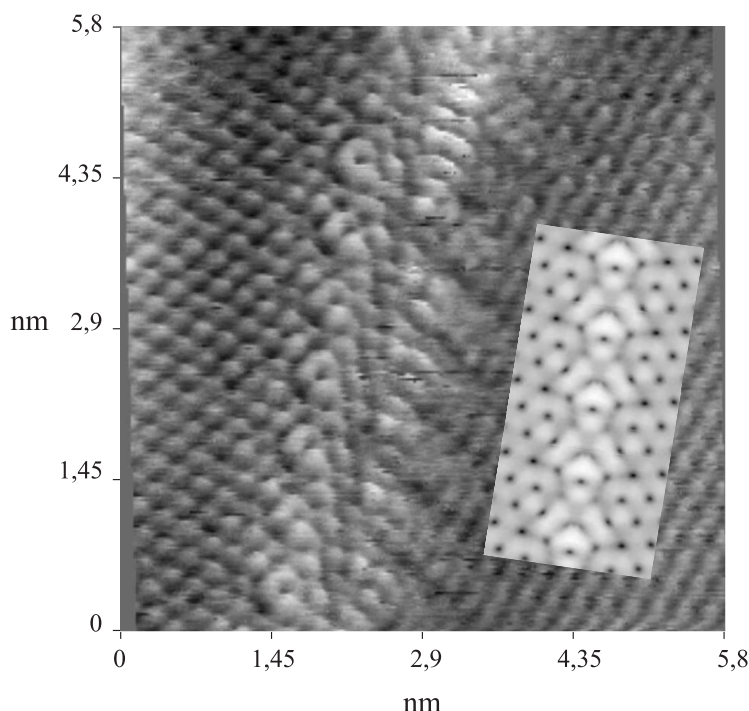


FIG. 6.26. Comparaison entre l'image STM expérimentale du joint de grain et celle simulée. L'image expérimentale est corrigée pour tenir compte de la dérive thermique.

Tous ces modèles expliquent uniquement la ligne de cercles définissant la jonction. L'image 6.21 est en effet beaucoup trop perturbée pour pouvoir modéliser la partie droite de la jonction. Cette dernière est un peu moins bruyante sur l'image 6.27, obtenue après environ 15 minutes de balayage. Elle semble montrer, en plus de la même structure à la jonction entre les grains, une double série de pentagones situés à sa droite. Il est donc très probable que la série de lignes et de perturbations de plus haute densité d'états observée à droite de la jonction à la Figure 6.25 provienne de cette série de pentagones mesurés avec une pointe légèrement modifiée. Des études théoriques plus poussées seraient nécessaires pour attribuer précisément chaque particularité de l'image STM à une certaine

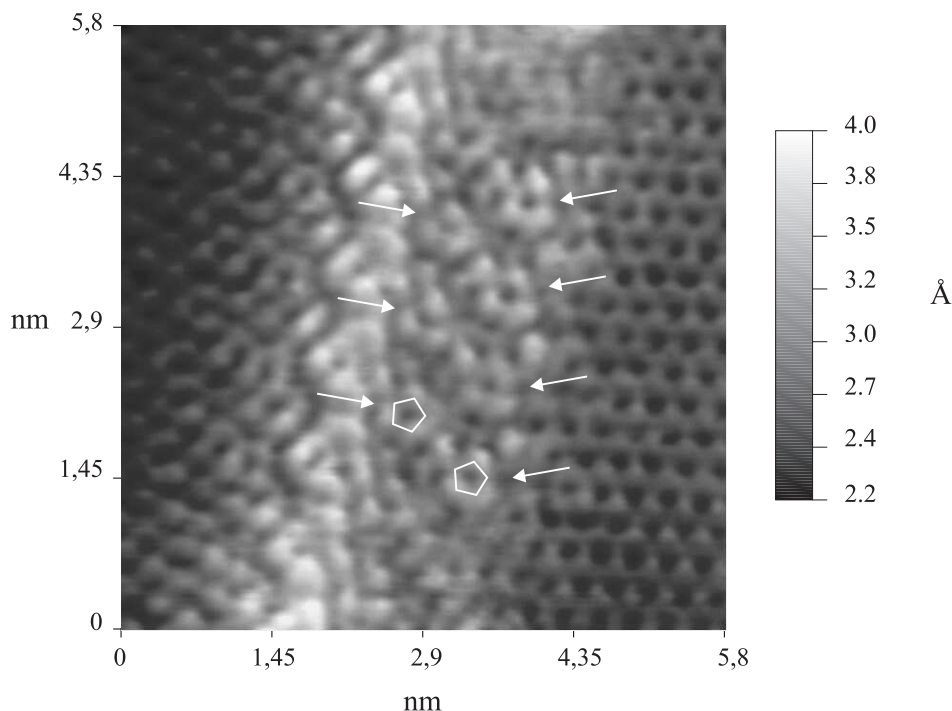


FIG. 6.27. Image expérimentale du joint de grain obtenue quelques minutes après la précédente. On observe sur la droite de l'image une double série de protubérances, associées vraisemblablement à la présence de pentagones. Image de 5,8 nm de côté, mesurée à 1 nA, 110 mV et 3,6 Hz.

structure.

En résumé, plusieurs modèles ont été créés et comparés à notre expérience. Le premier modèle montre que la signature STM des pentagones est un cercle de plus haute densité d'états. Il indique la probable présence de pentagones le long de la ligne formant la jonction entre les grains graphitiques dans notre image. Le deuxième modèle essaie de tenir compte de l'espace non perturbé situé juste à droite des cercles de plus haute densité d'états. Il reproduit mieux les cercles de haute DOS ainsi que leur entourage. Enfin, le dernier modèle est le seul qui tient compte d'une jonction

entre deux grains différents. Nettement meilleur que les deux premiers, il est très similaire à l'image expérimentale. Les cercles sont bien représentés et ont la même périodicité. De plus, les deux réseaux graphitiques à droite et à gauche de la jonction sont correctement reproduits. Un nouveau modèle serait nécessaire afin de rendre compte des probables pentagones situés à droite de la jonction et observés uniquement après quelques minutes de balayage. Ces travaux ont récemment été publiés [162].

Chapitre 7

Les nanotubes de carbone hélicoïdaux

7.1 Préparation des échantillons

Nous avons utilisé un substrat d'oxyde de silicium. Ce choix a été dicté parce que le silicium est couramment utilisé en AFM et qu'il est assez facile d'y graver une structure grâce à la technique de lithographie électronique qui sera expliquée plus loin.

7.1.1 Le substrat de silicium

Le substrat de SiO_2/Si est acheté chez Imec. La couche d'oxyde thermique de surface est d'environ 400 nm d'épaisseur. Afin de constituer un repère donnant les coordonnées absolues du nanotube analysé et permettant par là de le retrouver en AFM et en SEM, on grave sur le substrat un réseau de croix par lithographie électronique.

Pour former des croix métalliques sur le substrat, une double couche électrosensible est déposée sur l'oxyde de silicium. Elle est composée d'une couche de base de poly(methyl methacrylate-methacrylic acid) (PMMA/MMA) de 150 nm d'épaisseur recouverte d'une couche moins sensible, de 170 nm de PMMA (polymethyl methacrylate) obtenue à partir d'une solution à 950 kMol (voir Figure 7.1a). Les croix sont ensuite dessinées dans

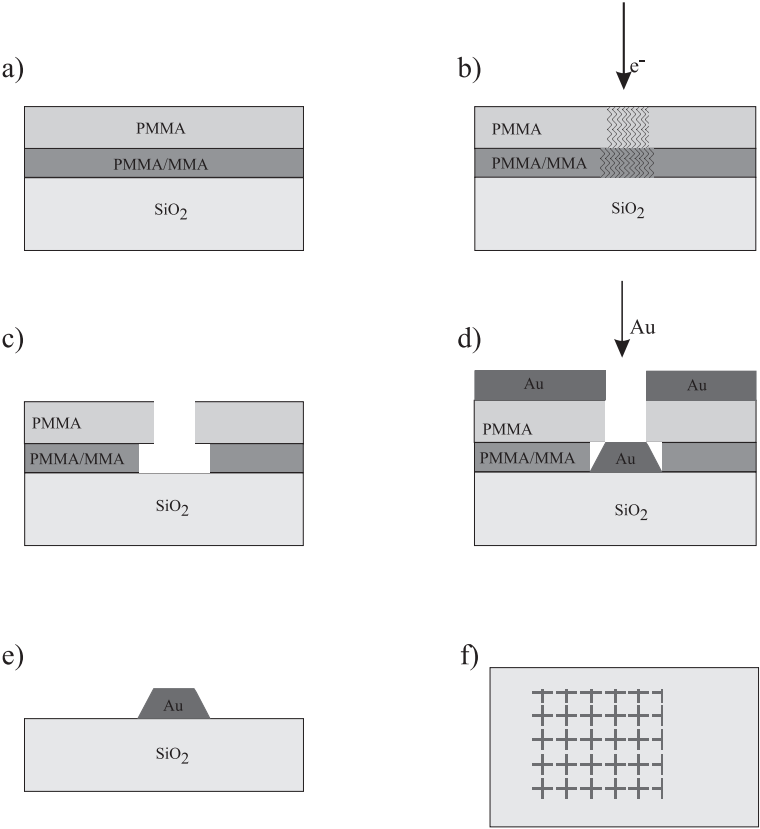


FIG. 7.1. Processus de fabrication d'un réseau de croix par lithographie électronique.

un SEM (JEOL JSM-6400) dont le faisceau électronique frappe la surface du substrat aux positions souhaitées. Elles sont exposées à un courant de 20 à 300 pA et une tension de 40 kV, qui casse les chaînes des polymères des deux couches électrosensibles (Figure 7.1b).

Après illumination de l'échantillon, le substrat est plongé pendant 105 s dans une solution constituée d'une quantité égale de MIKB et de 1-propanol (ce processus s'appelle le développement). Cette solution dissout les chaînes raccourcies du polymère et crée ainsi un trou aux endroits exposés au faisceau électronique. Ailleurs, la double couche subsiste, les longues chaînes se dissolvant beaucoup plus lentement. Comme le PMMA/MMA est plus sensible au faisceau électronique du SEM et se dissout plus vite que le PMMA, les trous formés sont plus larges à leur base Figure 7.1c. Ensuite, un rinçage dans du propanol-1 arrête l'action de la solution et l'échantillon est chauffé de manière à supprimer les restes de solvant qui pourraient encore se trouver sur sa surface.

L'échantillon est alors inséré dans un évaporateur thermique afin de le recouvrir d'or. L'épaisseur d'or évaporée est d'environ 150 nm (Figure 7.1d). Après cela, l'échantillon est placé dans de l'acétone bouillant de manière à dissoudre le PMMA/MMA et, par la même occasion, retirer l'or et le PMMA se trouvant dessus (Figure 7.1e). Finalement, il ne reste que le métal qui adhère à l'oxyde de silicium, c'est-à-dire des structures d'or en forme de croix. Elles sont disposées en carrés de dix croix de côté, chacune d'environ 10 μm par 10 μm et séparées de près de 100 μm (Figure 7.1f).

7.1.2 Les nanotubes de carbone

La production des nanotubes de carbone hélicoïdaux est encore sujette à discussions. Plusieurs mécanismes de formation ont été proposés. Certains envisagent leur création pendant la croissance des tubes, d'autres au cours de la sonication.

R. Martel et al. ont analysé des nanotubes monoparois qu'ils avaient préalablement coupés par une ultrasonication en milieu acide [163]. Ils ont ainsi observé un nombre impressionnant de tores et hélices formés de cordes de nanotubes. Ils en concluent que les nanotubes étaient initiale-

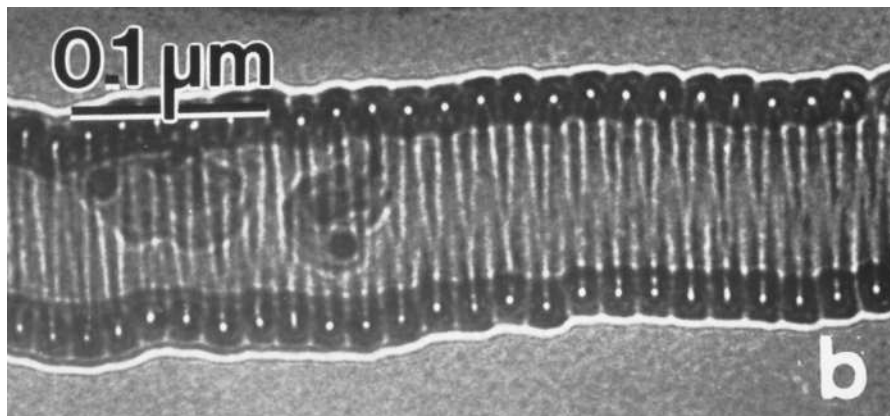


FIG. 7.2. Image HRTEM d'un nanotube hélicoïdal multiparoi formé par décomposition catalytique d'hydrocarbures [164].

ment droits et se sont courbés pendant le processus d'ultrasonication. La courbure induit une tension dans les tubes mais l'interaction de Van der Waals entre les spires tend à les stabiliser. Les hélices ayant un rayon suffisamment grand conservent donc cette forme. Le rayon critique en-dessous duquel les nanotubes multiparois retournent à leur forme droite a été évalué expérimentalement par R. Martel et al [163] à $0,5 \mu\text{m}$.

Cependant, d'autres équipes ont montré que des nanotubes hélicoïdaux se formaient aussi en cours de croissance. Ceux-ci sont toujours des multifeuillets et obtenus exclusivement par la méthode de décomposition catalytique d'hydrocarbures. S. Amelinckx et al. [165] furent les premiers à proposer un mécanisme de création. Ayant observé dans de nombreux cas la présence d'une particule de catalyseur dans les nanotubes hélicoïdaux, ils proposent un processus de croissance depuis la base du tube.

Le nanotube croît en s'écartant de la particule du catalyseur grâce à un apport de carbone dans la région de contact entre la particule et le segment de tube. Ainsi le tube grandit de plus en plus avec parfois l'encapsulation de la particule en fin de croissance. La croissance en hélice résulte d'une activité anisotrope de la particule catalytique et dépend de la face exposée. Si la vitesse de croissance varie le long de la section du

tube, des tubes courbés ou des hélices se forment.

On observe des nanotubes hélicoïdaux de différents pas et diamètres externes dans les produits de la décomposition catalytique d'acétylène. Cependant, le nombre de couches des nanotubes est relativement constant dans un échantillon et dépend des paramètres de production. Quelques nanotubes irréguliers, combinant des portions droites et hélicoïdales, sont également présents. Certains ont même un pas minimal, comme le nanotube montré à la Figure 7.2. Un pas inférieur correspondrait à un tore.

Les nanotubes de carbone analysés ici ont été produits par décomposition catalytique d'acétylène, comme expliqué dans le paragraphe 3.4.1. Après la croissance, le catalyseur est retiré par dissolution dans de l'acide fluorhydrique. Puis, les résidus de carbone amorphe et autres déchets sont éliminés par un traitement au KMNO_4 . Les paramètres de croissance décrits au paragraphe 3.4.1 ont été optimisés pour obtenir le plus de nanotubes hélicoïdaux possible.

Une fois purifiés, les nanotubes sont mis en suspension dans de l'isopropanol puis passés dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes. Quelques gouttes de cette suspension sont déposées sur le substrat désiré (oxyde de silicium ou or) puis séchées.

7.2 Microscopie électronique sur les nanotubes hélicoïdaux étroits

Nous avons analysé par microscopie électronique à balayage (SEM) des nanotubes déposés sur un substrat d'oxyde de silicium. Ces mesures ont été faites à l'aide d'un microscope Philips XL-30FEG. Une faible tension d'accélération des électrons (5 kV) a été choisie afin d'éviter d'endommager les nanotubes. Un grossissement de 10 000 à 100 000 $\times$ a été obtenu. La résolution du SEM permet de voir les nanotubes multiparois sur le substrat et donne des détails sur leur structure. Les nanotubes hélicoïdaux ont été recherchés près des croix en or et leurs positions identifiées, afin de permettre une analyse ultérieure par AFM.

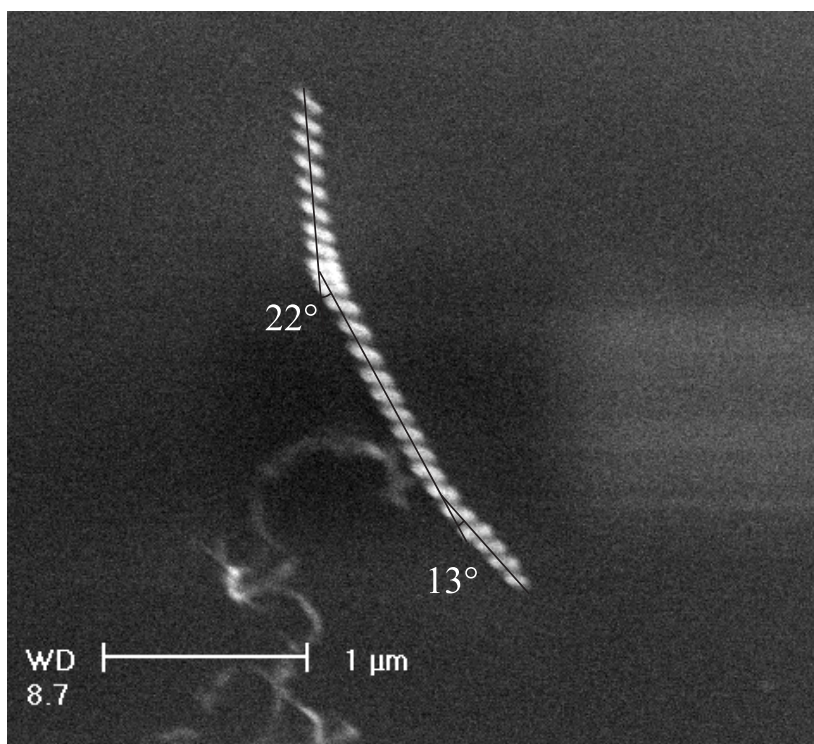


FIG. 7.3. Image SEM d'un nanotube hélicoïdal de plus de 3 μm de long et de diamètre plus petit que 200 nm. Il est composé de deux parties d'orientations différentes reliées par trois boucles collées les unes aux autres. La tension d'accélération est de 5 kV et le grossissement de 20 000 $\times$.

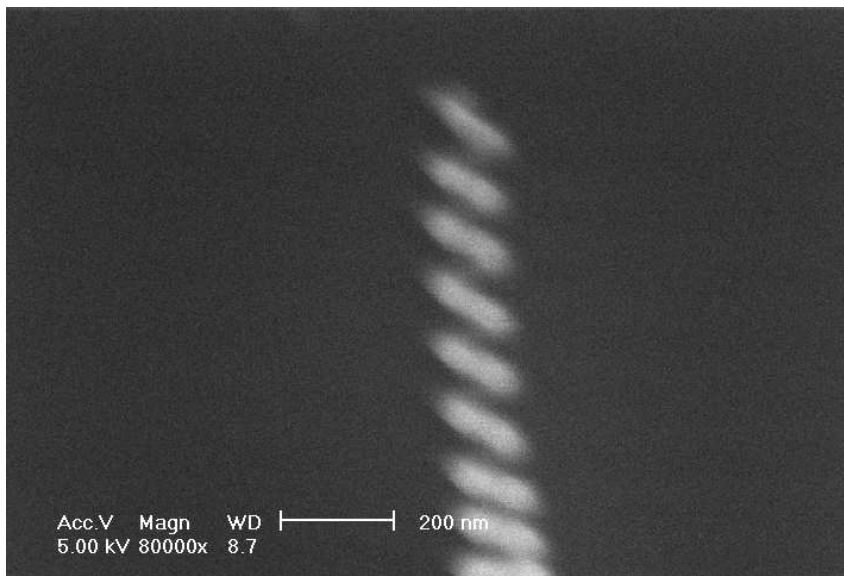


FIG. 7.4. Image SEM de la partie supérieure du nanotube hélicoïdal montré à la figure précédente. Le pas est constant sur cette portion.

La Figure 7.3 représente une image SEM d'un nanotube hélicoïdal. Il est disposé à la droite de résidus de nanotubes et mesure environ $3\text{ }\mu\text{m}$ de long. On ne voit que la partie supérieure des boucles le formant. Le pas n'est pas constant le long du nanotube et plus particulièrement dans sa région centrale où on distingue plusieurs boucles très proches les unes des autres.

Ce nanotube hélicoïdal est composé de deux parties principales faisant un angle de 22° entre elles. Chacune a un pas et une orientation différente. Celle du haut est composée de 8 boucles tandis que celle du bas en comprend 15. Ces deux régions sont reliées par trois boucles collées les unes aux autres

L'hélice a pris plusieurs orientations différentes, probablement au cours du dépôt. Les trois boucles plus rapprochées se sont vraisemblablement comprimées pour s'adapter à la déformation provenant de l'angle de 22°

formé entre les parties supérieure et inférieure de l’hélice. Ainsi, ce nanotube hélicoïdal se comporte comme un simple ressort.

Dans la partie inférieure de l’hélice, on distingue deux régions faisant un angle de 13° et ayant des pas différents. La section centrale est composée de neuf boucles tandis que la région inférieure comprend 6 boucles et a un pas un peu plus petit.

La Figure 7.4 est un agrandissement de la partie supérieure du nanotube hélicoïdal montré à la figure précédente. On constate que le nanotube est hélicoïdal jusqu’à son extrémité. De plus, sur cet agrandissement, on distingue les arcs de chaque boucle attachés au substrat. Le pas de cette section de l’hélice est de 113 nm, son diamètre extérieur vaut 153 nm, et le diamètre extérieur du nanotube évalué à 46 nm (voir Table 7.1).

	Dimension (nm)
Diamètre externe de l’hélice	153
Diamètre externe du nanotube	46
Pas de l’hélice	113

TAB. 7.1. Dimensions du nanotube hélicoïdal mesurées par SEM

La technique SEM ne donne qu’une image à deux dimensions des objets. On ne peut donc tirer aucune conclusion quantitative des niveaux de gris de la Figure 7.4 par exemple. Il n’est pas non plus possible de mesurer le diamètre interne du nanotube par cette technique. Cependant, il varie peu pour des nanotubes provenant d’un même échantillon. On prend donc comme diamètre interne approximatif celui mesuré par microscopie électronique à transmission (TEM) sur des nanotubes du même échantillon. Celui-ci varie de 6 à 9 nm, ce qui correspondrait à plus de 50 couches dans notre nanotube hélicoïdal.

Afin de déterminer la structure tridimensionnelle de cette hélice et de comprendre les forces agissant entre elle et le substrat, nous allons analyser le même tube en microscopie à force atomique.

7.3 Microscopie à Force Atomique (AFM) sur un nanotube hélicoïdal de petit pas

Grâce au réseau de croix dessiné par lithographie électronique, on peut retrouver un même nanotube par AFM et par SEM. L'AFM utilisé est un Autoprobe CP (Park Scientific Instruments) fonctionnant en mode non-contact. Le mode non contact minimise les forces latérales et évite d'endommager et de déplacer les nanotubes.

La pointe est en silicium et son rayon à l'apex est de 10 nm. Le levier a une constante de raideur de 3,2 N/m, ce qui correspond à une rigidité B (voir annexe B). La pointe oscille entre 2 et 5 nm de la surface à une fréquence de résonance de 90 kHz.

La Figure 7.5 représente un nanotube hélicoïdal observé par AFM. La double structure hélicoïdale est due à une double pointe. En effet, si la pointe en silicium se termine par deux micropointes, on mesure deux fois les structures se trouvant sur le substrat. Remarquons que seul le nanotube a été dédoublé, les résidus à ses côtés étant trop petits pour être détectés par la pointe la plus haute.

Ce nanotube hélicoïdal est bien le même que celui observé par SEM. Pour s'en convaincre, on peut comparer les résidus de nanotubes à sa gauche mais aussi étudier sa structure. La plupart de ses caractéristiques sont identiques à celles vues par SEM : il est composé de deux parties caractérisées par une orientation et un pas différent. Ces deux parties se rejoignent par trois boucles comprimées. Dans la partie inférieure composée de 15 boucles, on distingue deux régions faisant un angle de 12° et ayant des pas différents. Dans la région centrale, il semble que les boucles de l'hélice soient plus allongées, donnant lieu à un plus grand pas et une orientation différente des boucles par rapport à l'axe de l'hélice. Dans la région inférieure, le pas est un peu plus petit et très similaire à la partie supérieure.

Deux explications sont possibles pour rendre compte à la fois de la

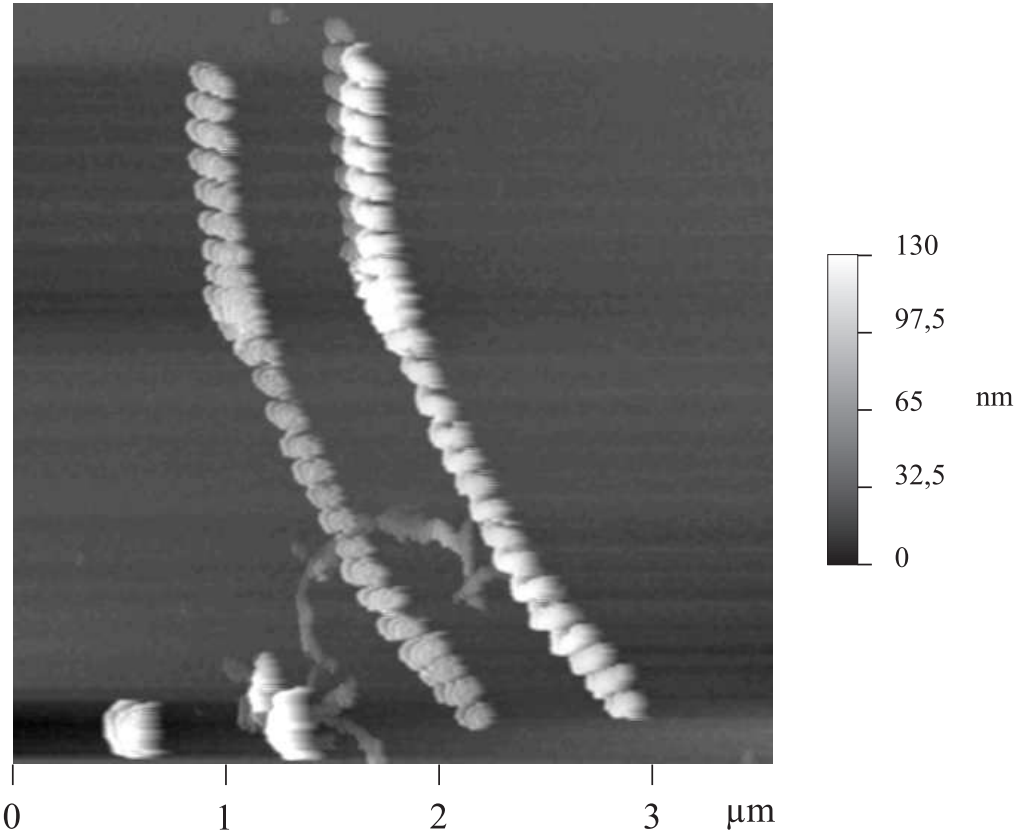


FIG. 7.5. Image AFM du nanotube hélicoïdal observé en SEM. On remarque une structure fantôme du nanotube provenant d’une double pointe.

différence de pas ainsi que de l'angle entre les parties de ce nanotube hélicoïdal. La première est intrinsèque au nanotube : la disposition des défauts de type pentagones et heptagones n'est pas périodique mais varie faiblement d'un endroit à l'autre du tube. Cela peut expliquer à la fois une variation de pas, mais aussi un angle différent (il suffit pour cela que plusieurs pentagones et heptagones soient regroupés à un endroit du tube). L'autre possibilité est que le nanotube soit initialement une hélice parfaite mais qu'il se soit déposé sur le substrat de SiO_2 en formant un angle entre ses sections supérieures et inférieures. Les trois spires plus rapprochées s'adaptent alors à cette déformation. Une des deux hypothèses pourrait être éliminée par une résolution atomique sur les défauts du nanotube. On pourrait ainsi observer leur périodicité.

