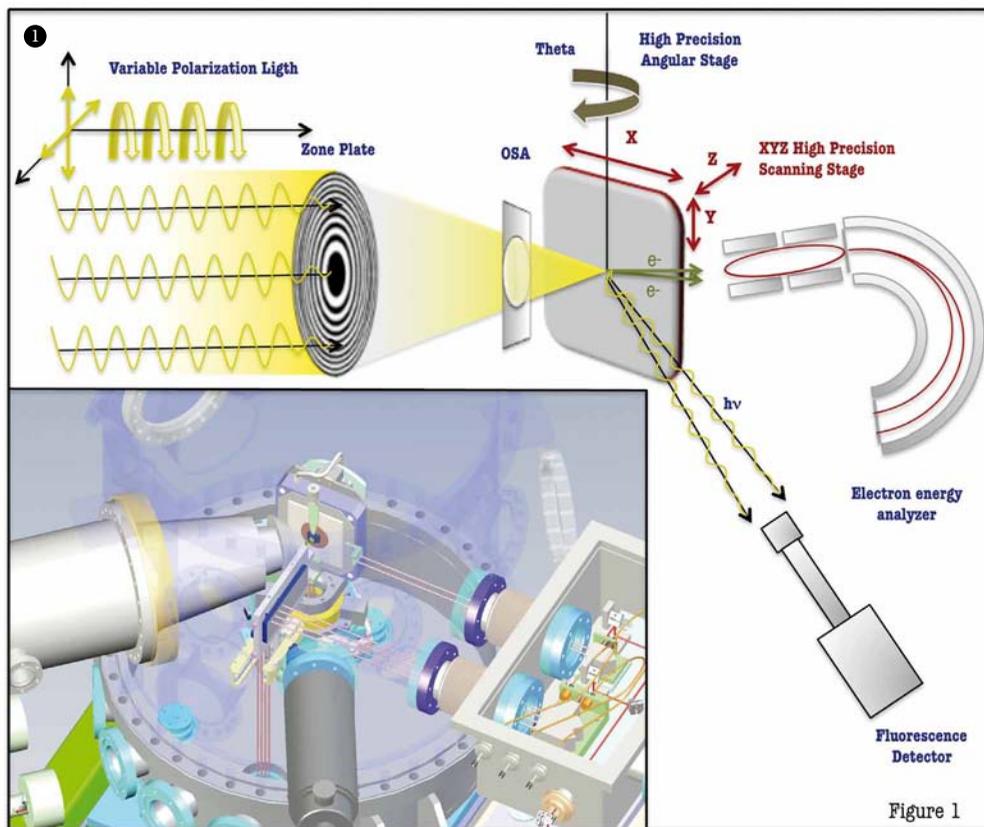


IMAGERIE ET NANO-ARPES

Un outil puissant et novateur pour les nanosciences

Au cours des dernières décennies, nous avons assisté à des progrès exponentiels dans différents domaines des nouvelles nanotechnologies. Ces progrès portés par les axes forts de la nanoélectronique, du nanomagnétisme, et de la nanochimie, entre autres, touchent à peu près à tous les aspects de nos vies et sont des acteurs majeurs de notre évolution vers « l'ère de l'information et l'automatisation ».



Résolution nanométrique pour les propriétés électroniques

Le défi consiste à quantifier et analyser les propriétés électroniques des matériaux avancés à l'échelle du nano et micromètre. Pour un tel résultat, l'analyse de la structure électronique doit impérativement être exhaustive non seulement pour ce qui concerne la détection des niveaux de cœur, mais surtout pour l'étude de la structure de bandes de valence délocalisées, directement responsables des liaisons chimiques, du transport électrique et des propriétés thermiques et mécaniques.

Traditionnellement, la spectroscopie de photoélectrons résolue en angle (ARPES) représente la seule technique capable de prendre des mesures suffisamment précises de la dispersion de la structure de bande de matériaux dans l'espace réciproque. L'état de l'art des appareils d'ARPES installés auprès des sources de rayonnement synchrotron, est tel qu'il permet d'offrir une résolution énergétique et angulaire inférieure à 5 meV et 0.1°, respectivement. Cependant, jusqu'à présent, aucun instrument n'a été capable d'effectuer expériences d'ARPES spatialement résolu à l'échelle des nanomètres.

Dans cet article sont présentés les premiers résultats du microscope Nano-ARPES récemment installé sur la ligne ANTARES à SOLEIL. Cet instrument sophistiqué est capable d'effectuer, avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nano-

Suite à l'étape fondamentale de la création de nano-objets et même si ces « briques de base » ont présenté des propriétés remarquables, elles seraient restées inexploitées si parallèlement on n'avait développé de nouveaux outils capables d'offrir les moyens de voir, d'analyser et de mesurer les objets à toutes les échelles concer-

nées, de quelques microns jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. Dernièrement, d'énormes progrès ont été accomplis grâce à l'essor incontournable d'une panoplie de microscopies modernes. Pourtant, il reste encore un grand défi à relever pour fournir, au-delà d'une résolution spatiale nanométrique, de puissants outils spectroscopiques de très haute résolution en énergie.

2

Figure 1 : Schéma de l'instrument Nano-ARPES. L'arrêt central de la ZP et l'ouverture de tri ordre (OSA) coupent l'ordre zéro de diffraction et ne laisse passer que l'ordre 1. Le microscope est équipé d'un détecteur de fluorescence pour réaliser des expériences d'adsorption de rayons-X, in situ.

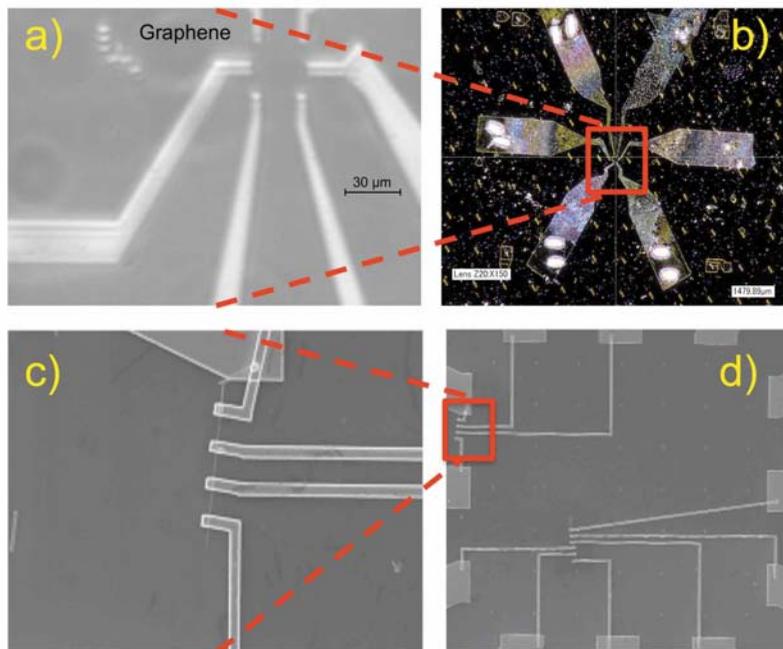