La Figure 7.6 est un agrandissement de la partie supérieure du nanotube présenté à la figure précédente. On y remarque une zone ombrée à la gauche de chaque spire de l'hélice. Elle provient d'une autre micro-pointe située beaucoup plus près de la pointe principale, qui donne alors une troisième image du tube. Cet artéfact est totalement reproductible.

Sur la Figure 7.6, le pas est constant et peut être mesuré à l'aide d'un profil longitudinal le long de la ligne A. Ce profil est représenté à la Figure 7.7. On en déduit une valeur moyenne du pas de 125 nm sur base des trois boucles dont les extrémités sont numérotées de 0 à 3. Cette valeur est en bon accord avec celle de 132 nm déterminée par transformée de Fourier de l'image AFM.

Le diamètre extérieur du nanotube formant l'hélice, indiqué par les deux flèches du profil de la Figure 7.7, vaut 80 nm. Cette valeur est presque le double de celle obtenue par l'analyse SEM (46 nm) parce que le pas de l'hélice est tellement petit que la pointe AFM ne peut pas pénétrer entre deux spires.

La Figure 7.8 présente une section de l'hélice prise perpendiculairement à son axe. Ce profil nous montre que la hauteur de l'hélice est de 85.8 nm tandis que sa largeur est de 167.1 nm. Cette valeur de la largeur est en assez bon accord avec les résultats obtenus par SEM (153 nm), compte tenu de la convolution géométrique avec la pointe. Par contre, la

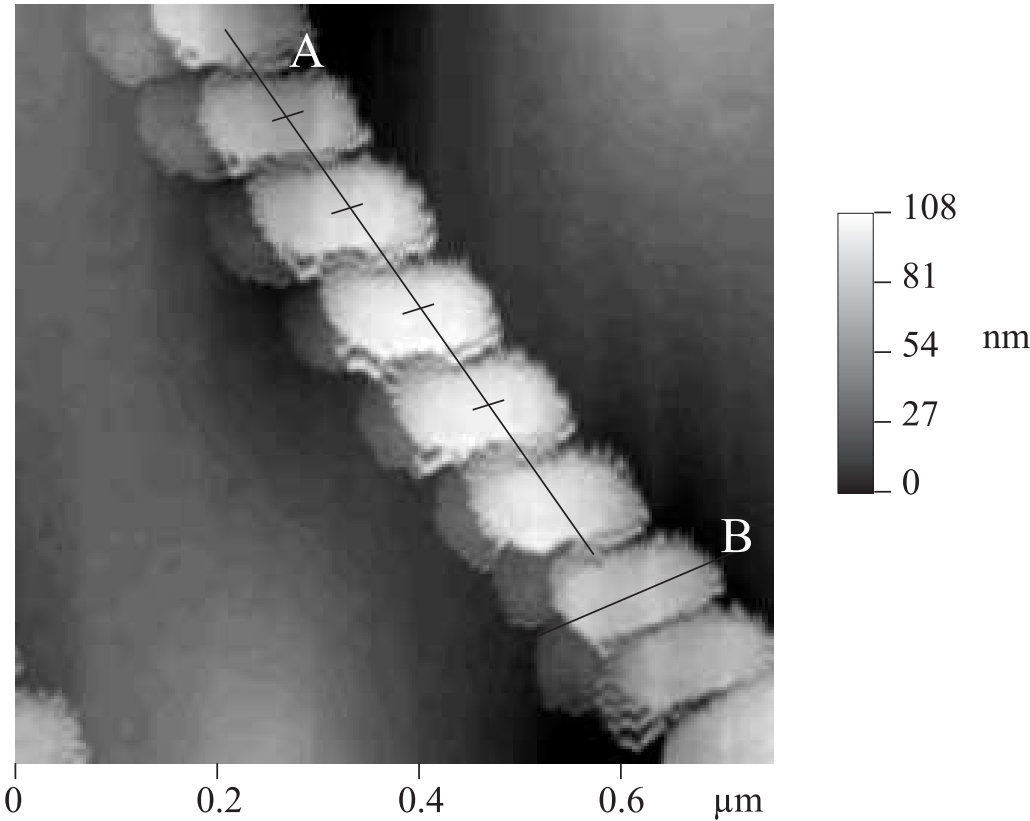


FIG. 7.6. Image AFM de la partie supérieure du nanotube hélicoïdal. A et B représentent les lignes le long desquelles les profils ont été mesurés.

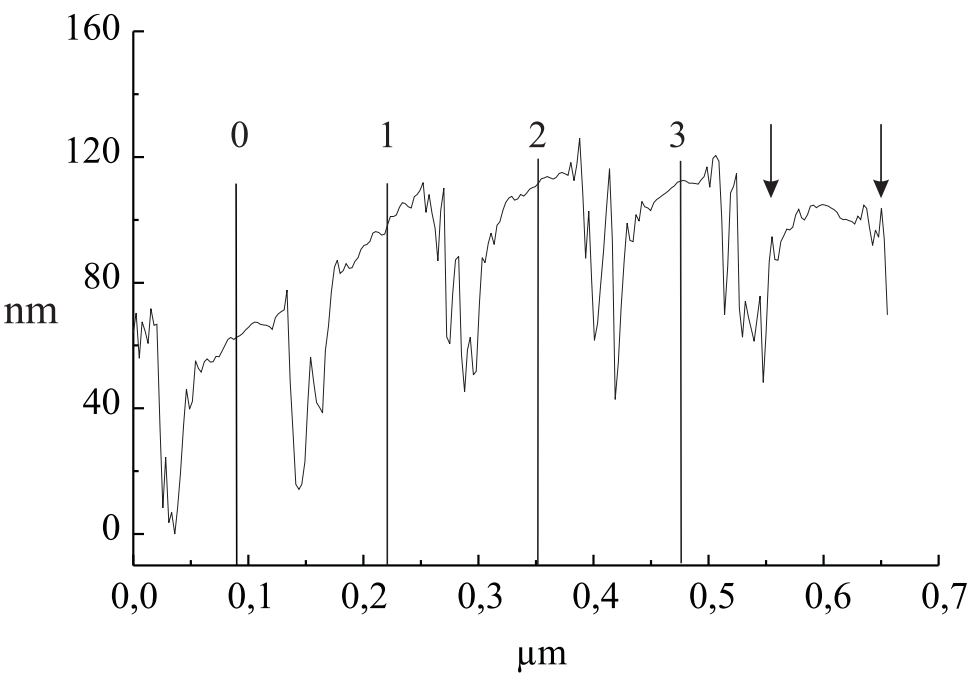


FIG. 7.7. Profil pris parallèlement à l’axe de l’hélice le long de la ligne A de la Figure 7.6.

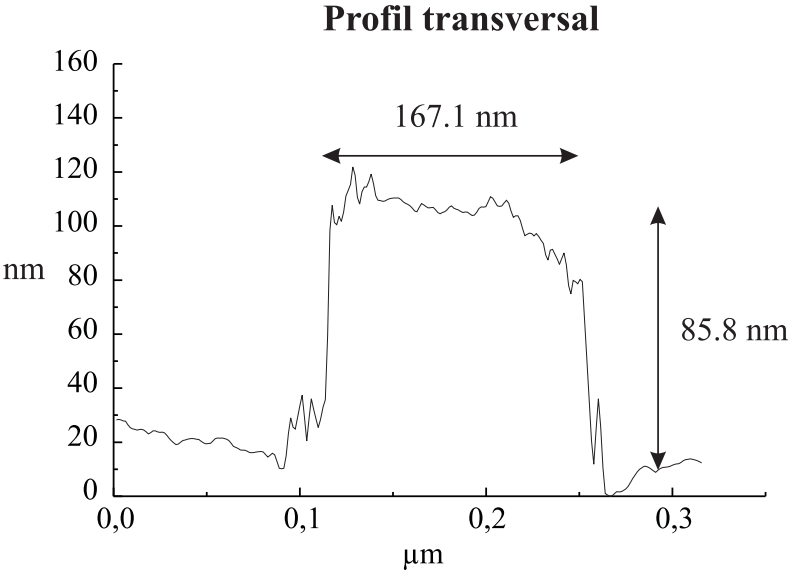


FIG. 7.8. Profil pris le long de la ligne B de la Figure 7.6, perpendiculairement à l'axe de l'hélice. On observe que la hauteur de l'hélice est bien plus petite que sa largeur.

hauteur de l’hélice est nettement inférieure à ce qu’elle devrait être si l’on considère le cas d’une hélice uniforme de section circulaire. En effet, le diamètre est alors constant et on devrait donc obtenir une hauteur égale à la largeur de l’hélice.

Avant de revenir sur cette question, voici un tableau résumant les mesures de ce nanotube hélicoïdal par SEM et AFM :

	SEM Dimension (nm)	AFM Dimension (nm)
Diamètre externe de l’hélice	153	167
Hauteur de l’hélice	Non déterminée	85.8
Diamètre externe du nanotube	46	80
Pas de l’hélice	113	125

TAB. 7.2. Résumé des dimensions du nanotube hélicoïdal mesurées par SEM et par AFM. Les dimensions mesurées en AFM sont plus importantes qu’en réalité à cause de la convolution avec la pointe.

Le diamètre de cette hélice est connu avec “certitude” par les images SEM. IL y a donc plusieurs possibilités : La première est que l’hélice soit intrinsèquement de section ellipsoïdale. Elle se serait formée ainsi en cours de croissance. Or, aucune image par microscopie électronique à transmission (TEM) n’a encore montré l’existence de nanotubes hélicoïdaux de section ellipsoïdale. On peut donc admettre que c’est la mesure de la hauteur qui pose le problème. Pour comprendre pourquoi on n’obtient pas les mêmes valeurs, plusieurs solutions sont envisagées. Certaines considèrent une déformation de l’hélice sur le substrat et d’autres des artéfacts inhérents à la mesure AFM.

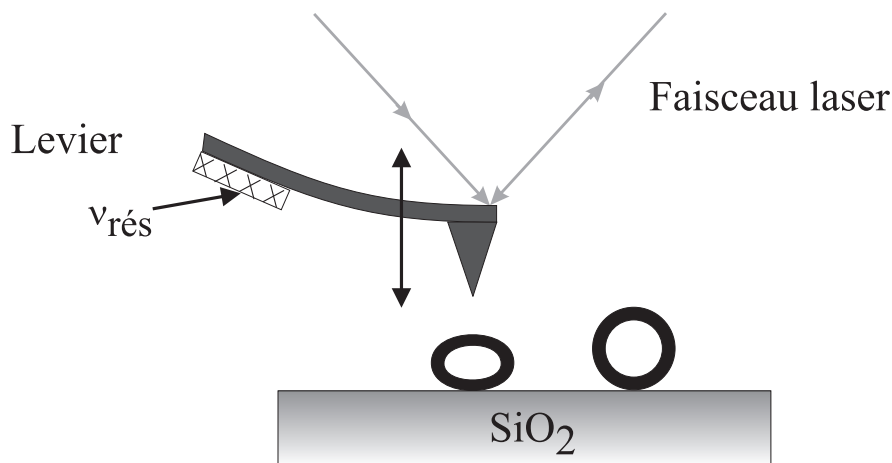


FIG. 7.9. Schéma de l'interaction de la pointe avec le nanotube hélicoïdal et de sa possible déformation.

7.3.1 Déformation due à la pointe

Le premier cas envisagé est celui de l'interaction avec la pointe. En effet, on pourrait imaginer que la pointe vienne frapper le haut de l'hélice avec une force suffisante pour la déformer. Ce cas est représenté à la Figure 7.9.

Remarquons d'emblée que nous sommes en mode non contact. Normalement, on ne touche donc pas le nanotube et la force appliquée par la pointe est très faible : de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} nN. La déformation en résultant est négligeable. Ce n'est donc pas l'action de la pointe sur l'hélice qui a pu la provoquer.

7.3.2 Transfert d'énergie entre la pointe et l'échantillon

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la possibilité d'un échange d'énergie entre la pointe et le nanotube. En effet, en mode non contact, l'image est à énergie constante. S'il y a un transfert d'énergie de la pointe vers le nanotube, l'amplitude de vibration de la pointe diminue et la boucle de contre réaction ajuste sa hauteur de manière à conserver une image à

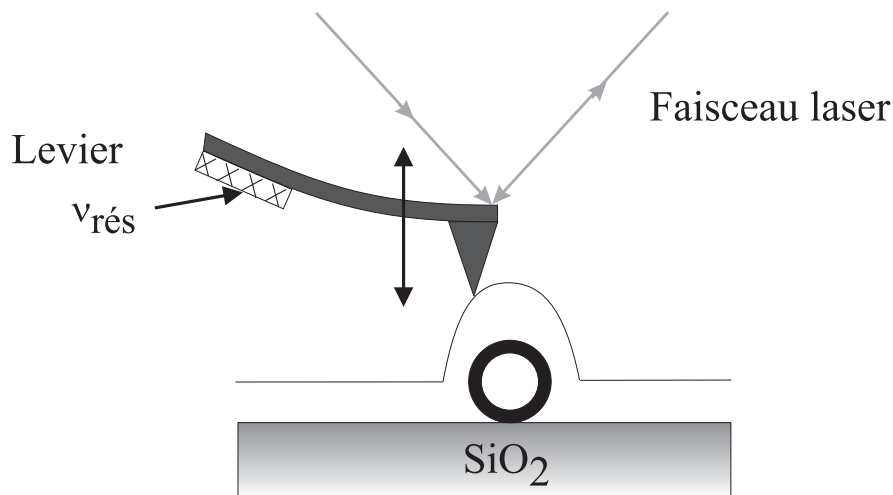


FIG. 7.10. Schéma d'une ligne de balayage du nanotube hélicoïdal dans le cas d'un transfert d'énergie entre la pointe et le nanotube.

amplitude constante. C'est ce que nous avons représenté à la Figure 7.10. Cela produit une ellipse dont la hauteur est plus importante que la largeur.

Dans ce cas, on considère le levier comme un ressort de constante de raideur de 3.2 N/m, en série avec l'hélice, elle aussi modélisée comme un ressort de constante de raideur de 3000 N/m [166]. La déformation apparente de l'hélice causée par un échange d'énergie dépend en première approximation du rapport des constantes de raideur. Elle sera donc de l'ordre de 0.1%. On ne peut donc pas non plus expliquer, par cet effet, la faible hauteur apparente de l'hélice.

7.3.3 Amortissement aérodynamique

La pointe AFM est soutenue par un levier beaucoup plus large qu'elle. On peut donc penser qu'il y aurait un amortissement dû au flux d'air différent selon que le levier se trouve très proche de la surface ou plus loin, c'est-à-dire au-dessus de l'hélice (Figure 7.11).

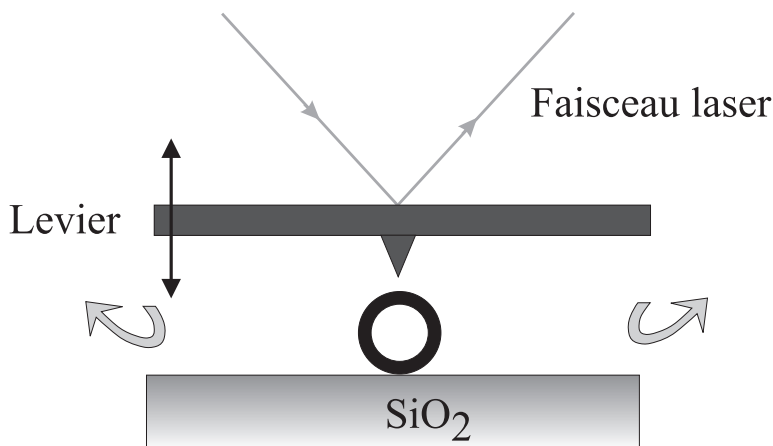


FIG. 7.11. Schéma de l'amortissement hydrodynamique dans le cas d'un levier de grande taille par rapport à la pointe.

Un amortissement plus faible au-dessus de l'hélice aurait pour conséquence une augmentation de l'amplitude de vibration du levier et donc son rapprochement vers la surface à cause de la boucle de contre-réaction. Cet amortissement dépend du rapport entre la hauteur de l'hélice et la distance entre le levier et le substrat. Dans notre cas, la pointe est beaucoup trop longue (plus de $5\ \mu\text{m}$) et donc, on ne peut pas envisager l'amortissement hydrodynamique comme explication possible à une diminution de hauteur de $50\ \text{nm}$.

7.3.4 Interaction de Van der Waals avec le substrat

La possibilité suivante est que l'interaction de Van der Waals entre le nanotube et le substrat soit assez forte. Elle pourrait donc être susceptible de provoquer un écrasement de l'hélice de manière à augmenter la surface de contact avec le substrat et ainsi minimiser son énergie. Cette hypothèse est représentée à la Figure 7.12.

Pour que l'hélice se déforme, il faut que l'énergie d'adhésion soit plus grande que l'énergie de déformation de l'hélice. Des analyses de la déformation des nanotubes de carbone à cause de l'interaction de Van der

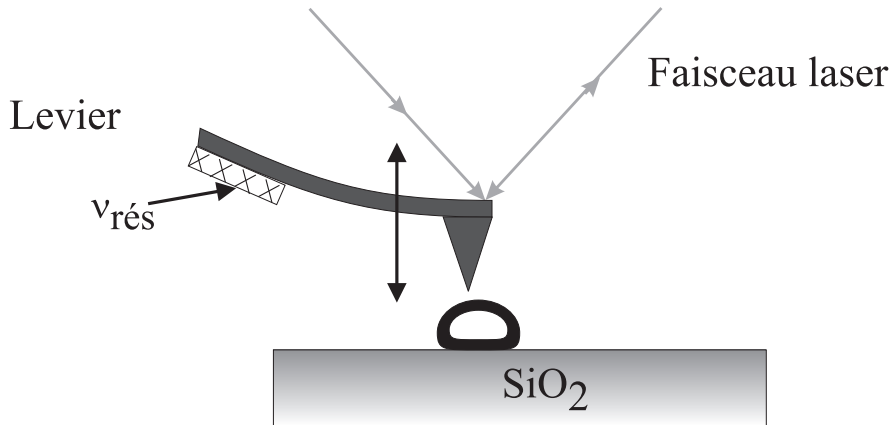


FIG. 7.12. Schéma de la déformation possible due à l'interaction de Van der Waals entre un nanotube hélicoïdal et le substrat d'oxyde de silicium.

Waals avec le substrat ont déjà été menées. T. Hertel et al. ont analysé cette interaction de manière théorique et expérimentale [167]. Pour cela, ils ont observé la déformation d'un tube croisant un autre sur la surface et, ce, pour plusieurs diamètres de tubes et un nombre de parois varié. Ils ont ainsi remarqué que lorsqu'on augmente le nombre de couches d'un nanotube, sa rigidité croît et rend les déformations élastiques plus coûteuses. Un nanotube multiparois se déforme donc beaucoup plus difficilement. Ils ont évalué à 35 nN la force avec laquelle un nanotube multifeuillet de 10 nm de diamètre était pressé contre le substrat. Dans notre cas, le nanotube contient environ quatre fois plus de feuillets, le rendant beaucoup plus rigide.

Pour calculer la force de Van der Waals entre un cylindre et une surface plane, on part de la formule valable pour deux cylindres [168] et on fait tendre le rayon d'un des deux cylindres ainsi que leur longueur vers l'infini. On obtient ainsi la force par unité de longueur entre un cylindre et une surface :

$$F = \frac{3}{2} \frac{A_{cs} \sqrt{R}}{12 \sqrt{2} z^{5/2}} \quad (7.1)$$

où R est le rayon du cylindre, z la distance entre sa surface et le substrat et A_{cs} une moyenne entre les constantes de Hamaker du carbone et du silicium.

On considère un cylindre dont le diamètre est égal à celui de notre hélice et dont la longueur équivaut à son pas. La distance z à la surface correspond approximativement à la rugosité du silicium (environ 0,5 nm). On calcule ensuite la constante A_{cs} à partir des constantes de Hamaker du graphite ($A_c = 267 \cdot 10^{-20}$ J) et du silicium ($A_s = 275 \cdot 10^{-20}$ J).

Dans ce cas, la force de Van der Waals agissant sur le cylindre fictif formé par l'hélice et de la largeur d'une spire vaut 148 nN, ce qui est environ trois fois plus grand ce que Hertel et al. ont calculé [167]. Cette différence s'explique aisément par la taille importante de l'hélice comparée au nanotube pris en considération par Hertel et al.

La force qui devrait être appliquée à notre hélice pour observer une diminution de hauteur x d'environ 50 nm a été obtenue par la formule $F = kx$. En sachant que la constante de raideur k de ces nanotubes a été estimée à environ 3000 N/m [166], cette force est évaluée à 150 μ N. Elle est plus de 1000 fois plus grande que la force de Van der Waals que nous venons de calculer. On en conclut donc que, même si la force de Van der Waals entre le substrat et l'hélice influence la hauteur de cette dernière, ce n'est que de l'ordre du pourcent au maximum. Elle ne peut donc pas être la cause de la déformation du nanotube hélicoïdal.

7.3.5 Capillarité

Ceci signifie que d'autres mécanismes que la force de Van der Waals entre le nanotube et l'oxyde de silicium contribuent à l'adhérence de cette hélice au substrat. Ainsi, il pourrait y avoir une couche de liquide ou même une chimisorption qui seraient beaucoup plus importantes que l'action de la force de Van der Waals. Cette possibilité est appuyée par d'autres analyses AFM de nanotubes hélicoïdaux montrant aussi une différence entre la hauteur et le diamètre de l'hélice, comme nous le verrons plus loin.

La force de capillarité entre un liquide et une surface est évaluée grâce à la formule [171] :

$$F = L \gamma \cos \phi \quad (7.2)$$

où L est la longueur de la section en contact avec le liquide, γ la tension superficielle de ce dernier et ϕ l'angle de contact. Puisqu'on considère le cas d'une couche liquide sur toute la surface de l'échantillon, $\cos \phi \simeq 1$. Pour de l'eau à température ambiante, γ vaut 0,0728 N/m. Les autres liquides à température ambiante possèdent une tension superficielle jusqu'à cinq fois plus élevée que celle de l'eau [172]. La force de capillarité est donc approximée à

$$F = L\gamma \quad (7.3)$$

Dans le cas d'une spire du nanotube hélicoïdal étudié ici, si l'on considère le cas extrême où la moitié de la spire est immergée dans le liquide, L équivaut à $\pi R = 120$ nm et la force de capillarité est donc d'environ 18 nN. Lorsqu'on tient compte de la tension superficielle des différents liquides à température ambiante, la force capillaire maximale exercée est d'environ 100 nN.

Cette force montre que la force de déformation nécessaire dans notre cas (150 μ N) est au moins de trois ordres de grandeur supérieure à la force capillaire induite par n'importe quel liquide. Une autre raison est donc responsable des tensions mécaniques à l'origine de la déformation du nanotube de carbone hélicoïdal comme, par exemple, l'immersion dans une couche polymérisée solide. Cette couche peut être induite par SEM [169, 170].

7.3.6 Influence du faisceau électronique du SEM

La première possibilité est que le faisceau électronique provoque des dommages thermiques au substrat d'oxyde de silicium, rendant erronée la mesure AFM réalisée à posteriori. Cependant, cette explication peut être rejetée car de nombreuses autres expériences en SEM effectuées à la même énergie n'ont pas montré de brûlure [166]. La situation la plus probable est donc que le faisceau électronique ionise des molécules d'hydrocarbures qui deviennent plus réactives et vont former une couche de

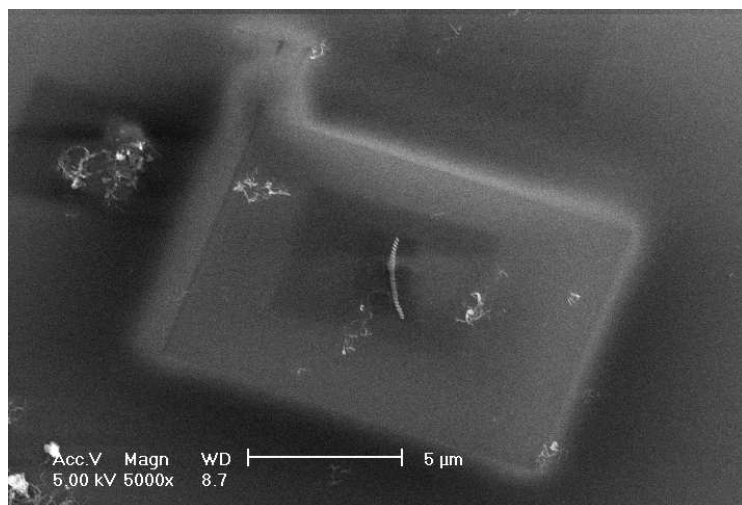


FIG. 7.13. Image SEM de la même région du substrat d'oxyde de silicium sur lequel se trouve le nanotube hélicoïdal. Image de plus faible grossissement (5000 $\times$) prise après les précédentes. Un carré noir est visible à l'endroit du balayage antérieur.

polymères chimisorbés en surface [169, 170]. Ces molécules organiques sont soit présentes à la surface de l'oxyde de silicium, soit proviennent d'une contamination résiduelle de la chambre, par exemple par des échantillons sales ou un reflux d'huile des pompes.

Cet effet très connu est vu en SEM par un carré noir avec, parfois, les bordures blanches dues à un effet de charge. La présence d'une telle couche est clairement illustrée dans la Figure 7.13. On y voit plusieurs carrés emboîtés, témoins de l'aire balayée par le SEM dans les images précédentes. Plus la zone balayée est petite, plus le carré est sombre ; ce qui signifie une contamination plus prononcée. On voit aussi (Figure 7.13) la présence de bordures blanches autour du carré ainsi qu'une ligne noire le long de la région balayée, à la gauche du carré. Cette forme de drapeau, appelé “flagpole effect” en anglais, provient du temps pendant lequel le faisceau électronique se repositionne (en haut à gauche de la région à balayer) à cause de l'hystérèse.

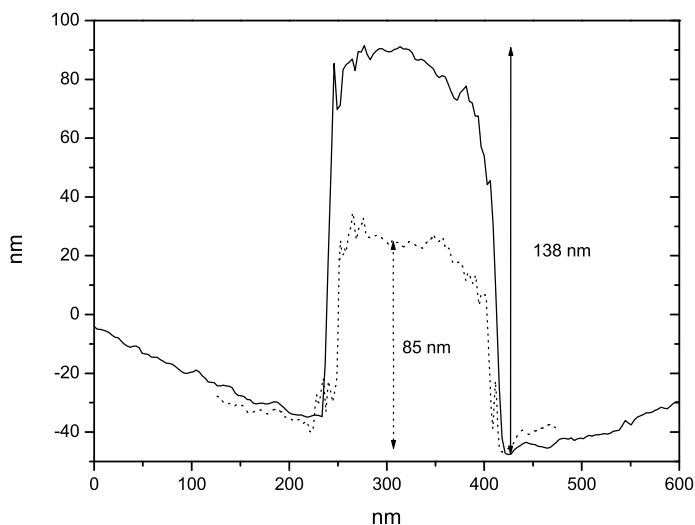


FIG. 7.14. Comparaison entre deux profils effectués sur la même spire du nanotube hélicoïdal. La ligne en trait plein correspond à une image AFM prise avant l’étude SEM et la ligne en pointillés à une image AFM obtenue après passage dans le microscope électronique. La différence de hauteur est de plus de 50 nm entre les deux courbes.

L’image de la Figure 7.14 compare deux courbes AFM prises avant (en trait plein) et après (en pointillés) exposition au faisceau électronique d’une même spire de ce nanotube hélicoïdal. On observe qu’avant passage au microscope électronique, la hauteur est approximativement égale à la largeur de la spire. Après les mesures SEM, la hauteur de l’hélice se réduit de plus de 50 nm. Cette diminution a donc bien été provoquée par une couche de contaminants organiques pendant l’expérience par microscopie électronique. L’hélice semble alors “enterrée” par la présence d’hydrocarbures chimisorbés à la surface de l’oxyde de silicium.

Remarquons que l’exposition d’un nanotube de carbone multifeuillet au SEM ne provoque pas toujours sa déformation. En effet, certaines me-

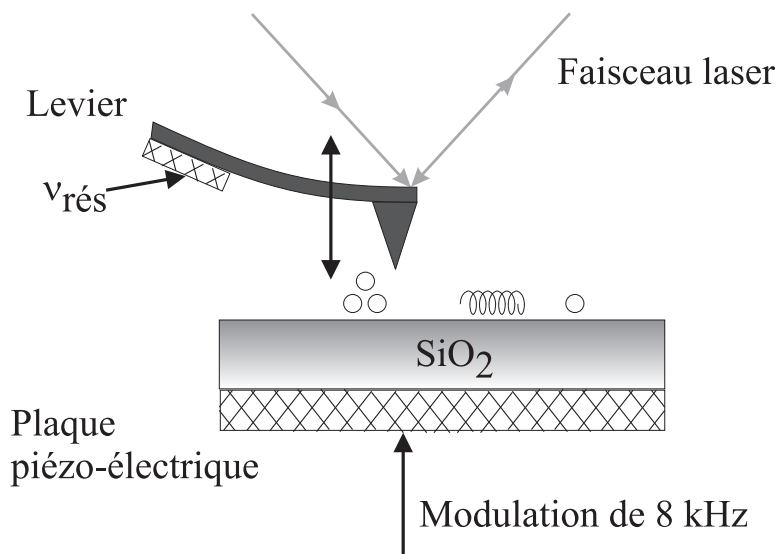


FIG. 7.15. Schéma de la technique de modulation de force.

sures faites sur le même type d'hélices ne montrent pas de différence entre les images SEM et celles prises par microscopie à force atomique [166]. De plus, ce phénomène n'a pas non plus été observé lorsqu'on travaille à une tension plus faible. Dans ce cas, la couche de contaminants organiques est beaucoup plus petite et a peu d'influence sur les courbes AFM. Cela est confirmé par l'absence des témoins présentés à la Figure 7.13.

7.4 Modulation de Force en AFM

Nous avons également analysé ce même nanotube hélicoïdal par modulation de force. La modulation de force est une technique qui permet d'étudier l'élasticité des matériaux avec beaucoup de précision. Le principe de cette technique est montré à la Figure 7.15.

On travaille au départ en mode tapping. Une modulation de très faible amplitude et de très basse fréquence (8 kHz) est ensuite appliquée à l'aide d'une plaque piézo-électrique sous l'échantillon. On analyse alors par la méthode de la détection synchrone la modulation de l'amplitude de la

pointe à la fréquence de 8 kHz. Ce mode permet d'obtenir à la fois une image topographique (mode tapping) et une image de l'élasticité du matériau (FMM).

Les données obtenues par modulation de force sont proportionnelles à la constante de raideur locale $k(x, y)$. Une fois qu'on a mesuré la constante de raideur du nanotube hélicoïdal, on peut la relier à son module de Young (E) grâce au modèle du tore élastique. Si on applique sur ce dernier deux forces concentrées agissant suivant un diamètre, la constante de raideur du tore est reliée à E par la formule : [37]

$$k = \frac{4\pi EI}{(8 - \pi^2) R^3} \quad (7.4)$$

avec

$$I = \frac{\sigma \pi \left[(R + 2r)^4 - R^4 \right]}{4} \quad (7.5)$$

I son moment d'inertie, R le rayon interne du tore et r le rayon du tube.

Nous avons effectué des mesures de modulation de force sur le nanotube hélicoïdal présenté à la Figure 7.5. La Figure 7.16 montre une image en mode tapping (a) et en modulation de force (b) de la partie supérieure de ce nanotube hélicoïdal.

L'image en modulation de force (b) montre en noir les parties les moins rigides et en blanc les parties les plus rigides. On remarque que le haut des boucles du nanotube hélicoïdal est beaucoup moins rigide que le substrat d'oxyde de silicium. On n'observe, sur ces deux images, que la partie haute des boucles et non pas la partie de chaque boucle attachée au substrat. Ce nanotube hélicoïdal a un pas tellement petit que notre pointe est trop large pour pénétrer entre deux spires. Nous avons donc effectué les mêmes mesures avec une pointe ultrafine. Cependant, ces pointes n'existent qu'avec un levier très rigide, ce qui risque de casser les nanotubes. La seule alternative à cela est une pointe formée par un nanotube

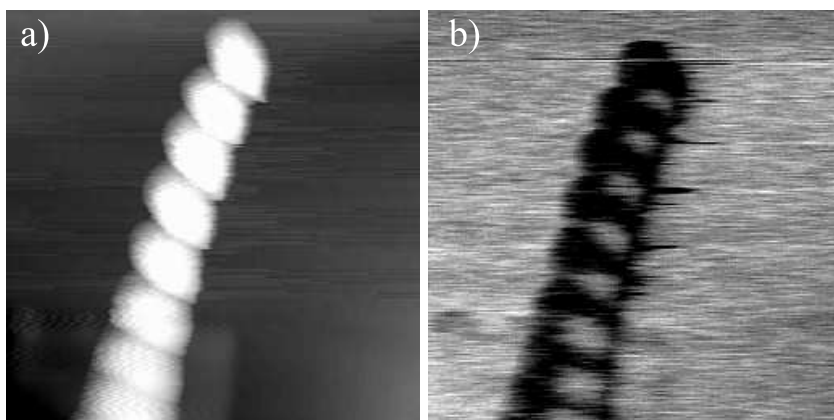


FIG. 7.16. a) Image AFM en mode tapping de la partie supérieure du nanotube hélicoïdal. b) Image en modulation de force de la même région du nanotube hélicoïdal.

de carbone. Ces pointes sont malheureusement hors de prix actuellement.

Or, l'impossibilité de voir la partie du nanotube attachée au substrat empêche de déterminer le module de Young de l'hélice. En effet, il est normalement possible d'obtenir le module de Young de l'hélice à partir d'une comparaison entre les réponses élastiques du nanotube et du substrat d'oxyde de silicium. Cependant une comparaison aussi directe n'est pas fiable car les paramètres de mesure en tapping varient entre le nanotube et le substrat. Sans une mesure de la section du nanotube fixée au substrat, aucune valeur de référence n'est connue et nous ne pouvons donc plus relier les valeurs d'élasticité mesurées en FMM au module de Young du nanotube.

Des mesures de modulation de force ont été effectuées avec succès à Leuven par A. Volodin et al. [166] sur des nanotubes hélicoïdaux de beaucoup plus grands diamètres. Les conditions d'analyse sont les mêmes que celles expliquées en début de ce chapitre mais le grand diamètre de ces hélices permet d'imager la partie attachée au substrat et donc, de convertir les images de modulation de force en données quantitatives sur

le module de Young de ces hélices. L'explication de ces mesures a déjà été détaillée [175].

7.5 Tentative de microscopie à effet tunnel sur un nanotube hélicoïdal

Après toutes ces mesures par microscopie à force atomique sur des nanotubes hélicoïdaux, nous avons voulu aller un pas plus loin en essayant de les voir par microscopie à effet tunnel. Pour cela, nous avons utilisé un substrat d'or mono-atomiquement plat. Sur l'or, il n'est pas possible d'utiliser la lithographie électronique pour dessiner un réseau de croix car on n'observerait aucun contraste entre la croix et le substrat l'entourant. Par contre, ce substrat conducteur permet l'analyse des nanotubes hélicoïdaux par STM.

Le substrat d'or a été préparé à la K.U.Leuven. Il est formé d'une couche d'environ 150 nm d'or déposée sur du mica. Le mica est préalablement clivé à l'air. Ensuite, il est placé dans une enceinte de croissance épitaxiale par jets moléculaires et chauffé à 400°C sous vide. Un vide de 10^{-7} mbar est nécessaire pendant la phase d'évaporation. Lorsque ce vide est atteint, on chauffe le creuset d'or tout en gardant le mica à une température de 350°C. Ainsi, l'or se dépose sur la surface du mica à une vitesse de 1 nm/s. Une fois le dépôt souhaité obtenu, on continue de chauffer le mica avec le film d'or évaporé pendant plusieurs heures, de manière à conserver la mobilité des atomes d'or. On obtient alors une surface d'or plus plane, avec de plus grandes terrasses et composée uniquement de marches monoatomiques.

Le substrat d'or ainsi formé est mono-atomiquement plat mais se détériore au cours du temps, l'or faisant des îlots de plus en plus petits. Il faut donc utiliser ces substrats assez rapidement après les avoir fabriqués.

Des nanotubes contenant une certaine quantité d'hélices et provenant d'un nouvel échantillon produit par le laboratoire de RMN ont été déposés sur le substrat d'or juste après l'évaporation. Les analyses STM et AFM ont été effectuées à Delft, sur un microscope Multimode Nanoscope IIIa

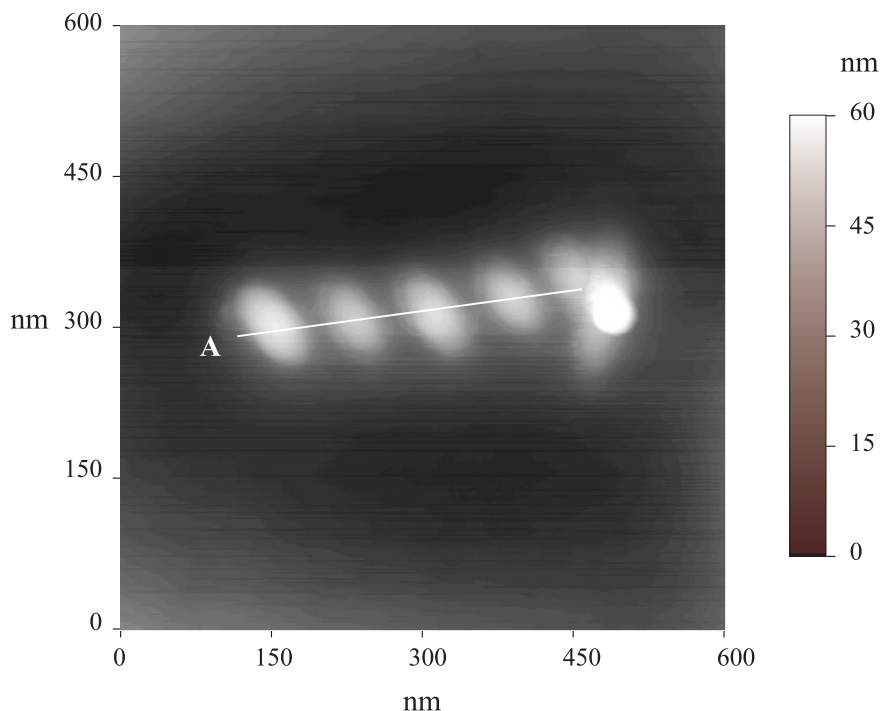


FIG. 7.17. Image par AFM d'un nanotube hélicoïdal déposé sur un substrat d'or.

similaire à celui du LASMOS.

N'ayant pas de réseau de croix comme repère, l'analyse SEM réalisée avant les mesures perd une grande partie de son intérêt. En effet, il est toujours possible de trouver des nanotubes hélicoïdaux par cette voie là ainsi que de les caractériser. Cependant, aucun repère ne permet de retrouver le nanotube vu en SEM par AFM ou STM. De plus, il est excessivement difficile à Delft d'avoir accès à un microscope électronique. La proportion de nanotubes hélicoïdaux étant tellement faible (environ 1 à 2 hélices par cm^2), une étude préalable par AFM a été effectuée. Grâce à un scanner de grande dimension (scanner J), des aires de $10\ \mu\text{m}$ de côté sont balayées à la recherche de nanotubes hélicoïdaux. Une telle taille d'image est très difficile à obtenir par STM, surtout sur notre échantillon. En effet,

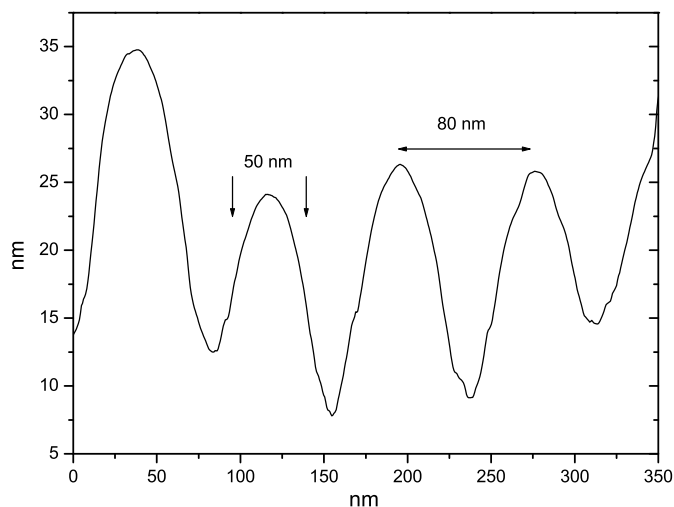


FIG. 7.18. Profil du nanotube hélicoïdal présenté à la Figure 7.17 et pris le long de la ligne A.

de nombreux trous entre les îlots d'or ainsi que les amas de nanotubes et les hélices elles-mêmes représentent un danger pour la pointe.

La Figure 7.17 montre un nanotube hélicoïdal déposé sur ce substrat d'or. La pointe utilisée est en silicium et son rayon à l'apex est de 10 nm. Elle bougeait entre 2 et 5 nm de la surface à une fréquence de résonance de 85 kHz. Le levier supportant la pointe avait une constante de raideur de 3.2 N/m (levier B).

Ce nanotube hélicoïdal est composé de cinq spires et se termine du côté droit par le recouvrement de la dernière spire par le bout du nanotube. Il est beaucoup plus petit que le premier observé par AFM. Il mesure environ 400 nm et son axe est rectiligne sur toute sa longueur. Contrairement aux autres nanotubes hélicoïdaux présentés, c'est une hélice droite. Les deux chiralités sont donc formées lors de la croissance. On remarque sur la figure que toutes les spires n'ont pas la même hauteur. Certaines sont

	Dimension (nm)
Diamètre externe de l'hélice	80
Hauteur de l'hélice	46
Diamètre externe du nanotube	50
Pas de l'hélice	80

TAB. 7.3. Dimensions du nanotube hélicoïdal mesurées par AFM. Celles-ci sont surévaluées à cause de la convolution avec la forme de la pointe.

plus hautes que d'autres. Ceci nous fait supposer que cette hélice n'est attachée au substrat que par une partie de ses spires (celles plus basses).

Un profil de ce nanotube hélicoïdal selon la ligne A est montré à la Figure 7.18. Le pas de l'hélice est constant et évalué à 80 nm. Comme pour le premier nanotube hélicoïdal observé, son pas est tellement petit que seule la partie supérieure des spires est visible en AFM. Le diamètre externe du nanotube est lui aussi mesuré grâce à la coupe de la Figure 7.18 à 50 nm. Cette valeur est en partie faussée car le pas de l'hélice est trop petit pour que la pointe puisse pénétrer entre deux spires. Il n'est pas possible ici de déterminer le nombre de parois de ce tube à cause de la convolution avec la pointe AFM, mais nous sommes bien de nouveau en présence d'un nanotube hélicoïdal multiparois. La hauteur de l'hélice, de 46 nm, est aussi mesurée à partir de ce profil.

Le diamètre externe de l'hélice est calculé grâce à un profil transversal et vaut 80 nm. Ici aussi, il faut être prudent pour cette mesure à cause de la convolution. Les dimensions de ce nanotube hélicoïdal mesurées par AFM sont résumées dans la table 7.3.

Une étude STM a ensuite été menée pour essayer de localiser ce nanotube hélicoïdal sur la surface d'or. Une multitude d'essais ont été effectués sans succès. Bien que la position approximative de l'hélice soit répertoriée, il ne nous a pas été possible de la retrouver. En effet, nous avons été confrontés à plusieurs difficultés. Tout d'abord, en l'absence de croix en

or, il est excessivement difficile de se retrouver au même endroit sur la surface, surtout avec une pointe STM qui change de configuration macroscopique chaque fois qu'on la coupe. De plus, au fur et à mesure du temps, les îlots d'or se sont rétrécis et modifiés, rendant la comparaison avec la surface initiale et l'analyse en elle-même de plus en plus compliquée. Enfin, la pointe a plusieurs fois buté sur quelque chose de très haut. Il n'est pas impossible que ce soit justement cette hélice mais que ses dimensions rendent l'analyse STM très délicate.

Pour contourner une partie du problème engendré par cet échantillon, un nouveau substrat a été créé. Nous avons tenté de dessiner un réseau de croix en or sur du graphite HOPG. Cependant, les produits utilisés pour la lithographie électronique n'adhérant que très peu sur le graphite, seuls quelques résidus de croix ont été imprimés. Il est donc nécessaire d'envisager à l'avenir une autre technique de marquage et de reconnaissance des surfaces pour l'analyse par STM.

Enfin, la quantité de produit optimisé pour les nanotubes hélicoïdaux et fournie par le laboratoire de RMN étant très réduite, nous n'avons pas pu préparer de nouvel échantillon sur ce substrat. Une prochaine tentative est, de plus, impossible à cause du départ de Fabienne Debuigne, doctorante s'occupant de ces échantillons. L'étude présentée dans ce chapitre montre que de nombreuses recherches attendent d'être menées sur ces nanotubes. Il serait donc fort intéressant de continuer la recherche à Namur, aussi bien en physique qu'en chimie, sur les nanotubes hélicoïdaux.

En conclusion, une étude par microscopie électronique et par microscopie à force atomique a été menée sur un nanotube hélicoïdal de très petit pas. Chacune de ces techniques nous a donné des informations complémentaires susceptibles de déterminer la structure tri-dimensionnelle de l'hélice. Les images AFM montrent que la hauteur de celle-ci est différente de sa largeur. Plusieurs possibilités ont été envisagées pour expliquer cela. Nous avons montré que la plus plausible est une contamination au cours des mesures SEM. Une analyse par modulation de force a ensuite été menée sur ce nanotube. Elle montre la différence de rigidité entre le nanotube et le substrat d'oxyde de silicium. Enfin, une tentative d'analyse par microscopie à effet tunnel de nanotubes hélicoïdaux a aussi été réalisée.

Chapitre 8

Les Nanotubes de carbone monofeuillets

8.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons de nanotubes monofeuillets est très délicate. Elle a absorbé une bonne partie de nos recherches. Au cours de cette thèse, plusieurs sources de nanotubes monofeuillets ont été utilisées.

La première source provient des Facultés mêmes. Le laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire (Chimie) a, de fait, lancé une étude sur la production de nanotubes monoparois par décomposition catalytique d'acétylène. L'étude par STM de ces nanotubes a été réalisée en collaboration avec Geoffroy Bister, doctorant du laboratoire de RMN en charge cette recherche. Après de nombreuses tentatives, et n'ayant jamais observé un seul nanotube, une analyse TEM a montré qu'il n'y avait que très peu de nanotubes dans cet échantillon mais beaucoup de carbone amorphe et autres résidus de synthèse. Cette analyse TEM confirme bien les images STM ainsi que les efforts qu'il reste à faire afin d'obtenir de bons échantillons par la méthode de décomposition catalytique d'acétylène.

La deuxième source consiste en des nanotubes provenant de la Rice University (tubes@rice) et produits par vaporisation laser. Ces nanotubes, une fois purifiés, sont connus pour être d'une pureté exceptionnelle : il y a environ 99 % de nanotubes dans la matière sèche. Nous avons acheté

ces nanotubes en suspension dans de l'eau. De nombreux essais ont été effectués sur cette matière première pour obtenir un échantillon, sur un substrat de graphite ou d'or, qui donnerait des nanotubes monoparois très longs, isolés, avec une densité d'environ 1 à 4 nanotubes par μm^2 et sans contaminants sur les tubes ou ailleurs sur la surface.

Les nanotubes monoparois sont, dans la solution, quasi exclusivement assemblés en cordes de dizaines de tubes. Bien plus, ils forment de grosses pelotes de cordes de nanotubes, de plusieurs dizaines voire centaines de microns, et qui sont visibles à l'oeil nu.

8.1.1 Concentration des nanotubes en solution

Un grand nombre de solutions ont été préparées. Bien qu'il soit marqué sur la bouteille achetée qu'il y a 10 grammes de nanotubes (secs) pour 1,7 l d'eau, cette concentration n'est pas correcte (selon le fournisseur lui-même) car, pour l'envoi, on rajoute une quantité indéterminée d'eau. La concentration réelle de cette suspension est donc d'environ 1,7 g/l.

Pour produire un bon échantillon avec les nanotubes de la Rice, il semble que le bon compromis soit d'avoir la proportion de solvant égale à environ 60 à 70 fois le volume de la solution initiale de nanotubes. Par exemple, 0,1 ml de nanotubes et 65 ml d'eau ou un autre solvant. Cette proportion dépend du solvant et de la manière dont on traite l'échantillon par la suite. En effet, la concentration finale de nanotubes sur la surface dépend bien entendu aussi de la manière dont on a séparé les cordes des pelotes ainsi que les nanotubes des pelotes.

8.1.2 Le solvant

Au départ, nous avons conservé les nanotubes dans leur solvant originel, l'eau. Malheureusement, les nanotubes ne s'y dispersent pas assez car ils sont hydrophobes. Plusieurs autres solvants ont donc été essayés : éthanol, isopropanol, diméthylformamide (DMF) et 1-2dichloroéthane. Il semble que le 1-2dichloroéthane donne les meilleurs résultats, suivi de près par la DMF, les nanotubes se dispersant correctement dans ces

deux liquides. Nous avons donc placé tous nos échantillons dans le 1-2dichloroéthane, qui avait d'ailleurs déjà été utilisé pour ce type d'études [93].

Pour les nanotubes de la Rice, il a fallu dans un premier temps les séparer de l'eau dans laquelle ils étaient dispersés avant d'ajouter le nouveau solvant. Pour y parvenir, on centrifuge la solution initiale à 4000 t/min pendant une heure. Puis, on retire l'eau dans laquelle ils se trouvaient et on la remplace par un peu de solvant. On met le tout dans un bain à ultrasons pendant 30 min. Ce cycle est répété plusieurs fois (minimum 4) afin d'éliminer toute l'eau. Lorsqu'on centrifuge les tubes à plus de 4000 t/min, on remarque qu'ils se cassent.

8.1.3 La dispersion des nanotubes dans leur solvant

La partie la plus délicate de la préparation, avant même la concentration des nanotubes dans leur solvant, est leur dispersion dans le 1-2dichloroéthane. Celle-ci est effectuée par trempage dans un bain à ultrasons. La difficulté principale est de soniquer suffisamment longtemps pour que les nanotubes se séparent des cordes et les cordes des pelotes mais pas trop pour qu'ils ne se cassent ou ne s'endommagent pas. La puissance du bain à ultrasons a aussi été testée grâce à deux bains différents. Celui d'une puissance de 70 W était trop faible pour détacher les nanotubes, contrairement au bain de 100 W.

Le temps de sonication dépend de beaucoup de paramètres, dont, le solvant utilisé. Cependant, il est apparu qu'au-delà d'une heure dans un bain à ultrasons, l'échantillon subissait des dommages irréversibles. En général, il est nécessaire de soniquer l'échantillon environ 30 min la première fois puis 5 à 10 minutes chaque fois que l'on veut réutiliser la solution.

8.1.4 La méthode de dépôt

Pour optimiser le dépôt des nanotubes sur le substrat, plusieurs paramètres ont été étudiés. Tout d'abord, le temps entre la fin de la sonication et le dépôt, qui doit être le plus court possible. Il est même conseillé de prendre des nanotubes alors que la solution est encore dans le bain à

ultrasons, l'autre possibilité étant d'attendre quelques minutes et de ne prendre, avec la pipette, que la partie à la surface de la solution (en espérant que les grosses pelotes soient déjà retombées au fond de l'éprouvette).

Ensuite, plusieurs méthodes de dépôt ont été expérimentées. Le dépôt simple consiste à couvrir le substrat de quelques gouttes de solution et d'attendre qu'elles sèchent. Ce procédé s'effectue sous une hotte propre. Un meilleur résultat est obtenu lorsque l'on ne dépose qu'une goutte à la fois de manière à ce que le solvant s'évapore entre chacune d'elles. L'idéal est de sécher les gouttes sous un flux d'azote ou d'argon, pour réduire au maximum la contamination. Les échantillons préparés par cette méthode sont en général très bons.

Une autre technique a aussi été testée : on place le substrat de graphite ou d'or sur une plaque tournant à 3000 t/min et on y dépose, goutte après goutte, la solution de nanotubes. Ensuite, on rince le tout à l'isopropanol puis, soit on laisse sécher sous la hotte, soit on sèche à l'azote. Cette méthode donne des résultats équivalents à la précédente. Aucune différence notable n'a été observée entre les échantillons préparés par chacune d'elles.

Toutes ces recherches ont été menées principalement sur les nanotubes monofeuillets de la Rice University. Ces études n'ont malheureusement pas permis d'observer avec certitude la résolution atomique sur un nanotube monofeuillet. En effet, au-delà des difficultés que posent toutes les impuretés adsorbées en surface, les nanotubes eux-mêmes bougent énormément. Ils sont tellement mobiles qu'il est parfois très difficile d'en obtenir des images complètes. De manière plus générale, il est quasi impossible de zoomer sur un nanotube sans le perdre parce qu'on l'a déplacé.

8.1.5 L'échantillon de carbure de silicium

Après l'analyse des nanotubes provenant de la Rice University, nous sommes passés à une troisième source de tubules. Ce nouvel échantillon nous a été fourni par le Dr. R. Martel d'IBM (USA) et a été réalisé d'une manière très particulière. Les nanotubes sont formés sur un échantillon de carbure de silicium (6H-SiC) à la surface duquel se créent plusieurs nanomètres de graphite lors des recuits.

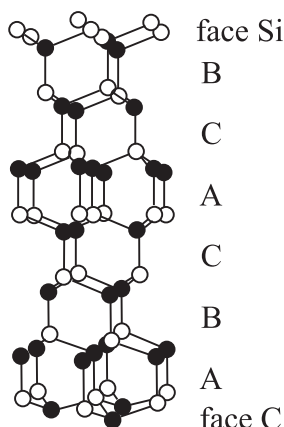


FIG. 8.1. Structure cristalline du 6H-SiC, consistant en un empilement ABCACB de 6 bi-couches Si-C. Les atomes de silicium sont dessinés en blanc et ceux de carbone en noir. La face supérieure est composée uniquement d'atomes de Si tandis que la face inférieure ne contient que des atomes de carbone.

Les nanotubes monofeuillets sont en général produits par ablation laser par décharge d'arc électrique, grâce à la présence de catalyseurs comme le cobalt ou le nickel. Ces particules métalliques, parfois encapsulées dans les tubules, nécessitent une phase de purification qui peut altérer les nanotubes de carbone [176]. Or, en faisant croître des nanotubes à partir d'un substrat de carbure de silicium, on s'affranchit de tous ces problèmes. L'échantillon qui nous a été fourni est un des tout premiers réalisés grâce à cette nouvelle méthode de préparation [177].

Le carbure de silicium 6H-SiC est un semi-conducteur à large bande interdite (2,9 eV). Il est composé de la répétition périodique d'un motif de six bicouches Si-C, représenté à la Figure 8.1. Il possède donc une face composée uniquement d'atomes de silicium, appelée face Si, et une face constituée uniquement par des atomes de carbone. Cette face est nommée face carbone. Lorsqu'on chauffe à haute température la face carbone du SiC dans un environnement ultra-haut vide, des nanotubes multifeuillets sont obtenus. Cependant, ils croissent perpendiculairement au substrat,

rendant leur analyse par STM très difficile et aucun tubule monofeuillet n'a encore été observé [196]. Les mesures effectuées par microscopie électronique à transmission sur la face silicium du SiC ont montré que son chauffage produisait une surface graphitique et non des nanotubes [178].

L'échantillon fourni par R. Martel est exceptionnel car pour la première fois, des nanotubes monofeuillets sont synthétisés à la surface du SiC [177]. La procédure de formation de cet échantillon ainsi que le mécanisme de croissance sont détaillés dans la littérature [177]. Le 6H-SiC dopé n est acheté déjà poli sur sa face silicium (0001) et ensuite chauffé à 1650°C pendant 15 minutes sous une pression $< 10^{-9}$ Torr. Plusieurs couches de graphène se forment alors sur la face silicium du substrat. Les nanotubes se créent vraisemblablement sous le feuillet supérieur et remontent ensuite peu à peu en surface. C'est sur cet échantillon que nous avons obtenu les meilleurs résultats, présentés ici.

8.2 Résolution atomique d'un nanotube monofeuillet

Depuis 1994 et la première résolution atomique sur un nanotube monofeuillet, obtenue sous vide [179], de nombreux groupes se sont attachés à obtenir cette résolution pour différents types de nanotubes et dans différentes conditions. Nous ne rapporterons pas ici toutes les publications ayant trait à la résolution atomique, un résumé ayant déjà été proposé par V. Meunier dans sa thèse [51]. Parmi un nombre considérable de publications, une mention spéciale est attribuée aux groupes de C. Dekker et de C. Lieber pour leurs contributions remarquables. Leurs recherches ont toutes été réalisées avec un microscope sous vide et respectivement à 4K et 77 K et ont permis, entre autres, de corréler la structure atomique d'un nanotube SWNT à sa densité d'états électroniques [93, 25, 98, 180, 61, 181].

Seuls deux groupes sont actuellement parvenus à obtenir la résolution atomique sur un nanotube monofeuillet à température ambiante et à l'air. Hassanién est le premier à avoir réussi cet exploit, en 1998 [182]. Ses magnifiques images, obtenues sur des nanotubes produits par décharge d'arc électrique, montrent clairement leurs différentes chiralités, ainsi que des courbes spectroscopiques. Les cordes qu'il observe dans ses images,

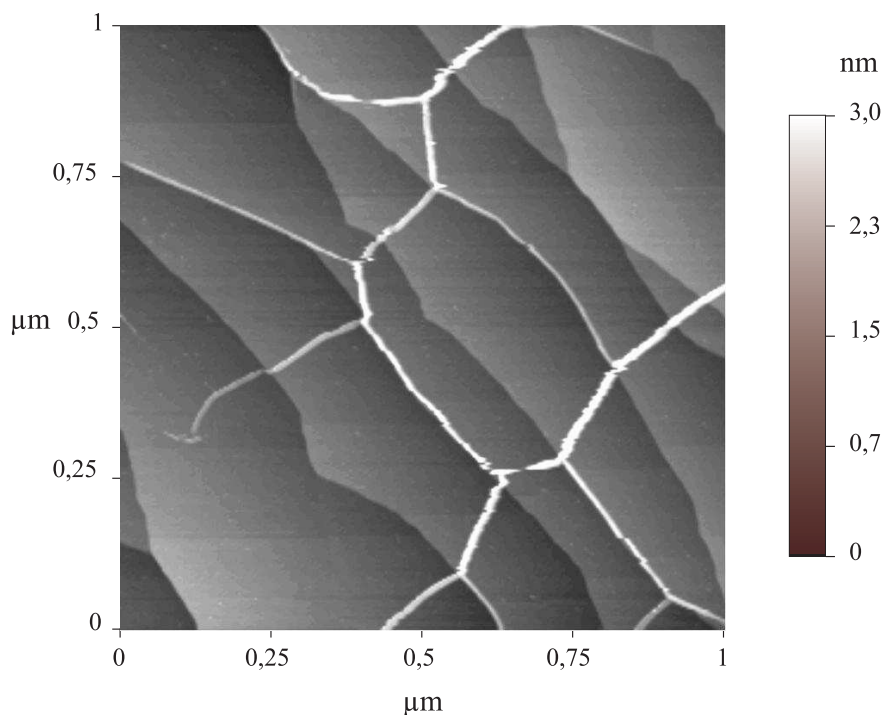


FIG. 8.2. Image STM de la face silicium du carbure de silicium. Des marches monoatomiques sont présentes sur le substrat. De nombreux nanotubes ou cordes formant un réseau sont visibles. Image de 1 μm de côté prise à 800 mV, 1 nA et 1 Hz.

semblent toutes formées de nanotubes de mêmes indices. Ces résultats pourraient, contrairement aux suppositions de Hassanien, être expliqués par la présence de plusieurs micropointes visualisant chacune à son tour un tubule unique. Comme nous allons le montrer, ces mesures sont en désaccord avec les résultats que nous avons obtenus. Clauss et al. ont eux aussi vu la résolution atomique sur un nanotube, bien que leurs images soient un peu moins belles que celles du groupe précédent. Ils en concluent que le tubule observé subit des distortions dues à la présence des autres nanotubes de la corde [183]. Ce phénomène n'a pas non plus été observé au cours de nos mesures.

Dans cette section, nous montrerons d'abord une image de résolution atomique sur un nanotube monofeuillet inclus dans une corde présente à la surface du carbure de silicium. Nous évaluerons ensuite les indices (m,n) le caractérisant. Nous poursuivrons notre étude par la résolution atomique obtenue simultanément sur plusieurs nanotubes formant cette corde, ce qui nous permettra de caractériser les différents nanotubes la composant. Ensuite, nous analyserons en détail la résolution atomique obtenue sur un autre nanotube monofeuillet dont, par ailleurs, la spectroscopie sera discutée au point 9.4.

L'image 8.2 est une vue générale de la surface de l'échantillon de carbure de silicium. Elle est enregistrée à une tension de 800 mV pour un courant de 1 nA et une fréquence de 1 Hz. De nombreuses structures unidimensionnelles sont présentes. Une analyse TEM les a attribuées à des nanotubes de carbone monofeuillets, d'un diamètre variant entre 1,2 et 1,6 nm et isolés ou en petites cordes [177].

Les nanotubes que nous avons analysés sont couchés parallèlement à la surface et s'orientent suivant sa structure locale. Ainsi, de nombreux nanotubes sont parallèles ou perpendiculaires aux marches du graphite. S'il y a peu de marches, ils présentent une symétrie hexagonale, comme dans la Figure 8.2. Très souvent les cordes se croisent et forment un angle de 120° , suggérant qu'elles s'accordent avec le réseau hexagonal de la feuille de graphène sous-jacente. La taille des nanotubes varie entre 100 nm et plusieurs μm ; ils traversent souvent plusieurs marches.

Cet échantillon possède de nombreux avantages. Les nanotubes sont très nombreux et bien dispersés sur la surface. Pour chaque image de $1 \mu\text{m}^2$, au moins un nanotube ou une corde est visible. De plus, les nanotubes étant formés sur la surface, ils sont très peu mobiles. Les petites cordes sont analysées très facilement (elles ne bougent quasi pas) tandis que les nanotubes isolés sont plus difficiles à étudier par STM. Ensuite, la surface des nanotubes ne contient presque pas de défauts. Bien que nous ayons obtenu la résolution atomique sur plus d'une dizaine de nanotubes différents, jamais nous n'avons observé un défaut comme un pentagone. Enfin, cet échantillon est propre. Cet aspect, qui semble anodin, est en fait indispensable pour éviter que la pointe s'écrase ou se modifie en cours

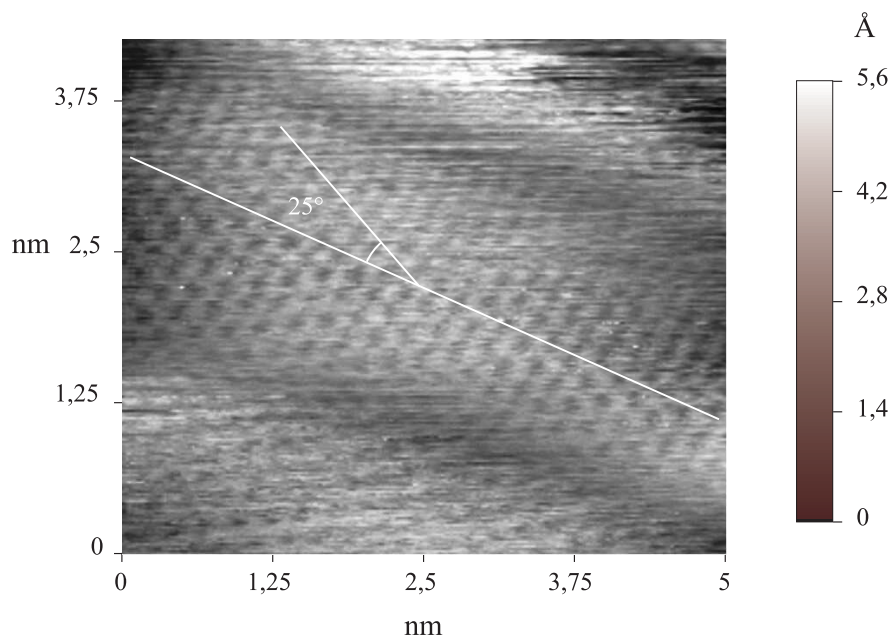


FIG. 8.3. Image STM de la résolution atomique sur un nanotube de carbone monofeuillet. Les atomes forment une structure hexagonale centrée, comme pour le HOPG. Image de 5 nm sur 4,25 nm, 100 mV, 1 nA et 10 Hz.

de mesure.

La Figure 8.3 montre une image STM d'une corde de trois nanotubes monofeuillets de diamètres légèrement différents. Le nanotube du centre est résolu atomiquement. Les protubérances forment un réseau hexagonal centré, comme pour le graphite. L'angle entre l'axe du nanotube et les rangées d'hexagones est de 25° . L'angle chiral du nanotube vaut donc $25^\circ - 30^\circ = -5^\circ$. Celui-ci est bien compris dans la région de la feuille de graphène prise en considération, c-à-d pour que les indices (m,n) du tube soient tels que m est un entier positif et $-m \leq n \leq m$. Le diamètre de ce tubule est évalué à 1,6 nm sur l'image STM. Cette valeur est aussi influencée par la convolution avec la taille de la pointe. Ce nanotube est donc vraisemblablement plus petit.

Si on suppose que ce nanotube a 1,4 nm de diamètre, ce qui équivaut à la moyenne des nanotubes observés sur cet échantillon, on peut estimer ses paramètres (m, n) . Grâce aux formules du chapitre 3, les paramètres (m, n) du tubule sont calculés à $m \approx 19$ et $n \approx -2$. Ce nanotube monofeuillet est donc un $(19, -2)$, métallique. Remarquons tout de suite que, en faisant le calcul inverse, ces paramètres correspondent à un diamètre de 14,1 Å et un angle chirale de -9° . En tenant compte d'une erreur dans l'estimation du rayon ou de l'angle, on doit considérer tous les couples $(19 \pm 1, -2 \pm 1)$, ce qui donne un angle θ compris entre $-4,5$ et -14° et un diamètre entre 13 et 15,3 Å.

Cependant, les images expérimentales sont déformées à cause de la projection d'une structure tubulaire sur un plan. En effet, lorsqu'on travaille à courant constant, la pointe reste constamment à une distance fixe du nanotube et suit donc un profil cylindrique. Le courant tunnel emprunte le chemin le plus court entre la pointe et le tube, c'est-à-dire suivant la normale à ce dernier. L'image recueillie étant à deux dimensions, il faut en soustraire un profil cylindrique. Pour un nanotube de 1,4 nm de diamètre, une étude théorique effectuée par V. Meunier et Ph. Lambin a évalué le paramètre ν de correction à 1,70 [51]. En prenant ce paramètre en considération, le nanotube devient un $(18, -1)$ d'angle chirale $\theta = -4,8^\circ$ et de diamètre de 13,7 Å, c'est-à-dire un nanotube semi-conducteur. Pour ce couple d'indices, l'accord avec le diamètre et l'angle mesurés est excellent.

Bien que la résolution atomique donne une idée des indices du nanotube observé, l'imprécision de la mesure du diamètre et de l'angle chirale rend souvent difficile l'attribution d'un couple unique à un tubule et, ce, proportionnellement à son diamètre. L'étude spectroscopique qui sera présentée au paragraphe 8.4, est donc nécessaire pour confirmer le caractère semi-conducteur ou métallique du nanotube étudié et déduire ses indices de la position de ses singularités de Van Hove. Avant d'entamer cette section, examinons en détail les caractéristiques des différents nanotubes composant cette corde.

Dans une même corde, les nanotubes peuvent avoir des diamètres différents et des chiralités variées. Comme nous l'avons déjà mentionné, la

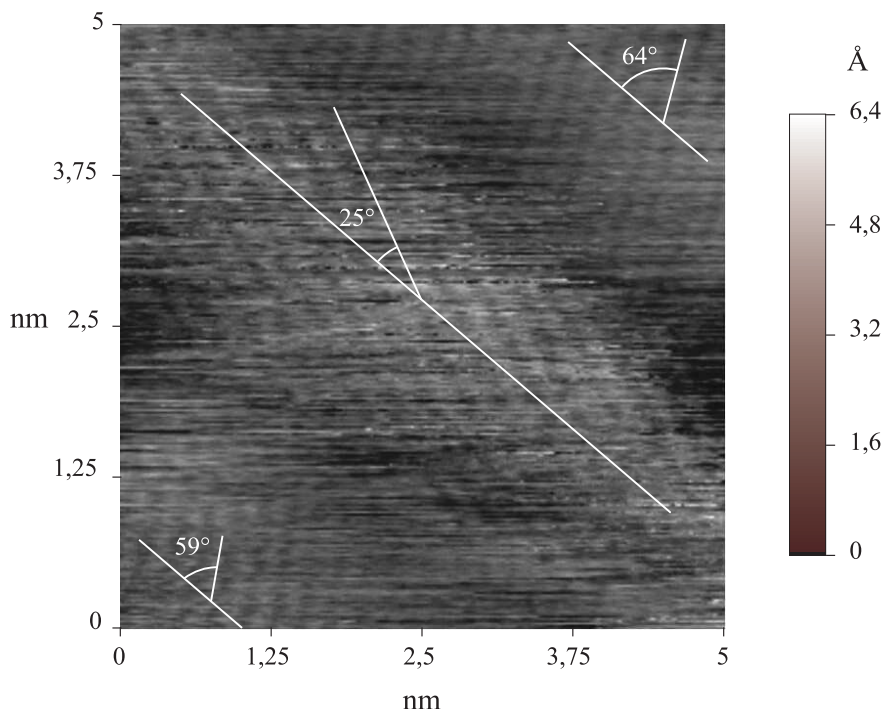


FIG. 8.4. Corde de trois nanotubes de carbone monofeuillets. L'angle chiral de chaque nanotube est mesuré. Image de 5 nm de côté, 100 mV, 1 nA et 10 Hz.

seule contrainte est que l'écart entre nanotubes soit équivalent à celui entre deux feuillets de graphène. La Figure 8.4 est acquise après plusieurs minutes, sur la même corde que précédemment. La pointe s'est modifiée et l'image est de moins bonne qualité. On distingue néanmoins l'orientation des rangées atomiques pour les trois nanotubes composant la corde. Au centre, le tubule d'angle $\theta = -5^\circ$ est toujours visible. Chaque nanotube a un angle chiral différent, correspondant à des indices (m, n) différents.

Celui du bas de l'image possède un angle chiral de 29° (en suivant le même raisonnement que précédemment). De nouveau, le diamètre de ce tubule est estimé à $14 \text{ \AA}$ à partir des mesures expérimentales. Ces paramètres correspondent à un nanotube $(11,10)$. Comme précédemment, si

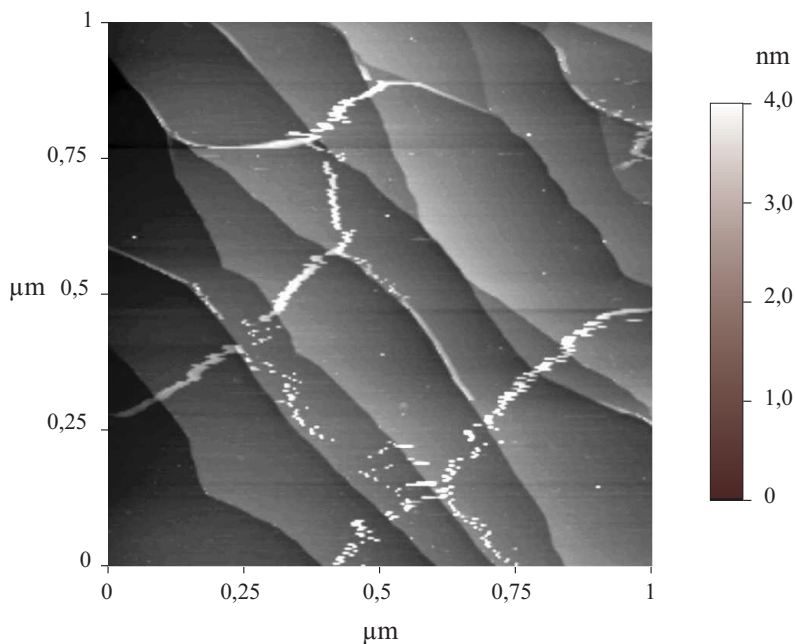


FIG. 8.5. Image STM générale de la face silicium du carbure de silicium. Les marches mono-atomiques permettent de se repérer sur l'échantillon. Les cordes précédemment visibles sont détruites partiellement à cause de l'interaction entre la pointe et l'échantillon au cours des mesures de résolution atomique. Image de $1\ \mu\text{m}$ de côté prise à 800 mV, 1 nA et 1 Hz.

on corrige ces valeurs en fonction du profil cylindrique du tube, on trouve le couple (14,6), correspondant à un tube semi-conducteur d'angle chiral 17° et de diamètre $13,9\ \text{\AA}$. Le nanotube situé en haut de l'image possède un angle chiral de -26° , ce qui équivaut, après correction, à un tubule (20,-6) semi-conducteur, d'angle chiral -17° et de diamètre $13,9\ \text{\AA}$.

La corde observée est donc composée de trois nanotubes semi-conducteurs. Tous les tubules formant ce faisceau ont un diamètre très proche. Par contre, leur angle chiral est fort différent. L'image 8.4 de la corde ayant été obtenue à 100 mV de tension, on peut se demander comment il est possible de voir, à une si faible tension, une corde dont tous les tubes

sont des semi-conducteurs avec une bande interdite d'environ 600 mV.

Nous n'avons pas de réponse simple à cette question. Au début de nos mesures, nous sommes toujours restés à tension élevée, de crainte de toucher le tube au cas où il serait semi-conducteur. Puis, il est apparu qu'il était impossible d'obtenir la résolution atomique sur un nanotube (même semi-conducteur) à une tension de plus de 200 mV et que, plus la tension est faible, plus grande est la chance d'obtenir la résolution atomique et meilleure est cette dernière. On suppose donc qu'il est nécessaire d'être très près du nanotube pour observer la résolution atomique. Tellement près que nous ne sommes vraisemblablement plus en régime tunnel strict mais plutôt dans un régime de fortes interactions entre la pointe et le tube. Il se peut alors qu'on induise des états dans la bande interdite, ou qu'on déforme physiquement le tube, ce qui modifierait également sa densité d'états.

A première vue, il semble que, prendre une image à faible tension d'une corde ou d'un nanotube, le modifie. Souvent, cette modification est irréversible mais il arrive qu'après quelques heures ou jours, la corde réapparaît normale. La Figure 8.5 montre une image de la même portion de l'échantillon que l'image 8.2 mais après plusieurs tentatives de résolution atomique. Aux endroits analysés, les faisceaux sont détruits ou fortement abîmés. A certains endroits, seuls quelques déchets sont encore visibles près de l'ancien emplacement du nanotube. En voyant cette image, on se rend tout de suite compte du défi que représente l'obtention de la résolution atomique sur un nanotube monofeuillet puis, une spectroscopie (qui dure plusieurs semaines) sur celui-ci. L'analyse STS d'un nanotube, qui sera traitée au point 8.4, nous permettrait de mieux comprendre les mécanismes de sa résolution atomique. Il serait alors possible d'observer le seuil du contact pointe-tube ou encore les états localisés dans la bande interdite.

Pour terminer cette section, examinons un autre nanotube. Celui-ci est aussi inclus dans une corde et c'est le seul tube sur lequel la résolution atomique et la spectroscopie ont pu être réalisés avant qu'il ne soit complètement détruit. La Figure 8.6 présente la résolution atomique sur ce nanotube. Elle est encore meilleure que dans les images précédentes et de nouveau, un réseau hexagonal centré est observé. L'angle chiral mesuré

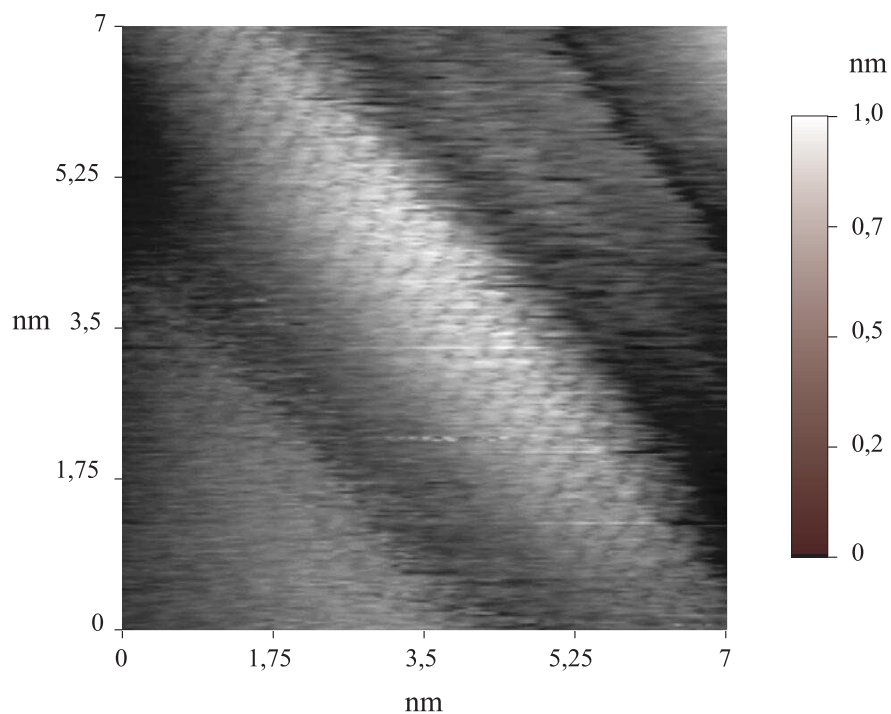


FIG. 8.6. Image de la résolution atomique sur un nanotube de carbone monofeuillet. L'angle chiral vaut -24° . Image de 7 nm de côté, 100 mV, 1 nA et 10 Hz.

est de -24° et le diamètre 1,36 nm, ce qui correspond, après correction, à un nanotube (19, -5) d'angle chiral de -15° et de diamètre de 13,4 Å. Ce nanotube est un semi-conducteur à très faible bande interdite (moins de 2 mV) car $m - n$ est multiple de trois.

8.3 Résolution atomique sur l'extrémité de nanotubes

Avant d'examiner la spectroscopie sur un nanotube de carbone mono-feuillet, restons encore un peu dans le mode topographique pour analyser la manière dont les nanotubes se terminent. Dans ce but, la résolution atomique a été obtenue sur l'extrémité d'un nanotube. La forme de la calotte est clairement visible et plusieurs pentagones la formant sont identifiés.

Il est excessivement compliqué d'observer les extrémités d'un nanotube avec la résolution atomique car, en plus des difficultés intrinsèques à la résolution atomique, il faut trouver le bout d'un nanotube faisant souvent plusieurs micromètres de long. De plus, le tube doit rester fixe et être fermé. Un seul article mentionne la résolution atomique sur l'extrémité d'un nanotube à température ambiante et à l'air [184]. Hassanien et al. constatent, dans un nanotube métallique, la présence d'une onde de densité de charges sur une distance d'environ 6 nm depuis la capsule [184]. Malheureusement, aucune configuration de la calotte ni même la position des défauts permettant de refermer le tube ne sont mises en évidence. Pour toutes ces raisons, les images que nous allons vous présenter ici sont assez exceptionnelles.

Certaines zones de la surface du SiC sont très denses en marches atomiques. C'est le cas à la Figure 8.7. Une image de cette région et de ses environs montre que les marches forment de grands hexagones, s'accordant à la structure d'ordre 6 de la feuille de graphène. Une corde de nanotubes est présente le long d'une marche et se termine un peu plus loin, au milieu d'une terrasse de graphène. Ce faisceau a une largeur de 11 nm et une épaisseur de 1,6 nm. Au fur et à mesure qu'on se rapproche du bout de la corde, celle-ci devient plus fine et plusieurs nanotubes la composant se terminent, ce qui indique qu'ils ne se terminent pas au même endroit

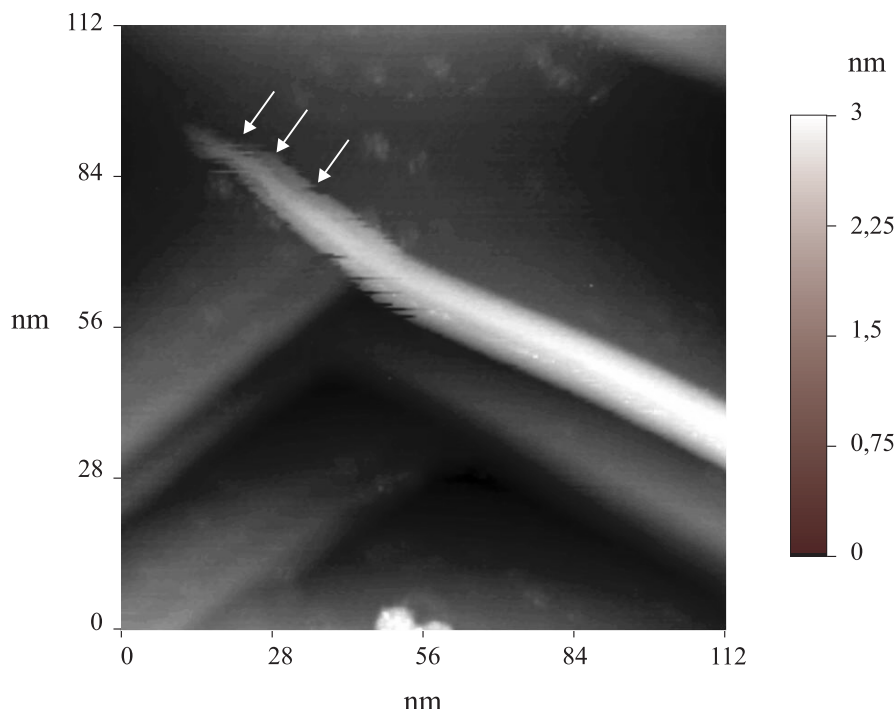


FIG. 8.7. Image STM du bout d'un faisceau de nanotubes monofeuillets. Les flèches indiquent chacune la fin d'un des tubules composant la corde. Image de 112 nm de côté, 800 mV, 1 nA, 1 Hz.

dans la corde. Le plus long des nanotubes provient du centre de l'extrémité supérieure du fagot, et, au fur et à mesure que les autres tubules se terminent, s'affaisse de plus en plus pour rejoindre la surface.

La Figure 8.8 est une image à plus petite échelle de l'extrémité de la corde. Seul le nanotube central est encore présent, les autres tubules composant le faisceau étant moins longs. La résolution atomique est clairement visible sur ce nanotube qui forme un angle de 15° avec le réseau hexagonal centré de la feuille de graphène le supportant. Ainsi, le nanotube n'est pas placé sur le substrat de manière à accorder son angle chiral avec le réseau sous-jacent. Notons, de plus, qu'une petite zone du tube a une densité d'états apparente beaucoup plus faible. Elle est due à une restructuration

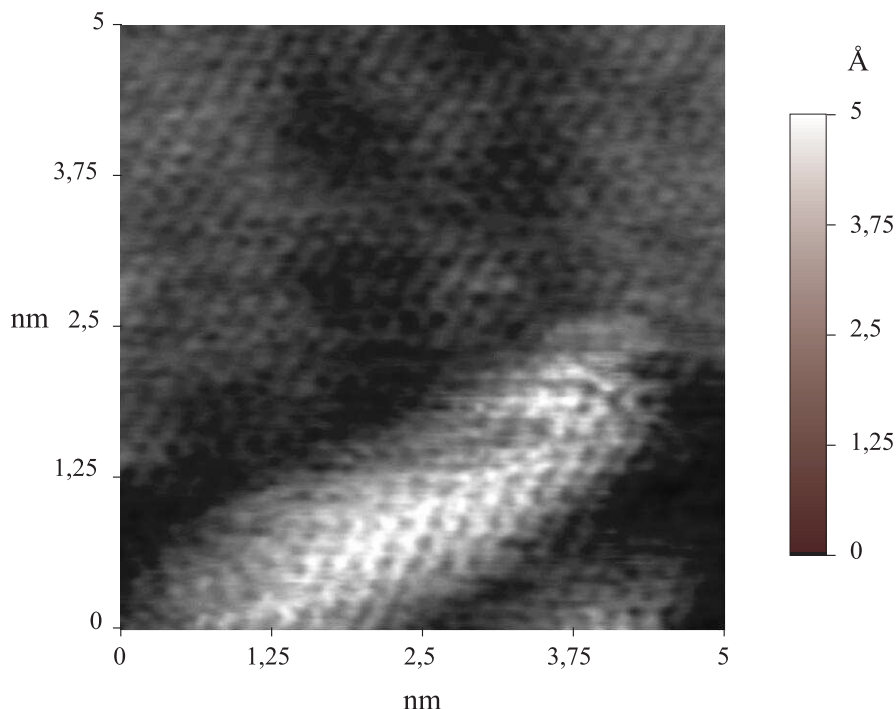


FIG. 8.8. Résolution atomique sur l'extrémité d'un nanotube monofeuillet inclus dans une corde. Le réseau du tubule forme avec le réseau hexagonal centré du graphite un angle de 15° . Un filtre passe-bas a été appliqué. Image de 5 nm de côté, 50 mV, 1 nA et 15 Hz

de la pointe en cours de mesure et n'est pas présente sur les autres images.

Le diamètre de ce nanotube est évalué à $1,6 \pm 0,1$ nm et son angle chiral à $3 \pm 1^\circ$. Comme calculé pour les tubes précédents, les indices lui correspondant sont $(19 \pm 2, 1)$. Le nanotube $(19,1)$ aurait un diamètre de 1,53 nm et un angle chiral de $2,6^\circ$, ce qui est en bon accord avec les mesures expérimentales. C'est un nanotube semi-conducteur de bande interdite inférieure à kT. Malheureusement, l'erreur expérimentale nous interdit, ici encore, de déduire avec certitude les propriétés électroniques du nanotube uniquement à partir de sa résolution atomique.

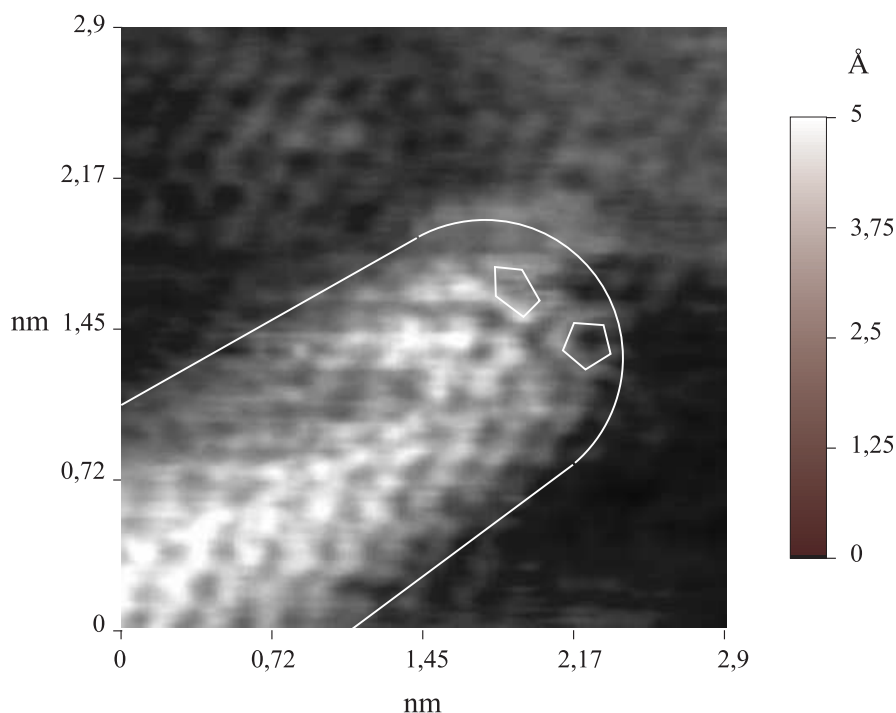


FIG. 8.9. Agrandissement du bout du nanotube monofeuillet. Au moins deux pentagones sont identifiés dans la calotte.

Les nanotubes de carbone sont presque toujours fermés à leurs extrémités. En général, l'adjonction de pentagones est indispensable à la courbure du réseau hexagonal. Des études par microscopie électronique à transmission ont montré que les nanotubes peuvent être terminés par toutes sortes de capsules [185], les plus répandues étant les calottes hémisphériques.

Kim et al. ont observé l'extrémité hémisphérique d'un SWNT par STM et STS à basse température et sous ultra-haut vide [180]. Grâce à la spectroscopie et à plusieurs modèles structuraux du bout du nanotube, ils concluent que la présence de pentagones dans la calotte induit des pics dans la densité d'états du bout du nanotube, qui proviennent d'états quasi-liés. Ceux-ci sont quasi toujours situés entre les deux pre-

mières singularités de Van Hove et sont donc, dans le cas d'un nanotube semi-conducteur, positionnés dans la bande interdite et peuvent être considérés comme un état accepteur [186]. Kim et al. montrent aussi que l'arrangement des pentagones dans la capsule est responsable du nombre et de la position de ces pics [180]. Ces derniers sont attribués à des états résonnants en bout de tube qui ont, de fait, déjà été observées expérimentalement en STM, et notamment à température ambiante et à l'air [184].

Le nanotube de l'image 8.8 se termine vraisemblablement par une calotte hémisphérique. Or, cette image ne présente aucun état résonnant en bout de tube pour la tension de 50 mV, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'états résonnants présents entre le niveau de Fermi et 50 mV. Ceci est bien en accord avec des états accepteurs, situés à des tensions négatives, vraisemblablement de plusieurs centaines de mV [180]. Pour connaître leur position exacte, une mesure en spectroscopie est nécessaire. Malheureusement, la résolution spatiale en spectroscopie est trop faible pour autoriser une analyse de la structure électronique de la seule extrémité du nanotube.

La résolution atomique sur les pentagones de la calotte nous permettrait de modéliser plus précisément cette dernière et en déduire éventuellement la tension des pics situés dans la densité d'états. Justement, une analyse détaillée de la Figure 8.8 permet de reconnaître au moins deux d'entre eux dans la calotte. L'image 8.9 est un agrandissement de l'image 8.8. Deux pentagones sont reconnus par leur signature STM en forme de cercle de plus haute densité d'états. Ils sont mis en valeur en blanc. Ces pentagones sont écrasés à cause de l'effet de projection de l'objet tridimensionnel.

Une étude théorique plus poussée serait utile de manière à modéliser les différentes capsules possibles pour ce nanotube (en tenant compte de la position des deux pentagones observés). La première étape consiste à examiner le nombre d'atomes de carbones composant une capsule d'un tel diamètre. Il est évalué à environ 250 atomes, ce qui se rapproche du fullerène icosaédrique C_{240} . L'image STM pour chacune des calottes possibles ainsi que la densité d'états correspondante pourraient alors être calculées et comparées aux mesures expérimentales. Une étude spectroscopique à basse température serait aussi nécessaire pour déterminer la positions des

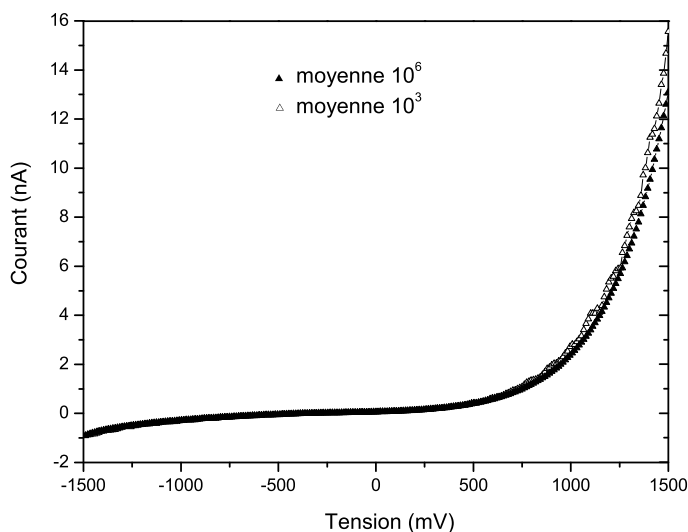


FIG. 8.10. Courbes courant électronique-tension pour une corde de nanotubes. La courbe en triangles pleins a été moyennée 10^6 fois tandis que celle en triangles creux représente la moyenne de mille mesures.

pics dans la densité d'états du bout du nanotube et sélectionner la structure de la calotte en présence, parmi toutes celles calculées.

8.4 Spectroscopie sur un nanotube monofeuillet

Après avoir obtenu la résolution atomique sur l'un des nanotubes de la corde montrée à la Figure 8.6, nous avons tenté d'effectuer de la spectroscopie sur ce nanotube. Il faut ici se rappeler que, sur le Nanoscope IIIa, en mode spectroscopique, on n'a pas accès à l'image topographique. Il convient donc de prendre des images STM jusqu'à ce que le tube que l'on veut mesurer en spectroscopie soit exactement au milieu de la figure pour ensuite passer en mode spectroscopique.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le Nanoscope permet uniquement l'enregistrement de courbes courant-tension (I-V). Il faut donc moyenner un grand nombre de fois pour que la dérivée $dI-dV$ ne soit pas noyée dans le bruit. D'autre part, lorsque le temps de mesure augmente, d'autres phénomènes, tels que la dérive ou les instabilités de la pointe, perturbent la mesure. Il faut donc faire un compromis. La Figure 8.10 présente des courbes I-V sur une corde de nanotubes. L'une est le résultat de mille acquisitions tandis que l'autre correspond à la moyenne de 10^6 mesures. On remarque clairement que, lorsqu'on ne moyenne pas assez, la courbe I-V est beaucoup plus perturbée et des pics factices apparaissent dans la densité d'états ($dI-dV$). Nous avons trouvé que le nombre de courbes optimal est de 10^6 . Au-delà de cette valeur, les courbes de spectroscopie sont très similaires.

Une des nombreuses difficultés de la STS sur un nanotube de carbone monofeuillet est de le retrouver jour après jour. En effet, la dérive minimale observée au cours de nos mesures était de 1 nm/s. Or, l'acquisition d'une courbe dure en moyenne trois à quatre jours. De plus, pendant les quelques semaines de la mesure, on ne peut pas changer de pointe car on risque à la fois de ne plus retrouver le nanotube et d'avoir une pointe de structure totalement différente.

Les paramètres de consigne sont capitaux en STS. Ils définissent la hauteur à laquelle se trouve la pointe pour toute la durée de la mesure. Sachant qu'à partir de 200 mV et 1 nA, on induit des modifications dans le nanotube, nous avons choisi une tension de 500 mV pour un courant de consigne de 101 pA. Ce dernier est très faible pour éviter une saturation à plus haute tension. La Figure 8.11 représente la moyenne de 10^6 courbes I-V sur le nanotube monofeuillet dont nous avons obtenu la résolution atomique. L'allure générale de la courbe est similaire à celle du HOPG (Figure 6.6). Cependant, on remarque que, pour une même valeur absolue de la tension, le courant est beaucoup plus important lorsqu'elle est positive que négative. Par exemple, lorsque la tension vaut -1 V, le courant est quasi nul, tandis que pour $+1$ V, il vaut environ 0,6 nA.

Un comportement similaire a déjà été mis en évidence [182]. Il s'explique partiellement par une modification de la barrière tunnel. Lorsque

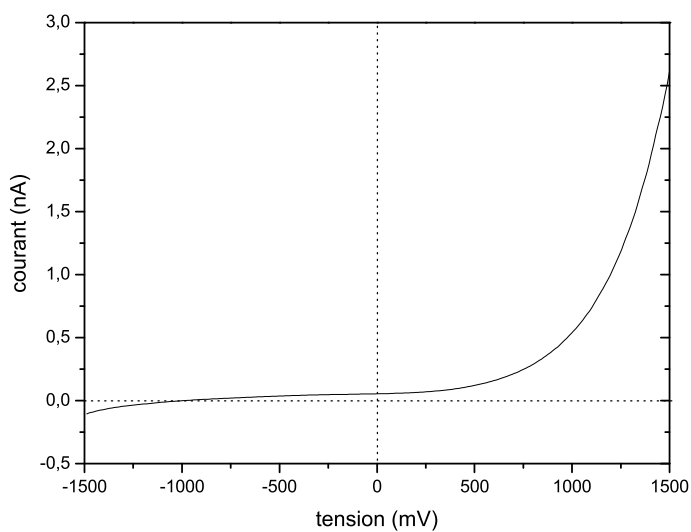


FIG. 8.11. Courbe courant électronique - tension de l'échantillon pour une corde de nanotubes monofeuillets. On remarque que, pour une même valeur absolue de la tension, le courant est beaucoup plus important à tension positive que négative.

l'échantillon est polarisé positivement, la hauteur de la barrière diminue légèrement, résultant en une augmentation du courant tunnel. De manière semblable, pour une tension négative, la hauteur de la barrière croît et le courant tunnel est moins intense. Cette explication ne peut cependant pas être la cause d'une telle différence entre les polarités positive et négative. Il se pourrait que des états localisés de la pointe entrent en jeu ou même, comme il a déjà été suggéré [182], que cette caractéristique soit intrinsèque à la corde analysée. De plus, il est aussi possible que l'air joue un rôle important dans ces mesures. Une étude théorique de cette corde, ainsi que d'autres mesures spectroscopiques sont nécessaires pour expliquer ce comportement rectificatif.

Des courbes similaires, toutes moyennées 10^6 fois, ont été obtenues sur ce faisceau pour différentes tensions de consigne. Leurs dérivées sont représentées à la Figure 8.12. Les trois courbes ont été réalisées avec un courant de consigne de 101 pA. Les triangles correspondent à une tension de 100 mV, les carrés pleins à 200 mV et les carrés creux à 500 mV. On remarque que, plus la tension de consigne diminue, c'est-à-dire plus on se rapproche du nanotube, plus la DOS devient importante. C'est tout à fait normal puisqu'à une tension de 200 mV, on se trouve plus près de la corde et donc le courant tunnel récolté est plus important. Par contre, la forme de la courbe, et notamment la taille de la bande interdite ou du plateau dans le cas des nanotubes métalliques, ne doit, en principe, pas varier. Or, plus on se rapproche du faisceau, plus la bande interdite se referme. Ainsi, alors qu'avec une tension de 500 mV, une large région (environ 1500 mV), principalement pour les tensions négatives, possède une densité d'états nulle, à 200 mV la bande interdite est réduite à environ 300 mV et à 100 mV elle a disparu.

La suppression de la bande interdite du faisceau de nanotubes, observée à très faible tension, indique que la pointe est très proche du tubule et entre en interaction forte avec celui-ci. Ce phénomène est responsable de l'observation de la résolution atomique à très faible tension sur des nanotubes monofeuillets semi-conducteurs. Aucun état localisé de l'échantillon, situé dans la bande interdite, n'est détecté. Cela peut être intrinsèque au faisceau : soit il n'y en a pas, soit la moyenne effectuée sur toute la corde rend les états localisés sur un seul tube moins visibles. Le manque de ré-

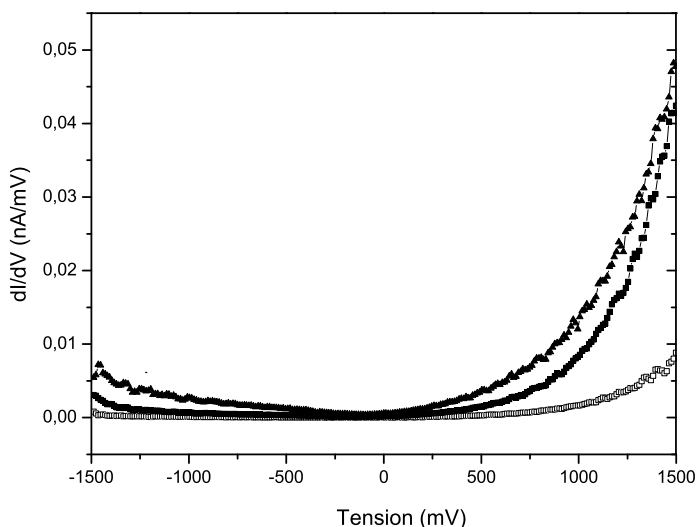


FIG. 8.12. Courbes de la densité d'états de la corde de nanotubes pour différentes tensions de consigne et un courant de 101 pA. La tension est de 100 mV pour la courbe de triangles, 200 mV pour les carrés pleins et 500 mV pour les carrés creux.

solution en tension, intrinsèque à notre appareil, rend aussi peu probable l'observation d'états localisés. En effet, notre résolution expérimentale est d'environ 150 mV.

Un autre phénomène intéressant est qu'aucune singularité de Van Hove n'est constatée. Or, si réellement on se trouve au dessus d'un nanotube monofeuillet, on devrait observer ses singularités. Leur position donne une information directe sur les indices du nanotube et permettrait de compléter les mesures de résolution atomique. Se trouvant au-dessus d'un faisceau de plusieurs nanotubes, on s'attend à voir beaucoup plus de singularités en partie superposées les unes aux autres, correspondant aux différents tubes formant la corde. Ce n'est pas le cas ici. La résolution expérimentale à température ambiante ne permet pas l'analyse de ces singularités, comme déjà montré dans la littérature [182].

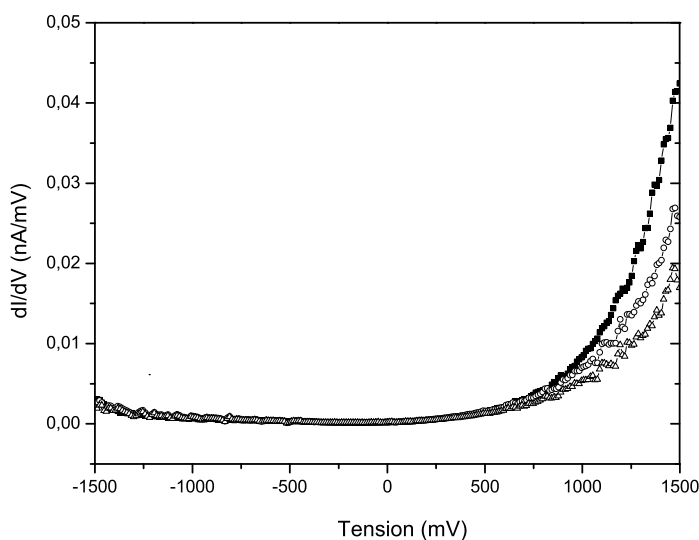


FIG. 8.13. Comparaison entre la densité d'états de la corde et celle de la surface de graphite, prises avec la même pointe. La consigne est de 200 mV et 101 pA. La courbe sur la corde est en carrés pleins, celle sur le graphite en cercles et la différence des deux en triangles.

Pour compléter nos mesures et les interpréter plus en détail, nous avons effectué, toujours dans le cadre de cette expérience, des mesures de spectroscopie sur le graphite environnant. La consigne est la même que pour la corde : 101 pA et 200 mV. La courbe a été moyennée 10^5 fois. La Figure 8.13 montre une comparaison des densités d'états du graphite et de la corde ainsi que leur différence, pour cette consigne.

On remarque que la courbe spectroscopique prise sur le faisceau et celle du graphite sont fortement similaires. Elles se recouvrent pour les tensions négatives et conservent la même allure, tout en étant très proches pour les tensions positives. Plusieurs conclusions peuvent en être tirées. Rappelons d'abord qu'au cours d'une mesure, on moyenne plus d'un million de courbes. Pour être sûr de se trouver sur la corde voici comment nous avons

procédé : une fois que la résolution atomique a été atteinte, on prend une image d'environ 20 nm par 20 nm et l'on place le nanotube exactement au milieu de l'image. On passe alors en mode spectroscopique où l'on acquiert environ 10 à 20 courbes. On revient alors en mode topographique pour voir où l'on se trouve par rapport au nanotube (et de manière plus générale, à la corde). On se repositionne au centre de la corde, sur le nanotube voulu, puis on recommence une série de 10 courbes I-V, etc.

La première conclusion de ce mode de mesure est qu'on ne se retrouve jamais exactement au même endroit sur le tube et, même, sur la corde. La spectroscopie sera donc moyennée au minimum sur toute la corde. Or, à voir la similitude des courbes de densité d'états du graphite et de la corde, tout en sachant l'importance de la dérive en cours de mesure, il semble que la pointe sensée être sur la corde, se situe en réalité dans une zone comprenant la corde et ses alentours proches. Ceci peut aussi expliquer l'absence de singularités de Van Hove dans notre courbe.

La Figure 8.13 montre de plus que, aux tensions positives, la densité d'états du graphite, tout comme celle de la corde, est beaucoup plus importante qu'aux tensions négatives. Il semble donc que ce comportement soit dû partiellement à la pointe et non intrinsèque à la corde ou au graphite. Des états localisés dans la pointe peuvent provoquer une forte augmentation du courant tunnel [97]. Il ne faut pas non plus oublier qu'à forte tension, on ne peut plus considérer le graphe de dI/dV mais il faut normaliser la conductance en prenant $d\ln I/d\ln V$. Cette normalisation provoque un aplatissement des courbes STS aux grandes tensions. Enfin, souvenons nous que, les mesures de spectroscopie ont toutes été effectuées après l'obtention de la résolution atomique sur le nanotube qui, comme nous l'avons montré, provoque des modifications importantes de la structure du tube.

Pour conclure, nous avons essayé de soustraire la courbe du graphite à celle de la corde de nanotube pour retirer plus d'informations de cette dernière. Malheureusement, comme le montre la Figure 8.13, aucune information supplémentaire n'a pu en être déduite. Il serait donc utile de refaire d'autres mesures de spectroscopie mais surtout, d'améliorer les conditions expérimentales. Ce point sera discuté dans la section suivante.

8.5 Conclusion

Nous avons, tout au long de ce chapitre, caractérisé chaque fois un peu plus les nanotubes de carbone monofeuillets. Tous les nanotubes étudiés ici proviennent du même échantillon de carbure de silicium. Nous avons tout d'abord obtenu la résolution atomique sur un nanotube monofeuillet inclus dans une corde. Les indices de ce tubule ont ensuite été calculés grâce aux informations recueillies par cette image. Ces indices permettent de savoir si le nanotube est semi-conducteur ou métallique. Nous avons poursuivi cette étude par la caractérisation complète d'une corde de nanotubes. Nous avons ainsi montré que les chiralités des tubules la composant sont différentes dans un même faisceau, tandis que le diamètre des tubules est identique. La corde analysée est composée exclusivement de nanotubes semi-conducteurs.

Nous avons alors été un pas plus loin avec l'analyse de l'extrémité d'un nanotube de carbone monofeuillet. La résolution atomique sur le nanotube ainsi que sur sa capsule permet de déterminer ses indices et de montrer qu'il s'agit d'une terminaison hémisphérique. Plusieurs pentagones ont été reconnus mais une simulation théorique serait nécessaire pour la modéliser totalement, ainsi que des mesures spectroscopiques, pour observer les pics lui correspondant dans la densité d'états.

Finalement, une étude spectroscopique a été réalisée en vue de compléter la résolution atomique obtenue sur un nanotube monofeuillet inclus dans un faisceau. Les indices de ce tube indiquent qu'il est métallique (car sa bande interdite est trop faible pour être vue par STS). Des courbes de spectroscopie à différentes tensions de consignes ont été effectuées et montrent une différence importante entre les tensions positives et négatives. De plus, il semble que la pointe interagisse fortement avec le nanotube dès que la tension devient plus petite que 200 mV. La comparaison avec le graphite semble révéler que la dérive, trop importante, empêche de rester sur la corde, et à fortiori, sur un seul nanotube.

8.6 Suggestions et perspectives

Pour conclure, au fur et à mesure de notre thèse et des problèmes rencontrés, nous nous sommes rendus compte que des modifications devaient être effectuées sur le microscope Nanoscope IIIa de manière à améliorer les mesures spectroscopiques.

Tout d'abord, il est indispensable d'introduire un détecteur synchrone pour acquérir les données de spectroscopie. Cela permettrait de diminuer fortement le bruit et donc le temps de mesure, responsable d'une grosse partie des difficultés. Ensuite, il faut absolument réduire les vibrations environnantes. Ce serait utile à la fois pour obtenir la résolution atomique et la spectroscopie. Pour cela, il faut créer ou acheter une boîte isolée acoustiquement, dans laquelle on déposerait l'appareil et son microscope optique. En effet, le système actuel (un chapeau en néoprène) est largement insuffisant. Puis, la mesure des vibrations mécaniques réalisée en collaboration avec le professeur Cardinael a montré qu'il est nécessaire d'acheter un module anti-vibrations dynamique pour éviter que la table ne bouge trop, notamment quand on marche ou qu'il y a du bruit dans les pièces voisines. Dans le même ordre d'idées, il est indispensable de "sponsoriser" le laboratoire LARN pour qu'il revoie la fermeture de sa porte située à côté du STM.

Il est aussi indispensable de contrôler la température et le taux d'humidité atmosphériques de la pièce. En effet, l'ordinateur et la présence humaine augmentent fortement la température. Bien entendu, tout ce matériel doit être installé dans une autre pièce ou ne faire absolument pas de bruit. De plus, les jours de forte humidité, une couche d'eau s'adsorbe sur tout le système et il est très difficile d'obtenir des courbes spectroscopiques valables.

L'éclairage est aussi à revoir car les néons sont très nocifs pour certains échantillons. Leurs radiations provoquent des modifications de la surface des nanotubes et de certains autres échantillons observés. Il faudrait donc envisager un éclairage parallèle, pour les échantillons à risque, composé de lampes pour chambre noire en photographie.

Nous avons aussi remarqué que, après deux heures de mesures, la dé-

rive thermique est tellement importante qu'il n'est plus possible d'obtenir la résolution atomique ou une courbe de spectroscopie. En plus des aménagements cités plus haut, il faudrait aussi considérer l'isolation thermique et acoustique de l'ordinateur et de l'électronique situés dans la pièce. Un refroidissement de cette dernière serait peut-être nécessaire. Enfin, un contrôle beaucoup plus précis de la position du scanner piézo-électrique serait obtenu par un examen mécanique de ses non-linéarités.

Tous ces changements amélioreraient énormément la qualité des images et des courbes spectroscopiques du laboratoire LASMOS. Elles ne représentent pas des dépenses insurmontables et seront très utiles à tous les futurs utilisateurs de la machine.

Conclusions

Au cours de ce travail de doctorat, nous avons mis en œuvre un nouvel appareil de microscopie et spectroscopie à effet tunnel ainsi que de microscopie à force atomique. Le Nanoscope Multimode IIIa fonctionne à l'air et à température ambiante. Il a été choisi essentiellement pour sa versatilité et ses applications possibles en biologie (il fonctionne aussi bien en STM/STS que dans tous les modes AFM et une cellule liquide est à disposition). Nous avons testé et utilisé ce microscope dans tous les modes et établi une procédure d'utilisation ainsi que divers "trucs et astuces" à l'égard des chercheurs.

Nous avons tout d'abord amélioré la méthode de préparation de la pointe du STM jusqu'à obtenir une bonne pointe dans 70 à 80 % des cas. Nous avons ensuite caractérisé les substrats métalliques utilisés pour la microscopie à effet tunnel. L'or montre des plateaux de plusieurs centaines de nm de diamètre, voire, pour certains échantillons, de quelques microns de large. La surface de ces plateaux est atomiquement plane et correspond à une orientation (111).

Nous avons par après étudié les propriétés structurales et électroniques du graphite HOPG par microscopie et spectroscopie à effet tunnel. Sa structure carbonée bidimensionnelle, très proche de celle des nanotubes, en fait un candidat idéal pour les supporter. Nous avons obtenu la résolution atomique de manière régulière sur le graphite et celle-ci a été utilisée comme indication de la qualité de la pointe. Nous montrons que, en STM, seul un atome sur deux du graphite est visible. Nous avons ensuite, grâce à plusieurs études théoriques, expliqué ce phénomène par la structure de bande du graphite. Nous avons ensuite exposé la possibilité, selon la tension de polarisation, d'observer l'une ou l'autre sorte d'atomes en surface.

Nos images STM du graphite présentent aussi une rugosité géante qui a été attribuée à des déformations élastiques de la surface et de la pointe lorsque cette dernière est très près de l'échantillon.

Des mesures de spectroscopie à effet tunnel ont alors été menées sur le graphite. La dérivée de la courbe I-V obtenue correspond à la densité d'états de l'échantillon à la position de la pointe. De nombreux efforts ont été menés pour améliorer la qualité des courbes et rechercher les meilleurs paramètres d'acquisition. En finale, la densité d'états mesurée du graphite est très similaire à celle calculée théoriquement. Nous confirmons bien le caractère semimétallique du graphite HOPG, associé à une très faible densité d'états au niveau de Fermi. Une comparaison quantitative a ensuite été réalisée entre nos courbes et la densité d'états théorique du graphite. Elle dévoile que la position de la pointe au-dessus de l'échantillon ainsi que la forme de la barrière de potentiel doivent impérativement être connus avec précision.

Une figure de Moiré a aussi été analysée en détails. Elle provient de l'orientation différente des couches de graphène sous la surface. Nous avons réalisé la résolution atomique à la fois sur le super-réseau et sur la couche de graphène supérieure. La périodicité de cette super-structure nous a permis de déterminer l'angle formé entre les feuillets graphitiques. Nous avons ensuite mené une étude théorique pour attribuer les différentes zones observées en STM aux différents types d'empilements graphitiques. Nous en avons conclu que l'empilement AAA correspond aux points de plus haute densité d'états de la super-structure et très clairs dans l'image STM. Par contre, les arrangements ABCABC ont une densité d'états beaucoup plus faible et correspondent aux trous sombres de l'image STM. L'empilement ABAB, caractéristique du graphite Bernal, possède, lui, une couleur intermédiaire. Nous avons, de plus, prouvé que la résolution atomique varie en fonction de l'empilement. Ainsi, pour les arrangements ABCABC et AAA, tous les atomes de carbone sont visibles, contrairement au graphite Bernal d'empilement ABAB. Ensuite, nous avons varié la tension de polarisation et observé, à faible tension, une nouvelle structure d'ordre 6. Nous l'expliquons par la variation de compressibilités entre différents empilements. Nous montrons enfin que l'interaction entre la pointe et l'échantillon est, dans ce cas, prépondérante.

Nous avons poursuivi par l'étude d'une autre structure de très faible extension spatiale, présente à la surface du graphite : un joint entre deux grains d'orientations différentes. A grande échelle, nous avons observé une structure hélicoïdale. Celle-ci s'est avérée être composée d'une superstructure de beaucoup plus petite taille. La résolution atomique que nous avons acquise sur cette structure témoigne qu'elle est composée essentiellement de cercles, de densités d'états plus importantes, placés périodiquement le long d'une ligne. Nous avons ensuite élaboré plusieurs modèles théoriques pour expliquer cette structure. Une image STM a ensuite été calculée pour chacun des modèles et comparée à l'expérience. Les deux premières structures prennent en compte des défauts de Stone-Wales et indiquent que la présence de pentagones dans un réseau hexagonal induit des structures circulaires dans l'image STM. Le dernier modèle reproduit encore plus précisément un joint entre deux grains graphitiques. Grâce à ces trois modèles, nous avons pu repérer des pentagones et identifier leur signature STM dans notre image. Nous avons de plus déduit que la structure de la jonction entre deux grains graphitiques était composée d'une succession de pentagones et heptagones, et ce, à partir de l'image STM expérimentale.

Après avoir étudié en détail le substrat de graphite HOPG, nous avons poursuivi notre recherche vers la miniaturisation par l'analyse de nanotubes de carbone multiparois hélicoïdaux. Toute cette recherche a été menée lors de notre séjour au laboratoire VSM de la K.U.Leuven.

La première étape a consisté en la recherche de ces hélices. Pour cela, un réseau de croix en or a été préalablement dessiné sur le substrat d'oxyde de silicium. Un microscope électronique (SEM) est ensuite utilisé pour repérer les hélices parmi tous les nanotubes. Nous avons trouvé une hélice très fine de plus de 3 micromètres de long. Nous avons déduit, de l'analyse par SEM de cette hélice, son pas (113 nm) et sa largeur (environ 153 nm). Le diamètre du tubule, lui aussi mesuré par SEM, montre qu'il est multifeuillet et composé de plus d'une cinquantaine de parois. De manière à obtenir des informations complémentaires sur la forme de cette hélice, une étude par microscopie à force atomique a été opérée. Cette technique donne une image en trois dimensions de l'objet analysé. Grâce au réseau

de croix en or, nous avons retrouvé exactement le même nanotube par AFM.

Cette analyse nous a permis d'évaluer la hauteur de ce nanotube hélicoïdal. Curieusement, cette hauteur ne correspond pas à la largeur observé en SEM. Nous avons alors envisagé plusieurs possibilités pour expliquer cette différence. Nous avons considéré à la fois des facteurs intrinsèques à l'hélice (sa déformation, ses paramètres de croissance), ceux liés à la mesure AFM (amortissement hydrodynamique, écrasement de l'hélice, transfert d'énergie) ainsi que des problèmes induits par la préparation (capillarité, influence des mesures SEM).

Nous en concluons qu'une contamination résultant de l'utilisation du microscope électronique est à l'origine de cette différence. Cette contamination, associée à l'action du faisceau électronique, a formé une couche de polymères organiques à la surface de l'échantillon. Elle est responsable de la forte diminution de hauteur vue par AFM. Une preuve supplémentaire est apportée par une comparaison entre des profils AFM pris avant et après passage au SEM. Des mesures de modulation de force ont ensuite été effectuées sur ce nanotube hélicoïdal. Elles témoignent de l'importance de la forme de la pointe, ainsi que de la rigidité du levier pour étudier les propriétés élastiques de structures de dimensionalité réduite. Ainsi, dans les hélices de très faible pas, comme celle que nous avons analysée, il n'a pas été possible de voir les parties du tubes accrochées au substrat.

Ces mesures présentent une méthode simple et efficace de situer des objets nanoscopiques très rares comme les nanotubes hélicoïdaux. Elles montrent en outre la présence d'hélices très longues et très fines. Celles-ci sont des candidates idéales pour de nombreuses applications comme les nano-solénoïdes ou les nano-velcros.

Nous avons continué notre recherche par l'analyse de structures unidimensionnelles : les nanotubes monofeuillets. Plusieurs sources ont été testées : tout d'abord, des nanotubes produits dans le laboratoire de RMN par décomposition catalytique d'acétylène, ensuite, des nanotubes achetés à la Rice University et fabriqués par ablation laser ainsi que d'autres provenant de l'université de Montpellier et créés par décharge d'arc élec-

trique. Enfin, un échantillon a été fourni par R. Martel (IBM, USA). Ce dernier échantillon est de loin le meilleur de tous et consiste en un substrat de SiC servant de base à la croissance des nanotubes. On évite ainsi toutes les difficultés liées aux solvants, aux catalyseurs et au dépôt.

Sur cet échantillon, nous avons obtenu la résolution atomique sur différents nanotubes monofeuillets faisant tous partie de petites cordes. En mesurant l'angle chiral ainsi que le diamètre des nanotubes, il nous a été possible de déterminer leurs indices et donc leur caractère métallique ou semi-conducteur. Nous avons ainsi analysé des nanotubes semi-conducteurs ainsi qu'un nanotube métallique. Nous avons aussi montré que la résolution atomique sur un nanotube n'est obtenue que lorsque l'interaction entre la pointe et l'échantillon est très forte. La résolution atomique a, de plus, été réalisée simultanément sur tous les nanotubes formant une corde. Elle prouve que ces tubules n'ont pas tous le même angle chiral. La confirmation de la morphologie de ces structures nanoscopiques à une dimension ainsi que leur analyse de manière routinière à l'air (réalisée sur l'échantillon de IBM) est un des grands défis que nous avons relevé au cours de cette thèse. Notamment grâce à leur taille, les cordes de nanotubes monofeuillets sont, de plus, beaucoup plus faciles à observer et à manipuler. La détermination de la chiralité des différents tubes d'une corde laisse entrevoir de nombreuses possibilités d'applications : on pourrait modeler la corde (nombre de tubes, leurs caractéristiques électroniques, leurs positions respectives dans la corde, sa séparation en plusieurs petites cordes...) de manière à obtenir les propriétés électroniques et structurales demandées, et ce à l'échelle nanoscopique.

Ensuite, la résolution atomique a été réalisée sur l'extrémité d'un nanotube monofeuillet. Ces résultats montrent la forme de la calotte et, pour la première fois la résolution atomique sur les pentagones la composant. Ceux-ci sont responsables de la présence de pics dans la densité d'états locale, visibles par spectroscopie STS. Nos mesures ouvrent une voie à la reconnaissance et au contrôle de la présence et de la morphologie des capsules. Il serait ainsi possible de commander un nanotube avec une certaine forme de capsule selon son application. La position des pentagones étant reliée au nombre et à la position des pics dans la densité d'états, il sera probablement possible créer des nanotubes avec le profil de densité

d'états souhaité et par exemple, la présence d'un pic à une tension bien déterminée.

Enfin, une étude par spectroscopie à effet tunnel a été conduite sur une corde de nanotubes monofeuillets. Elle met en avant les difficultés d'une telle spectroscopie à température ambiante et à l'air. Nous proposons de nombreux aménagements de manière à poursuivre dans cette voie-là. En effet, la spectroscopie sur des nanotubes monofeuillets permettrait non seulement de confirmer la théorie selon laquelle ils sont semi-conducteurs ou métalliques mais aussi de mesurer la largeur de leur bande interdite ou du plateau entre les deux premières singularités de Van Hove. De plus, on pourrait étudier l'influence de la présence d'air sur les courbes spectroscopiques. Cette phase est indispensable en vue d'applications industrielles des nanotubes, notamment dans les ordinateurs.

De nombreuses autres expériences sont envisagées pour poursuivre notre travail. Tout d'abord, dans le cas des nanotubes multiparois, il serait fort intéressant de faire de la modulation de force sur un nanotube comme celui que nous avons observé. Cette hélice est beaucoup plus longue que les autres, mais aussi, beaucoup plus fine. Il est donc probable que les tensions élastiques en son sein soient plus importantes. La caractérisation de son module de Young nous renseignerait sur la possibilité de créer des nano-ressorts par exemple. De plus, une analyse par STM serait idéale pour étudier la densité d'états de ces structures. On pourrait alors enfin envisager leur utilisation comme nano-solénoïdes.

Dans le cas des nanotubes monofeuillets, plusieurs efforts restent à faire. L'échantillon de Richard Martel est tellement beau qu'il ouvre la voie à de nombreuses mesures intéressantes. Une fois les aménagements du local de la STM et de l'appareil en lui-même effectuées, il serait très intéressant de poursuivre l'analyse des nanotubes monofeuillets par l'observation d'un nanotube seul ainsi que de défauts en surface comme les pentagones que nous avons observés sur le joint de grains.

La spectroscopie à effet tunnel comporte un énorme intérêt. Nous avons montré que, pour le bout d'un nanotube, elle permettrait l'observation de plusieurs pics situés entre les premières singularités de Van Hove

mais aussi de déterminer avec précision la structure de la capsule. De plus, en améliorant la résolution grâce à la méthode de la détection synchrone, il serait possible d'observer les singularités de Van Hove dans un nanotube monofeuillet. De même, il serait fort intéressant d'étudier l'influence des courbes de spectroscopie et de la résolution atomique en fonction de la distance pointe-nanotube. On pourrait alors mettre en valeur la tension à laquelle le point de contact s'effectue et voir la bande interdite se refermer.

En conclusion, nous avons étudié par microscopies et spectroscopie à champ proche des structures carbonées de dimensions de plus en plus réduites et, ce, à température ambiante et à l'air. Cette recherche montre qu'à partir d'une même structure de base, un changement de géométrie provoque des variations importantes dans les propriétés électroniques et structurales du matériau. Ainsi, alors que le graphite est semimétallique, les nanotubes de carbone monofeuillets, correspondant à une feuille de graphène enroulée sur elle-même, deviennent semi-conducteurs ou métalliques. Contrairement à cela, de nombreuses caractéristiques topographiques locales sont conservées lorsque l'on passe de deux dimensions à une seule. Ainsi, bien que le nanotube ne soit composé que d'un feuillet graphitique, seul un atome sur deux est visible, comme dans le cas du graphite à deux dimensions. De plus, les cercles de plus haute densité d'états, signifiant la présence de pentagones sur une surface plane, ne sont que peu modifiés lorsqu'ils se situent sur un tube. La présence d'air lors des mesures ne semble modifier en profondeur ni la morphologie de ces structures carbonées, ni ses propriétés électroniques. Elle complique simplement les mesures de manière assez importante. Il serait cependant fort intéressant d'analyser l'impact réel de l'atmosphère ambiante (air, atmosphère inerte, etc) sur les courbes de spectroscopie notamment grâce à des mesures sous atmosphère d'argon ou d'azote. Il serait alors possible de déterminer quel est le gaz dont la présence influence le moins les mesures.

Annexe A

Théorie de la Microscopie à effet tunnel

A.1 Approche de Bardeen modifiée

Considérons une pointe s'approchant de l'échantillon, comme présenté à La Figure 1.2. La pointe a un potentiel $U_t(r)$ et l'échantillon a un potentiel $U_s(r)$. On pose ces potentiels de telle manière que

$$U = U_s + U_t \quad \text{et} \quad U_s U_t = 0$$

Au temps $t < 0$, on considère que la pointe ne s'est pas encore approchée de l'échantillon. On a donc $U_t = 0$ et l'équation de Schrödinger pour l'échantillon est :

$$(T + U_s)\psi_\mu = E_\mu\psi_\mu \quad \text{avec} \quad T = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 \quad (\text{A.1})$$

ψ_μ sont les fonctions d'onde non perturbées de l'échantillon et E_μ ses valeurs propres.

Au temps $t > 0$, on approche la pointe de la surface et le système évolue selon l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (T + U_s + U_t) \psi \quad (\text{A.2})$$

et les fonctions d'onde de la pointe sont définies par

$$(T + U_t) \chi_\nu = E_\nu \chi_\nu \quad (\text{A.3})$$

$$\psi = \sum_\nu a_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \quad (\text{A.4})$$

soit,

$$\psi(t) = \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \quad (\text{A.5})$$

C'est-à-dire une combinaison linéaire d'états finaux (de la pointe) et un seul état initial. En effet, on considère uniquement le cas des électrons passant d'un état occupé de l'échantillon à un état vide de la pointe. Pour cela, il faut que tous les $c_\nu(t) = 0$ car au temps $t = 0$, aucun état final n'est occupé.

En remplaçant la fonction d'onde ψ dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \right] = (T + U_s + U_t) \left[\psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \right] \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow & i\hbar(-iE_\mu/\hbar)\psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + i\hbar \sum_\nu \frac{dc_\nu(t)}{dt} \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \\ & + i\hbar \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu (-iE_\nu/\hbar) e^{-iE_\nu t/\hbar} = \\ & \underbrace{T\psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + U_s\psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar}}_{E_\mu \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar}} \\ & + \underbrace{T \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} + U_t \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar}}_{E_\nu \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar}} \\ & + U_t \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + U_s \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow & E_\mu \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + i\hbar \sum_\nu \frac{dc_\nu(t)}{dt} \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \\
& + \sum_\nu c_\nu(t) E_\nu \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} = E_\mu \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} \\
& + U_t \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + \sum_\nu c_\nu(t) E_\nu \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \\
& + U_s \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar}
\end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow & i\hbar \sum_\nu \frac{dc_\nu(t)}{dt} \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} = \\
& U_t \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + U_s \sum_\nu c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar}
\end{aligned} \tag{A.9}$$

et en projetant sur $\langle \chi_\lambda |$, on obtient :

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow & i\hbar \frac{dc_\lambda(t)}{dt} e^{-iE_\lambda t/\hbar} = \\
& \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle e^{-iE_\mu t/\hbar} + \sum_\nu c_\nu(t) \langle \chi_\lambda | U_s | \chi_\nu \rangle e^{-iE_\nu t/\hbar}
\end{aligned} \tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow & i\hbar \frac{dc_\lambda(t)}{dt} = \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle e^{-i(E_\mu - E_\lambda)t/\hbar} \\
& + \sum_\nu c_\nu(t) \langle \chi_\lambda | U_s | \chi_\nu \rangle e^{-i(E_\nu - E_\lambda)t/\hbar}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Or, comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, le coefficient de transmission est très faible. Le nombre d'électrons passant par effet tunnel de la pointe vers l'échantillon est par conséquent très petit. Ceci équivaut à $c_\nu(t)$ tendant vers zéro. On se restreint donc dans notre calcul à la première itération : $c_\nu(t) = 0$.

$$\Rightarrow i\hbar \frac{dc_\lambda(t)}{dt} = \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle e^{-i(E_\mu - E_\lambda)t/\hbar} \quad (\text{A.12})$$

$$\Leftrightarrow i\hbar c_\lambda(t) = \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle \int_0^t e^{-i(E_\mu - E_\lambda)t/\hbar} dt \quad (\text{A.13a})$$

$$= \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle \left[\frac{e^{-i(E_\mu - E_\lambda)t/\hbar} - 1}{-i(E_\mu - E_\lambda)/\hbar} \right] \quad (\text{A.13b})$$

$$= \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle \left[\frac{e^{-i(E_\mu - E_\lambda)t/2\hbar} (e^{i(E_\mu - E_\lambda)t/2\hbar} - e^{-i(E_\mu - E_\lambda)t/2\hbar})}{-i(E_\mu - E_\lambda)/\hbar} \right] \quad (\text{A.13c})$$

$$= \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle \frac{e^{-i(E_\mu - E_\lambda)t/2\hbar} 2\hbar \sin[(E_\mu - E_\lambda)t/2\hbar]}{(E_\lambda - E_\mu)} \quad (\text{A.13d})$$

$$\Leftrightarrow c_\lambda(t) = \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle \frac{2 \sin[(E_\mu - E_\lambda)t/2\hbar]}{i(E_\lambda - E_\mu)} e^{-i(E_\mu - E_\lambda)t/2\hbar} \quad (\text{A.14})$$

$$\Rightarrow |c_\lambda(t)|^2 = 4 |\langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle|^2 \frac{\sin^2[(E_\lambda - E_\mu)t/2\hbar]}{(E_\lambda - E_\mu)^2} \frac{\hbar^2}{\hbar^2} \quad (\text{A.15})$$

Or, pour une fonction

$$P(x) = \frac{\sin^2(xt/2)}{x^2},$$

on a

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = \frac{\pi}{2} |t|,$$

et donc

$$P(x) = \frac{\sin^2(xt/2)}{x^2} = t \frac{\pi}{2} \delta(x) \quad \text{si } t \rightarrow \infty. \quad (\text{A.16})$$

Si l'on utilise cette formule dans notre équation A.15, on obtient :

$$\Rightarrow P_\lambda = \frac{|c_\lambda(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_\mu) \quad (\text{A.17})$$

Cette équation est la **Règle d'or de Fermi**. P_λ est la probabilité de transition d'un électron de l'état ψ_μ vers un état χ_λ dans le cas d'une perturbation au premier ordre.

A.1.1 Elements de matrice de Bardeen

$$\langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle = \int_{\text{pointe}} \psi_\mu(\vec{r}) U_t(\vec{r}) \chi_\lambda^*(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (\text{A.18a})$$

$$= \int_{\text{pointe}} \psi_\mu(\vec{r}) [E_\lambda - T] \chi_\lambda^*(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (\text{A.18b})$$

Or, dans le cas d'une transition élastique, $E_\lambda = E_\mu$ à cause de la règle d'or de Fermi. On a donc,

$$\langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle = \int_{\text{pointe}} \chi_\lambda^*(\vec{r}) E_\mu \psi_\mu(\vec{r}) d\vec{r}^3 - \int_{\text{pointe}} \psi_\mu(\vec{r}) T(\vec{r}) \chi_\lambda^*(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (\text{A.19})$$

Or, dans la pointe, $U_s = 0$ et $E_\mu = (T + U_s)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \chi_\lambda | U_t | \psi_\mu \rangle &= \int_{\text{pointe}} \chi_\lambda^*(\vec{r}) T \psi_\mu(\vec{r}) d\vec{r}^3 \\ &\quad - \int_{\text{pointe}} \psi_\mu(\vec{r}) T(\vec{r}) \chi_\lambda^*(\vec{r}) d\vec{r}^3 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\text{pointe}} [\chi_\lambda^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_\mu(\vec{r}) - \psi_\mu(\vec{r}) \nabla^2 \chi_\lambda^*(\vec{r})] d\vec{r}^3 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Deuxième théorème de Green :

$$\int_{volume} [f \nabla^2 g - g \nabla^2 f] dr^3 = \int_{\Sigma} [f \vec{\nabla} g - g \vec{\nabla} f] \cdot d\vec{S} \quad (\text{A.21})$$

En utilisant ce dernier théorème,

$$\Rightarrow \langle \chi_{\lambda} | U_t | \psi_{\mu} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} [\chi_{\lambda}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_{\mu}(\vec{r}) - \psi_{\mu}(\vec{r}) \vec{\nabla} \chi_{\lambda}^*(\vec{r})] \cdot d\vec{S} \quad (\text{A.22})$$

avec Σ une surface quelconque entourant la pointe.

Par la suite, on notera ces éléments de matrice par

$$M_{\lambda\mu} = \langle \chi_{\lambda} | U_t | \psi_{\mu} \rangle \quad (\text{A.23})$$

On a donc, comme mentionné à l'équation A.17, la probabilité qu'un électron passe d'un état E_{λ} à un état E_{μ} par effet tunnel qui vaut :

$$P_{\lambda} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\lambda\mu}|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\mu}). \quad (\text{A.24})$$

Pour calculer le courant tunnel passant entre la pointe et l'échantillon, il faut sommer ces probabilités pour chaque énergie. On obtient alors

$$\Rightarrow I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu, \nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eV)] \quad (\text{A.25})$$

Dans cette somme, la charge de l'électron a été rajoutée car P_{λ} est une probabilité de transition, or, ce que l'on veut c'est un courant de charges. De plus, c'est une double somme parce que l'on somme sur tous les états de la pointe et de l'échantillon. Dans cette équation, $f(E_{\mu})$ est la probabilité d'avoir un état initial occupé et $[1 - f(E_{\nu} + eV)]$ est la probabilité d'avoir un état final vide.

De plus, pour avoir le courant tunnel total, il faut sommer le courant tunnel dans les deux sens, c'est-à-dire,

$$\begin{aligned}
\Rightarrow I &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \\
&\quad \{f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] - f(E_\nu + eV)[1 - f(E_\mu)]\} \\
&= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) [f(E_\mu) - f(E_\nu + eV)] \quad (\text{A.26})
\end{aligned}$$

Et pour avoir le courant tunnel compris entre E_F et $E_F + eV$, il faut transformer la double somme en intégrale. De plus, le nombre d'électrons dont l'énergie est comprise entre E et $E+dE$ est de :

$$\nu(E)dE = f(E)\rho(E)dE \quad (\text{A.27})$$

avec $f(E)$ la fonction de Fermi-Dirac et $\rho(E)$ la densité d'états.

$$\begin{aligned}
\Rightarrow I &= \frac{2\pi e}{\hbar} 2 \int_{-\infty}^{\infty} |M_{\nu\mu}|^2 [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \\
&\quad \rho_t(E_F + \epsilon) \rho_s(E_F - eV + \epsilon) d\epsilon \quad (\text{A.28})
\end{aligned}$$

Le facteur 2 vient de la double somme.

A.2 Théorie de Tersoff et Hamman

Evaluons d'abord les éléments de la matrice M dans l'approximation de Tersoff et Hamman. On a :

$$|M_{\nu\mu}| = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} \left[\chi_{\nu}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_{\mu}(\vec{r}) - \psi_{\mu}(\vec{r}) \vec{\nabla} \chi_{\nu}^*(\vec{r}) \right] \cdot d\vec{S} \quad (\text{A.29})$$

A.2.1 Les fonctions d'onde de la surface

On considère la fonction d'onde de l'échantillon ψ_{μ} dans la région du vide (càd là où la tension est négligeable). Dans les deux directions $\vec{x}$ et

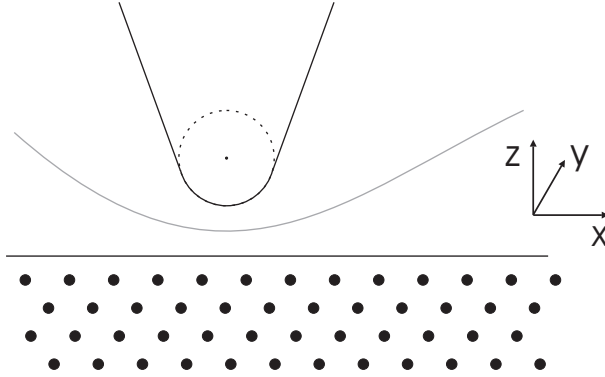


FIG. A.1. Schéma du principe de l'effet tunnel dans l'approximation de Tersoff et Hamman. Σ est une surface quelconque localisée dans la barrière tunnel.

$\vec{y}$, elle doit correspondre à une onde de Bloch associée à la périodicité de l'échantillon.

$$\psi_{\mu} = \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.30})$$

Par contre, dans la direction z , la fonction d'onde satisfait l'équation de Schrödinger dans le vide :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E\psi \quad (\text{A.31})$$

et si on décompose la fonction d'onde ψ sous la forme d'une onde de Bloch à deux dimensions :

$$\psi = F(z) e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.32})$$

on obtient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) F(z) e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = EF(z) e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.33})$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m} F(z) \left[i^2 (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G})^2 \right] + VF(z) = EF(z) \quad (\text{A.34})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} = \frac{\hbar^2}{2m} F(z) (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G})^2 + (V - E)F(z) \quad (\text{A.35})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} = \left\{ \frac{2m(V - E)}{\hbar^2} + (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G})^2 \right\} F(z) \quad (\text{A.36})$$

Or, on sait que

$$\kappa^2 = \frac{2m(V - E)}{\hbar^2}. \quad (\text{A.37})$$

Cette équation admet comme solutions :

$$F(z) = A e^{-\sqrt{\kappa^2 + (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G})^2} z} + B e^{\sqrt{\kappa^2 + (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G})^2} z} \quad (\text{A.38})$$

Et la deuxième partie de cette solution n'est pas valide car elle diverge lorsque z tend vers l'infini. On a donc, pour la fonction d'onde de l'échantillon située dans le vide :

$$\boxed{\psi_{\mu} = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} e^{-\sqrt{\kappa^2 + (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G})^2} z} e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}} \quad (\text{A.39})$$

avec Ω_s le volume de l'échantillon. Il est ici utilisé comme facteur de normalisation. Cette expression est une expression générale pour la fonction d'onde de l'échantillon dans la région du vide. Pour une surface non périodique, la somme sur $\vec{G}$ devient une intégrale.

A.2.2 Les fonctions d'onde de la pointe

Considérons maintenant la fonction d'onde de la pointe dans la région du vide. Elle doit, elle aussi, satisfaire l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\chi = E\chi \quad (\text{A.40})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\chi = (V(\vec{r}) - E)\chi \quad (\text{A.41})$$

$$\Delta\chi = \frac{2m}{\hbar^2}(V(\vec{r}) - E)\chi \quad (\text{A.42})$$

Et les fonctions d'onde de la pointe sont de symétrie sphérique. On exprime donc le laplacien en coordonnées sphériques :

$$\Delta\chi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\chi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\chi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\chi}{\partial\varphi^2}\right] \quad (\text{A.43})$$

Or, l'opérateur du carré du moment de la particule, est :

$$L^2 = -\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right] \quad (\text{A.44})$$

En remplaçant dans notre équation A.42, on obtient :

$$\frac{2m}{\hbar^2}(V(\vec{r}) - E)\chi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\chi}{\partial r}\right) - \frac{L^2}{r^2}\chi \quad (\text{A.45})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m}\left[-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\chi}{\partial r}\right) + \frac{L^2}{r^2}\chi\right] + (V(\vec{r}) - E)\chi = 0 \quad (\text{A.46})$$

$$\Leftrightarrow \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \chi}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{r^2} \chi \right] + \frac{2m(V(\vec{r}) - E)}{\hbar^2} \chi = 0 \quad (\text{A.47})$$

Ensuite, comme la structure de la pointe n'est pas connue, on la modèle comme un puits de potentiel sphérique local. On prend donc des solutions du type :

$$\chi = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.48})$$

or,

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.49})$$

Si l'on prend l'équation radiale, on arrive à :

$$\Rightarrow -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2m(V(\vec{r}) - E)}{\hbar^2} R(r) = 0 \quad (\text{A.50})$$

et on ne peut résoudre cette équation que si l'on connaît le potentiel $V(\vec{r})$. Dans notre cas, on le considère comme constant. On obtient ainsi la formule :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + \kappa^2 \right] R(r) = 0 \quad (\text{A.51})$$

$$\Rightarrow \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - [l(l+1) + \kappa^2 r^2] R(r) \right\} = 0 \quad (\text{A.52})$$

$$\text{posons : } u = \kappa r \Rightarrow \begin{cases} du &= \kappa dr \\ \frac{d}{dr} &= \kappa \frac{d}{du} \end{cases}$$

le premier terme devient :
$$\frac{1}{\kappa} \frac{d}{du} \left(u^2 \frac{d}{du} R(u) \right) \quad (\text{A.53})$$

le deuxième terme devient :
$$-[l(l+1) + u^2] \frac{1}{\kappa} R(u)$$

On obtient donc comme équation :

$$\frac{1}{\kappa} \left\{ \frac{d}{du} \left(u^2 \frac{dR(u)}{du} \right) - [u^2 + l(l+1)] R(u) \right\} = 0 \quad (\text{A.54})$$

et cette équation a comme solutions particulières les fonctions de Bessel sphériques modifiées

$$\begin{cases} i_n(x) &= i^{-n} j_n(ix) \\ k_n(x) &= -(i)^n h_n^{(1)}(ix) \end{cases}$$

avec $j_n(x)$ et $h_n(x)$ les fonctions de Bessel sphériques. Les formules de Rayleigh nous donnent :

$$\begin{cases} j_n(x) &= (-1)^n x^n \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^n \frac{\sin x}{x} \\ h_n^{(1)}(x) &= -i(-1)^n x^n \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^n \frac{e^{ix}}{x} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} i_n(x) &= x^n \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^n \frac{\sinh x}{x} \\ k_n(x) &= (-1)^n x^n \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^n \frac{e^{-x}}{x} \end{cases}$$

et ces deux solutions $i_l(x)$ et $k_l(x)$ sont linéairement indépendantes. Cependant, les fonctions $i_l(x)$ divergent lorsque x tend vers l'infini, ce qui n'est pas correct dans le cas de notre pointe. Cette solution est donc

rejetée. Seuls les $k_l(u)$ sont solutions de l'équation radiale. On a donc les fonctions d'onde de la pointe sous la forme :

$$\chi(r, \theta, \varphi) = ck_l(\kappa r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.55})$$

avec c une constante. Tersoff et Hamman ont pris le modèle d'une orbitale $1s$, c'est-à-dire $l = 0$ et $m = 0$. On arrive donc à

$$\chi_\nu = c \frac{1}{\kappa r} e^{-\kappa r} \quad (\text{A.56})$$

Mais il faut encore trouver la constante c de manière à normaliser la fonction d'onde. On voudrait la normaliser au bord de la pointe. En $r = R$, on a

$$\chi_\nu = c \frac{1}{\kappa R} e^{-\kappa R} \quad (\text{A.57})$$

on obtient donc pour la constante c :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} c_t \quad (\text{A.58})$$

et cette fonction d'onde est correctement normalisée lorsque

$$\int_{\text{pointe}} |\chi_\nu|^2 dr^3 = \frac{|c_t|^2}{\Omega_t} \Omega_t = 1 \quad \Rightarrow c_t = 1 \quad (\text{A.59})$$

Les fonctions d'onde de la pointe dans la région du vide sont donc :

$$\boxed{\chi_\nu = \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{1}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|}} \quad (\text{A.60})$$

A.2.3 Calcul de la matrice de Bardeen

Maintenant qu'on connaît la forme des fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon dans la région du vide, on peut calculer les éléments $M_{\nu\mu}$ de la matrice tunnel. Pour cela, utilisons la fonction de Green. La fonction de Green de l'équation de Schrödinger est définie par :

$$[\nabla^2 - \kappa^2] G(\vec{r}, \vec{r}_0) \triangleq -\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (\text{A.61})$$

et

$$G(\vec{r}, \vec{r}_0) \triangleq \frac{e^{-\kappa|\vec{r} - \vec{r}_0|}}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (\text{A.62})$$

avec la condition aux limites que $G(\vec{r}, \vec{r}_0)$ est régulière lorsque $|\vec{r} - \vec{r}_0|$ tend vers l'infini.

$$\Rightarrow G(\vec{r}, \vec{r}_0) = \frac{\kappa}{4\pi} k_0(\kappa\rho) \quad (\text{A.63})$$

avec k_0 la première fonction de Bessel sphérique modifiée. On a donc,

$$\chi_\nu = \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{1}{\kappa} 4\pi G(\vec{r}, \vec{r}_0) \quad (\text{A.64})$$

et l'élément de matrice tunnel $M_{\nu\mu}$ devient :

$$M_{\nu\mu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\chi_\nu^* \nabla \psi_\mu - \psi_\mu \nabla \chi_\nu^*) \cdot \vec{n} dS \quad (\text{A.65})$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{4\pi}{\kappa} \\ &\quad \times \int_{\Sigma} (G(\vec{r}, \vec{r}_0) \nabla \psi_\mu - \psi_\mu \nabla G(\vec{r}, \vec{r}_0)) \cdot \vec{n} dS \quad (\text{A.66}) \end{aligned}$$

Parce que $G(\vec{r}, \vec{r}_0)$ est une fonction réelle. On utilise ensuite le théorème de Green pour passer d'une intégrale de surface à une intégrale sur tout le volume de la pointe :

$$\begin{aligned}
M_{\nu\mu} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{4\pi}{\kappa} \\
&\times \int_{\Omega_t} (G(\vec{r}, \vec{r}_0) \nabla^2 \psi_\mu - \psi_\mu \nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}_0)) dV \quad (\text{A.67})
\end{aligned}$$

et si l'on se rappelle les deux équations

$$\begin{cases} [\nabla^2 - \kappa^2] G(\vec{r}, \vec{r}_0) &= -\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \\ \nabla^2 \psi_\mu &= \kappa^2 \psi_\mu \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow M_{\nu\mu} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{4\pi}{\kappa} \int_{\Omega_t} G(\vec{r}, \vec{r}_0) \kappa^2 \psi_\mu \\
&- \{ \psi_\mu (-\delta(\vec{r}, \vec{r}_0) + \kappa^2 G(\vec{r}, \vec{r}_0)) \} dV \quad (\text{A.68})
\end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow M_{\nu\mu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{4\pi}{\kappa} \int_{\Omega_t} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \psi_\mu(\vec{r}) dV \quad (\text{A.69})$$

$$\Leftrightarrow \boxed{M_{\nu\mu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{4\pi}{\kappa} \psi_\mu(\vec{r}_0)} \quad (\text{A.70})$$

A.2.4 Calcul du courant tunnel

On peut donc maintenant calculer le courant tunnel à partir de la formule A.25 :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu, \nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] \quad (\text{A.71})$$

Et, comme pour la théorie de Bardeen, lorsqu'on somme le courant dans les deux sens, on obtient :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) [f(E_\mu) - f(E_\nu + eV)] \quad (\text{A.72})$$

Et dans la limite des basses températures ($T \approx 0\text{K}$), on peut approximer la fonction de Fermi-Dirac par une fonction de Heavyside :

$$f(E) = 1 - \Theta(E - E_F) \quad (\text{A.73})$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow I &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \\ &\times [1 - \Theta(E_\mu - E_F) - (1 - \Theta(E_\nu + eV - E_F))] \quad (\text{A.74}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \\ &\times [\Theta(E_\nu + eV - E_F) - \Theta(E_\mu - E_F)] \quad (\text{A.75}) \end{aligned}$$

Et si on travaille à très faible tension ($eV \ll$), on peut développer la fonction de Heaviside en série autour de $E_\nu - E_F$:

$$\Theta(E_\nu + eV - E_F) \simeq \Theta(E_\nu - E_F) + \delta(E_\nu - E_F)eV \quad (\text{A.76})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow I &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \\ &\times [\Theta(E_\nu - E_F) + \delta(E_\nu - E_F)eV - \Theta(E_\mu - E_F)] \quad (\text{A.77}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\nu\mu}|^2 \\ &\times \underbrace{\delta(E_\mu - E_\nu) [\Theta(E_\nu - E_F) - \Theta(E_\mu - E_F)]}_{\text{toujours nul}} \quad (\text{A.78}) \end{aligned}$$

$$+ \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\nu\mu}|^2 eV \delta(E_\mu - E_\nu) \delta(E_\nu - E_F) \quad (\text{A.79})$$

$$I = \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (\text{A.80})$$

et en remplaçant les éléments de la matrice de Bardeen par leur valeur, on obtient pour le courant tunnel :

$$I = \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \frac{1}{\Omega_t} \kappa^2 R^2 e^{2\kappa R} \frac{16\pi^2}{\kappa^2} |\psi_\mu(\vec{r}_0)|^2 \times \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (\text{A.81})$$

or,

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \Leftrightarrow \phi = (V - E) = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad (\text{A.82})$$

Donc,

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V}{\hbar} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{\phi^2}{\kappa^2} \frac{1}{\Omega_t} \frac{1}{\kappa^2} R^2 e^{2\kappa R} |\psi_\mu(\vec{r}_0)|^2 \times \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (\text{A.83})$$

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V}{\hbar} \frac{\phi^2}{\kappa^4} \frac{R^2}{\Omega_t} e^{2\kappa R} \sum_{\mu} \sum_{\nu} |\psi_\mu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (\text{A.84})$$

et, en se rappelant que

$$\frac{1}{\Omega_t} \sum_{\nu} |\chi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) = D_t(E_F) \quad (\text{A.85})$$

avec $D_t(E_F)$ la densité d'états par unité de volume de la pointe.

On obtient,

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V}{\hbar} \frac{\phi^2}{\kappa^4} R^2 e^{2\kappa R} \sum_{\mu} |\psi_{\mu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) D_t(E_F)$$

(A.86)

Annexe B

Caractéristiques des leviers et pointes AFM

Olympus Oxide-Sharpened Silicon Nitride Probe

Il y a trois types de pointes en Si_3N_4 qui sont essentiellement différenciées par l'épaisseur et la forme du levier. Les pointes utilisées dans le mode contact étaient essentiellement des pointes du type OTR8.

Type	Modèle OTR4
constante de raideur	0.02, 0.08 N/m
fréquence de résonance	11 kHz, 34 kHz (typiquement)
rayon de courbure de la pointe	≤ 20 nm
longueur du levier	100 et 200 μm
configuration du levier	en triangle
épaisseur du levier	400 nm
couche réfléchissante	Au/Cr
forme de la pointe	pyramidale carrée
demi-angle d'ouverture de la pointe	35°

Type	Modèle OTR8
constante de raideur	0.15, 0.57 N/m
fréquence de résonance	24 kHz, 73 kHz (typ.)
rayon de courbure de la pointe	≤ 20 nm
largeur du levier	—
longueur du levier	100 et 200 μ m
configuration du levier	en triangle
épaisseur du levier	800 nm
couche réfléchissante	Au/Cr
forme de la pointe	pyramidale carrée
demi-angle d'ouverture de la pointe	35°

Type	Modèle ORC8
constante de raideur	0.05, 0.10, 0.38, 0.73 N/m
fréquence de résonance	18 kHz, 19 kHz, 68 kHz, 71 kHz (typ.)
rayon de courbure de la pointe	≤ 20 nm
largeur du levier	20 et 40 μ m
longueur du levier	100 et 200 μ m
configuration du levier	rectangulaire
épaisseur du levier	800 nm
couche réfléchissante	Au/Cr
forme de la pointe	pyramidale carrée
demi-angle d'ouverture de la pointe	35°

Olympus Tapping Mode Etched Silicon Probes

Les pointes tétraédriques en Si sont souvent utilisées lorsqu’une grande résolution latérale est demandée. Ces pointes ont été utilisées pour le mode à contact intermittent et non-contact.

Type	Modèle OTESPAW
constante de raideur	42 N/m (typ.), 12-103 N/m (range)
fréquence de résonance	300 kHz (typ.) 200–400 kHz (range)
rayon de courbure de la pointe	<10 nm
longueur du levier	160 μ m
longueur de la pointe	10 μ m
configuration du levier	rectangulaire
couche réfléchissante	Al
forme de la pointe	pyramidale carrée
demi-angle d’ouverture de la pointe	17° de chaque côté, 0° avant, 35° arrière

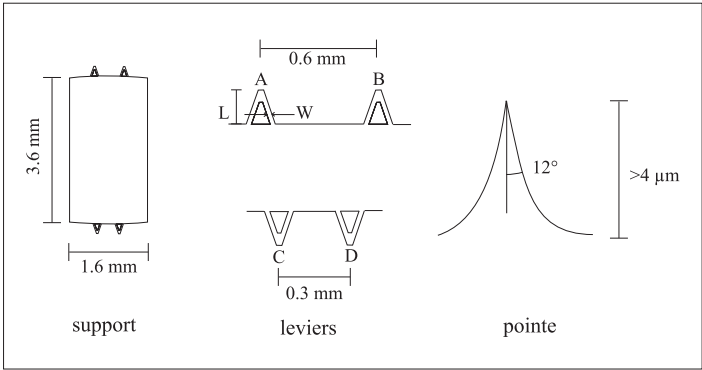


FIG. B.1. Caractéristiques géométriques des leviers "ultralevers" en silicium

Ultralevers en Silicium

Les leviers "ultralevers" ont été utilisés pour les mesures en AFM non-contact avec les microscopes Park Scientific CP et M5. Chaque support contient 4 leviers ayant chacun des caractéristiques spécifiques. En général, nous avons travaillé avec les leviers B.

type	A	B	C
longueur du levier	180 μm	180 μm	85 μm
largeur du levier	25 μm	38 μm	18 μm
épaisseur du levier	2 μm	2 μm	2 μm
constante de raideur	2.1 N/m	4.2 N/m	13 N/m
fréquence de résonance	80 kHz	90 kHz	280 kHz
rayon de courbure de la pointe	10 nm	10 nm	10 nm
longueur de la pointe	5 à 7 μm	5 à 7 μm	5 à 7 μm
configuration du levier	rectangulaire		
couche réfléchissante	Au		
forme de la pointe	conique		
demi-angle d'ouverture de la pointe	12°		

Références

- [1] Brian J. Ford. The van Leeuwenhoek Specimens. *Notes & Records of the Royal Society* **36**, 37 (1981).
- [2] C. Dobell. *Antony van Leeuwenhoek and his "Little Animals"*. (Dover Publications, New York, 1960).
- [3] M. Knoll. Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper. *Z. tech. Phys.* **16**, 467 (1935).
- [4] M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen. *Z. Phys.* **109**, 553 (1938).
- [5] M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung. *Z. tech. Phys.* **19**, 407 (1938).
- [6] D. McMullan. *An improved scanning electron microscope for opaque specimens*. (Proc. Inst. Electr. Engrs 100, Part II, 245).1953.
- [7] C. W. Oatley and T. E. Everhart. The examination of p-n junctions in the scanning electron microscope. *J. Electronics* **2**, 568 (1957).
- [8] R. Young, J. Ward and F. Scire. Observation of Metal-Vacuum-Metal tunneling, field emission and the transition region. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 922 (1971).
- [9] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë. *Mécanique Quantique*. (Hermann, Paris, 1995).
- [10] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning Tunneling Microscopy - from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [11] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning Tunneling Microscopy. *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- [12] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel. Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).

- [13] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [14] N. Garcia, C. Ocal and F. Flores. Model theory for Scanning Tunneling Microscopy : application to Au(110) (1x2). *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2002 (1983).
- [15] E. Stoll. Resolution of the scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **143**, L411 (1984).
- [16] E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni and P. Carnevali. Current distribution in the scanning vacuum tunneling microscope : a free electron model. *J. Phys. C* **17**, 3073 (1984).
- [17] J. Tersoff and D. R. Hamman. Theory and application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [18] A. Baratoff. Theory of scanning tunneling microscopy - methods and approximations. *Physica B*. **127**, 143 (1984).
- [19] H. Q. Nguyen, T. E. Feuchtwang and P. H. Cutler. . *J. Physique, Colloque C2* **47**, 37 (1986).
- [20] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [21] J. Tersoff and D. R. Hamman. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [22] C. Julian Chen. Tunneling matrix elements in three-dimensional space : the derivative rule and the sum rule. *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).
- [23] C. Julian Chen. Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990).
- [24] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti and C. D. Chen. Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface : Graphite. *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- [25] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **391**, 59 (1998).
- [26] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Letters* **56**, 930 (1986).

- [27] O. Wolter, Th. Bayer and J. Greschner. Micromachined silicon sensors for Scanning Force Microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1353 (1991).
- [28] S. H. Ke, T. Uda, R. Pérez, I. Stich, and K. Terakura. First-principles investigation of tip-surface interaction on a GaAs(110) surface : Implications for atomic force and scanning tunneling microscopies. *Phys. Rev. B* **60**, 11631 (1999).
- [29] J. Tóbiš, I. Stich, R. Pérez, and K. Terakura. Simulation of tip-surface interactions in atomic force microscopy of an InP(110) surface with a Si tip. *Phys. Rev. B* **60**, 11639 (1999).
- [30] A. I. Livshits and A. L. Shluger. Role of tip contamination in scanning force microscopy imaging of ionic surfaces. *Faraday Discuss.* **106**, 425 (1997).
- [31] R. Wiesendanger. Fabrication of nanometer structures using STM. *Appl. Surf. Sci.* **54**, 271 (1992).
- [32] F. London. The General Theory of Molecular Forces. *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).
- [33] H. C. Hamaker. The London-Van der Waals Attraction between Spherical Particles. *Physica* **4**, 1058 (1937).
- [34] N. Burnham, R. Colton, and H. Pollock. Interpretation of Force Curves in Force Microscopy. *Nanotechnology* **4**, 64 (1993).
- [35] J. C. Charlier. *Ab-initio and tight-binding studies of carbon hexagonal networks*. (Thèse de Doctorat, Louvain-la-neuve, 1994).
- [36] H. Hertz and J. Reine. Ueber die Berührung Fester Elastischer Körper. *Angew. Math.* **92**, 156 (1881).
- [37] L. Landau and E. Lifchitz. *Théorie de l'élasticité*. (Editions MIR, Moscou, 1967).
- [38] Ph. Lambin. *Cours de mécanique des milieux continus*. (FUNDP, Namur, 1998).
- [39] K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts. Surface Energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **324**, 301 (1971).
- [40] Les substrats utilisés dans ce travail proviennent de la société Advanced Ceramics Corp. Les caractéristiques des

- substrats de graphite peuvent être trouvées à l'adresse
[http ://www.advceramics.com/acc/products/graphite_monochromators/](http://www.advceramics.com/acc/products/graphite_monochromators/)
- [41] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
 - [42] J. W. McClure. Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect. *Phys. Rev.* **108**, 612 (1957).
 - [43] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. Band structure of graphite. *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958).
 - [44] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg. *Graphite fibers and filaments vol.5*. (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
 - [45] R. Bacon. Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *J. Appl. Phys.* **31**, 283 (1960).
 - [46] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. C₆₀ : Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162 (1985).
 - [47] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56 (1991).
 - [48] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. (Academic Press, San Diego, 1995).
 - [49] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos and M. M. J. Treacy. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **58**, 14013 (1998).
 - [50] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Letters* **60**, 2204 (1992).
 - [51] V. Meunier. *Thèse de Doctorat*. (FUNDP, Namur, 1999).
 - [52] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature* **363**, 603 (1993).
 - [53] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers. Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls. *Nature* **363**, 605 (1993).
 - [54] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka and S. Iijima. Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived

- from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **337**, 48 (2001).
- [55] J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obratzsova, J. Sloan, S. V. Terekhov and D. N. Zakharov. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *CARBON* **39**, 761 (2001).
- [56] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito. Carbon fibers based on C_{60} and their symmetry. *Phys. Rev. B* **45**, 6234 (1992).
- [57] S. Iijima. Growth of carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. B* **19**, 172 (1993).
- [58] Ph. Lambin. *Tight-binding study of carbon nanotubes*. (Ecole de doctorat, FUNDP, Namur, 1998).
- [59] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} . *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
- [60] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and C. T. White. Are fullerene tubes metallic?. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992).
- [61] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung and Ch. M. Lieber. Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes. *Science* **292**, 702 (2001).
- [62] P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie and M. L. Cohen. Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes. *Nature* **391**, 466 (1998).
- [63] Y.-K. Kwon, S. Saito and D. Tomanek. Effect of intertube coupling on the electronic structure of carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. B* **58**, 13314 (1998).
- [64] Image reproduite avec l'aimable autorisation de V. Meunier.
- [65] B. I. Dunlap. Connecting carbon tubules. *Phys. Rev. B* **46**, 1933 (1992).
- [66] V. Meunier, L. Henrard and Ph. Lambin. Energetics of bent carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **57**, 2586 (1998).
- [67] S. Ihara, S. Itoh and J. Katakami. Helically coiled cage forms of graphitic carbon. *Phys. Rev. B* **48**, 5643 (1993).

- [68] D. Bernaerts, X. B. Zhang, X. F. Zhang, S. Amelinckx, G. Vantendeloo, J. Vanlanduyt, V. Ivanov and J.B. Nagy. Electron-microscopy study of coiled carbon tubules. *Phil. Mag.* **71**, 605 (1995).
- [69] M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon and J. G. Santiesteban. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerenes structure. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 202 (1993).
- [70] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Single-wall nanotube produced by metal-catalysed disproportionation of carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471 (1996).
- [71] J. F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy. Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chem. Comm.* , 1343 (1999).
- [72] Image TEM provenant de l'échantillon de nanotubes produit par le laboratoire de RMN, Namur
- [73] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. W. Kroto. . *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1841 (1993).
- [74] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* **273**, 483 (1996).
- [75] Les nanotubes synthétisés par vaporisation laser utilisés dans ce travail ont été achetés à la société tubes@rice. Celle-ci s'appelle désormais carbon nanotechnologies Inc. L'image présentée ici correspond aux nanotubes achetés et provient de leur site <http://cnanotech.com/index-2.html>.
- [76] M. D. Dresselhaus, *Physics World*, May (1996); S. J. Tans et al., *Nature*, **393**, 49 (1998); L. Kouwenhoven, *Science*, **275**, 1896 (1997).
- [77] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature* **384**, 147 (1996).
- [78] Endo, private communication
- [79] A. B. Kaiser, G. U. Flanagan, D. M. Stewart and D. Beaglehole. Heterogeneous model for conduction in conducting polymers and carbon nanotubes. *Synth. Metals* **117**, 67 (2001).

- [80] C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han and O. Zhou. Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3317 (1999).
- [81] "Nanocyl, une nouvelle spin-off qui se donne les moyens de réussir", communiqué de presse des FUNDP, le 05 juin 2002
- [82] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park and J. M. Kim. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3129 (1999).
- [83] D. S. Chung. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4045 (2002).
- [84] <http://www.nanosites.com/15nanotubesdisplay01.html>
- [85] L'université de Californie UCLA, en partenariat avec la société HP, a déposé un brevet pour fabriquer des puces de quelques nanomètres de large contenant des nanotubes, ainsi que des puces de mémoire basée sur les nanotechnologies. "HP, UCLA push ahead in nanochip chase", article de ITworld.com du 24 janvier 2002.
- [86] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Tunneling conductance of connected carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **53**, 2044 (1996).
- [87] Ph. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J.B. Nagy, A. A. Lucas. Structural and electronic-properties of bent nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **245**, 85 (1995).
- [88] M. Menon and D. Srivastava. Carbon nanotube "T junctions" : Nanoscale metal-semiconductor-metal contact devices. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4453 (1997).
- [89] Y. Gao and Y. Bando. Carbon nanothermometer containing gallium. *Nature* **415**, 599 (2002).
- [90] La société Nanomix compte vendre de tels systèmes déjà à partir de l'année prochaine. Pour toute information complémentaire, voir son site <http://www.nano.com/index.html>.
- [91] K. Atkinson, S. Roth, M. Hirscher and W. Grünwald. Carbon nanostructures : An efficient hydrogen storage medium for fuel cells? *Fuel Cells Bull.* **38**, 9 (2001).
- [92] I. W. Lyo and P. Avouris. Field-induced nanometer-scale to atomic-scale manipulation of silicon surfaces with the STM. *Science* **253**, 173 (1991).

- [93] L. C. Venema, J. W. G. Wildöer, H. L. J. Temminck Tuinstra, C. Dekker, A. G. Rinzler and R. E. Smalley. Length control of individual carbon nanotubes by nanostructuring with a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2629 (1997).
- [94] A. Rubio, S. P. Apell, L. C. Venema and C. Dekker. A mechanism for cutting carbon nanotubes with a scanning tunneling microscope. *Cond. Matt.* **january 17**, (2000).
- [95] T. Schimmel, H. Fuchs and M. Luxsteiner. Generation and manipulation of atomic-scale structures with the STM. *Phys. Status Solidi A* **131**, 47 (1992).
- [96] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning Tunneling Microscopy. *Surface Science* **126**, 236 (1983).
- [97] T. Klitsner, R. S. Becker and J. S. Vickers. Observation of the effect of tip electronic states on tunnel spectra acquired with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **41**, 3837 (1990).
- [98] L. C. Venema, J. Wildöer, J. W. Janssen, S. J. Tans, H. L. J. Temminck Tuinstra, L. P. Kouwenhoven and C. Dekker. Imaging electron wave functions of quantized energy levels in carbon nanotubes. *Science* **283**, 52 (1999).
- [99] R. M. Feenstra and J. A. Stroscio. Real-space determination of surface structure by scanning tunneling microscopy. *Phys. Scripta* **T19**, 55 (1987).
- [100] N. D. Lang. Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **34**, 5947 (1986).
- [101] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein. Electronic Structure of the Si(111)2 x 1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986).
- [102] Images provenant de la K.U.Leuven
<http://www.kuleuven.ac.be/iks/nvsf/nvsf.html>
- [103] G. Binnig and D. P. E. Smith. Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1688 (1986).
- [104] D. Fujita, Q. D. Jiang, Z. C. Dong, H. Y. Sheng and H. Nejoh. Nanostructure fabrication on silicon surfaces by atom transfer from a gold tip using an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope. *Nanotechnology* **8**, A10 (1997).

- [105] Image provenant du manuel du microscope Multimode, Nanoscope IIIa de Digital instruments, p2-7.
- [106] T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver and C. F. Quate. Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3386 (1990).
- [107] C. L. Cheung, J. H. Hafner, T. W. Odom, K. Kim and C. M. Lieber. Growth and Fabrication with Single-Walled Carbon Nanotube Probe Microscopy Tip. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3136 (2000).
- [108] J. H. Hafner, C.-L. Cheung, T. H. Oosterkamp and Ch. M. Lieber. High Yield assembly of individual single-walled carbon nanotube tips for scanning probe microscopies. *J. Phys. Chem. B* **105**, 743 (2001).
- [109] Ces images proviennent du site www.stmprobes.com et correspondent aux pointes achetées par le laboratoire.
- [110] [http ://cmliris.harvard.edu/html_natalya/research/probes/tip.html](http://cmliris.harvard.edu/html_natalya/research/probes/tip.html)
- [111] [http ://cnst.rice.edu/mount.html](http://cnst.rice.edu/mount.html)
- [112] D. Walters, J. Cleveland, N. H. Thomson, P. K. Hansma, M. A. Wendman, G. Gurley and V. Elings. Short cantilevers for atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instr.* **67**, 3583 (1996).
- [113] Pour plus de renseignement sur les différentes techniques de mesure de la constante de raideur des leviers : [http ://www.asylumresearch.com/springconstant.asp](http://www.asylumresearch.com/springconstant.asp)
- [114] G. Meyer and N. M. Amer. Novel optical approach to atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045 (1988).
- [115] G. Meyer and N. M. Amer. Optical-beam-deflection atomic force microscopy : the NaCl(001) surface. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2100 (1990).
- [116] L'AFM "easyscan" du laboratoire LASMOS fonctionne ainsi. Pour plus de détails, on peut aller voir [http ://www.nanosurf.com/afm_main.htm](http://www.nanosurf.com/afm_main.htm)
- [117] G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht and C. F. Quate. Atomic resolution with atomic force microscope. *Europhys. Letters* **3**, 1281 (1987).
- [118] F. Ohnesorge and G. Binnig. Atomic resolution with the atomic force microscope. *Science* **260**, 1451 (1993).

- [119] F. F. Abraham, I. P. Batra and S. Ciraci. Effect of tip profile on atomic-force microscope images : a model study. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1314 (1988).
- [120] B. Cappella and G. Dietler. Force-Distance curves by atomic force microscopy. *Surf. Sci. Rep.* **34**, 1 (1999).
- [121] F. J. Giessibl. Atomic-resolution of the silicon (111)-(7X7) surface by atomic-force microscopy. *Science* **267**, 68 (1995).
- [122] Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, S. Morita, F. Osaka, S. Ohkouchi, M. Suzuki and S. Mishima. Atomic resolution imaging of InP(110) surface observed with ultrahigh vacuum atomic force microscope in noncontact mode. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 953 (1996).
- [123] S. Kitamura and M. Iwatsuki. Observation of 7X7 reconstructed structure on the silicon (111) surface using ultrahigh-vacuum non-contact atomic-force microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L145 (1995).
- [124] I. Yu. Sokolov, G. S. Henderson and F. J. Wicks. The contrast mechanism for true atomic resolution by AFM in non-contact mode : Quasi-non-contact mode?. *Surf. Science* **381**, L558 (1997).
- [125] S. H. Ke, T. Uda and K. Terakura. Frequency shift and energy dissipation in non-contact atomic-force microscopy . *Appl. Surf. Sci.* **157**, 361 (2000).
- [126] A. Wawkuszewski, K. Crämer, H.-J. Cantow and S. N. Magonov. Optimization of experiment in scanning force microscopy of polymers. *Ultramicroscopy* **58**, 185 (1995).
- [127] M. Radmacher, M. Fritz and P. K. Hansma. Direct observation of enzyme-activity with the atomic force microscope. *Science* **265**, 1577 (1994).
- [128] A. Bryant, D. P. E. Smith and C. F. Quate. Imaging in real time with the tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 832 (1986).
- [129] S. I. Park and C. F. Quate. Tunneling microscopy of graphite in air. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 112 (1986).
- [130] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll and E. Tosatti. Energy-dependent state-density corrugation of a graphite surface as seen by scanning tunneling microscopy. *Europhys. Lett.* **1**, 31 (1986).

- [131] voir par exemple : J. Tersoff and N. D. Lang, Tip-dependent corrugation of graphite in scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **65** 1132 (1990); A. L. Tchougréeff and R. Hoffmann, charge and spin-density waves in the electronic-structure of graphite-application to analysis of STM images, *J. Phys. Chem.* **96**, 8993 (1992); F. R. Wagner and M.-B. Lepetit, Symmetry-broken HF solutions for graphite surfaces, *J. Phys. Chem.* **100**, 11050 (1996)..
- [132] D. Tomanek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz, and J. Clarke. Theory and observation of highly asymmetric atomic structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite. *Phys. Rev. B* **35**, 7790 (1987).
- [133] D. Tomanek and S. G. Louie. First-principle calculation of highly asymmetric structure in scanning tunneling microscopy images of graphite. *Phys. Rev. B* **37**, 8327 (1988).
- [134] S. Gwo, C. K. Shih. Site-selective imaging in scanning tunneling microscopy of graphite : the nature of site asymmetry. *Phys. Rev. B* **47**, 13059 (1993).
- [135] J. M. Soler, A. Baro, N. Garcia and H. Rohrer. Interatomic forces in scanning tunneling microscopy : giant corrugations of the graphite surface. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 444 (1986).
- [136] H. J. Mamin, E. Ganz, D. W. Abraham, R. Thomson and J. Clarke. Contamination mediated deformation of graphite by the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **34**, 9015 (1986).
- [137] R. M. Feenstra. Scanning Tunneling Spectroscopy. *Surf. Science* **299/300**, 965 (1994).
- [138] K. Kobayashi, N. Isshiki and M. Tsukada. Effect of tip atomic structure on scanning tunneling spectroscopy. *Sol. State Comm.* **74**, 1187 (1990).
- [139] N. Li and S. Xie. Spatially resolved local electronic structure on graphite surface : a scanning tunneling spectroscopy investigation. *Surf. Sci. Lett.* **293**, L871 (1993).
- [140] Z. Klusek. Investigations of splitting of the π bands in graphite by scanning tunneling spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **151**, 251 (1999).
- [141] R. C. Tatar and S. Rabii. Electronic properties of graphite : A unified theoretical study. *Phys. Rev. B* **25**, 4126 (1982).

- [142] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids*. (Plenum, New-York, 1986).
- [143] D. Stievenard, B. Grandidier, J. P. Nys, X. de la Broise, C. Delerue and M. Lannoo. Influence of barrier height on scanning tunneling spectroscopy experimental and theoretical aspects. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 569 (1998).
- [144] M. Kuwabara, D. R. Clarke and D. A. Smith. Anomalous superperiodicity in scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2396 (1990).
- [145] J. Xhie, K. Sattler, M. Ge and N. Venkateswaran. Giant and supergiant lattices on graphite. *Phys. Rev. B* **47**, 15835 (1993).
- [146] Zhao Y. Rong and P. Kuiper. Electronic effects in scanning tunneling microscopy : Moiré pattern on a graphite surface. *Phys. Rev. B* **48**, 17427 (1993).
- [147] P. I. Oden, T. Thundat, L. A. Nagahara, S. M. Lindsay, G. B. Adams and O. F. Sankey. Superperiodic features observed on graphite under solution with scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci. Lett.* **254**, L454 (1991).
- [148] T. M. Bernhardt, B. Kaiser and K. Rademann. Formation of superperiodic patterns on highly oriented pyrolytic graphite by manipulation of nanosized graphite sheets with the STM tip. *Surf. Sci.* **408**, 86 (1998).
- [149] H. Beyer, M. Müller and Th. Schimmel. Monolayers of graphite rotated by a defined angle : hexagonal superstructures by STM. *Appl. Phys. A* **68**, 163 (1999).
- [150] M.-H. Whangbo, W. Liang, J. Ren, S. N. Magonov and A. Wawku-schewski. Structural and electronic properties of graphite and graphite intercalation compounds MC₈ (M = K, Rb, Cs) governing their scanning tunneling microscopy images. *J. Phys. Chem.* **98**, 7602 (1994).
- [151] C.R. Clemmer and Th. P. Beebe Jr.. Graphite : a mimic for DNA and other biomolecules in scanning tunneling microscope studies. *Sciences* **251**, 640 (1991).
- [152] C. Daulan, A. Derré, S. Flandrois, J. C. Roux and H. J. Saadaoui. STM observations at the atomic-scale of a tilt grain subboundary on highly oriented pyrolytic-graphite. *J. Phys. I France* **5**, 1111 (1995).

- [153] W. M. Heckl and G. Binnig. Domain-walls on graphite mimic DNA. *Ultramicroscopy* **42-44**, 1073 (1992).
- [154] B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa, M. Yoshimura, M. Egashira, Y. Korai and I. Mochida. Single pentagon in a hexagonal carbon lattice revealed by scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3696 (2001).
- [155] K. Kobayashi. Superstructure induced by a topological defect in graphitic cones. *Phys. Rev. B* **61**, 8496 (2000).
- [156] C. S. Yoon, C. K. Kim and J. Megusar. Simulation of the twin interface in graphite. *Carbon* **39**, 1045 (2001).
- [157] P. Lauginie and J. Conard. New growing modes for carbon - modelization of lattice defects, structure of tubules and onions. *J Phys Chem Solids* **58**, 1949 (1997).
- [158] V. Meunier and Ph. Lambin. Tight-Binding Computation of the STM Image of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5588 (1998).
- [159] M. B. Nardelli, B. I. Yakobson and J. Bernholc. Mechanism of strain release in carbon nanotubes. *J. Phys Rev B* **57**, 4277 (1998).
- [160] B. I. Yakobson, M. B. Nardelli and J. Bernholc. Brittle and ductile behaviour in carbon nanotubes. *Phys Rev Lett* **81**, 4656 (1998).
- [161] P. M. Ajayan, V. Ravikumar and J.-C. Charlier. Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1437 (1998).
- [162] P. Simonis, C. Goffaux, P.A. Thiry, L. P. Biro, Ph. Lambin and V. Meunier. STM study of a grain boundary in graphite. *Surf. Science* **511**, 319 (2002).
- [163] R. Martel, H. R. Shea and P. Avouris. Rings of single-walled carbon nanotubes. *Nature* **398**, 299 (1999).
- [164] V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Vantendeloo, S. Amelinckx and J. Vanlanduyt. The study of carbon nanotubules produces by catalytic method. *Chem. Phys. Lett.* **223**, 329 (1994).
- [165] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov and J.B. Nagy. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes. *Science* **265**, 635 (1994).

- [166] A. Volodin, M. Ahlskog, E. Seynaeve, C. Van Haesendonck, A. Fonseca and J.B. Nagy. Imaging the elastic properties of coiled carbon nanotubes with atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3342 (2000).
- [167] T. Hertel, R. Walkup and P. Avouris. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. *Phys. Rev. B* **58**, 13870 (1998).
- [168] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. (Academic Press, London, 1985).
- [169] A. N. Broers. New high resolution electron probe. *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 979 (1973).
- [170] W. W. Molzen, A. N. Broers, J. J. Cuomo, J. M. E. Harper and R. B. Laibowitz. Materials and techniques used in nanostructure fabrication. *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 269 (1979).
- [171] Sternheim and Kane. *General physics*. (Wiley, New-York, 1991).
- [172] Van de Vorst. *Introduction à la physique*. (de Boeck Université, Bruxelles, 1991).
- [173] M. Abramowitz and I. A. Segun. *Handbook of mathematical functions*. (Dover publications, New-York, 1964).
- [174] Z. W. Pan, S. S. Xie, L. Lu, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang and D. L. Zhang. Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3152 (1999).
- [175] P. Simonis. *Mémoire de DEA*. (FUNDP, Namur, 2000).
- [176] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley. Fullerene pipes. *Science* **280**, 1253 (1998).
- [177] V. Derycke, R. Martel, M. Radosavljevic, F. M. Ross and Ph. Avouris. Catalyst-free growth of ordered single-walled carbon nanotube networks. *Nanoletters* **2**, 1043 (2002).
- [178] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hrayama, N. Shibata and K. Kaneko. A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **77**, 531 (2000).
- [179] M. Ge and K. Sattler. Scannign tunneling microscopy of single-shell nanotubes of carbon. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2284 (1994).

- [180] P. Kim, T. W. Odom, J. L. Huang and C. M. Lieber. Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes : Van Hove singularities and end states. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1225 (1999).
- [181] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* **391**, 62 (1998).
- [182] A. Hassanien, M. Tokumoto, Y. Kumazawa, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki and Y. Achiba. Atomic structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes probed by scanning tunneling microscope at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3839 (1998).
- [183] W. Clauss, D. J. Bergeron and A. T. Johnson. Atomic resolution STM imaging of a twisted single-wall carbon nanotube. *Phys. Rev. B* **58**, R4266 (1998).
- [184] A. Hassanien, M. Tokumoto, P. Umek, D. Mihailovic and A. Mrzel. Fermi electron wave packet interference images on carbon nanotubes at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 808 (2001).
- [185] P. M. Ajayan, T. Ichihashi and S. Iijima. Distribution of pentagons and shapes in carbon nano-tubes and nano-particles. *Chem. Phys. Lett.* **202**, 384 (1993).
- [186] A. De Vita, J.-Ch. Charlier, X. Blase and R. Car. Electronic structure at carbon nanotube tips. *Appl. Phys. A* **68**, 283 (1999).
- [187] T. Hashizume, S. Heike, M. I. Lutwyche, S. Watanabe and Y. Wada. Atom structures on the Si(100) surface. *Surf. science* **386**, 161 (1997).
- [188] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham and R. J. Colton. Microscopic mechanisms and dynamics of adhesion, microindentation and fracture. *Science* **248**, 454 (1990).
- [189] Ces leviers, appelés "piezolevers" sont produits par la société thermomicro et utilisés dans les deux microscopes Park Scientific CP et M5. Pour plus de renseignements, [http ://www.tmmicro.com/products/probepdf/piezo.pdf](http://www.tmmicro.com/products/probepdf/piezo.pdf)
- [190] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. (Oxford University Press, New-York, 1993).

- [191] L. Jurczyszyn and B. Stankiewicz. Scanning tunnelingspectroscopy of d states from a transition metal surface : theoretical study. *Vacuum* **54**, 131 (1999).
- [192] J. P. Pelz. Tip-related electronic artefacts in scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B* **43**, 6746 (1991).
- [193] B. M. Fraeijs de Veubeke. *A course in elasticity*. (Springer-Verlag, New-York, 1979).
- [194] R. G. Winkler, J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Moller, P. Reineker and O. Marti. Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy : A model investigation. *Phys. Rev. B* **54**, 8908 (1996).
- [195] E. W. Wong, P. Sheehan and C. Lieber. Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* **277**, 1971 (1997).
- [196] H. Watanabe, Y. Hisada, S. Mukainakano and N. Tanaka. In situ observation of the initial growth process of carbon nanotubes by time-resolved high resolution transmission electron microscopy. *J. Microscopy* **203**, 40 (2001).
- [197] K. Sattler. Scanning-tunneling-microscopy of carbon nanotubes and nanocones. *Carbon* **33**, 915 (1995).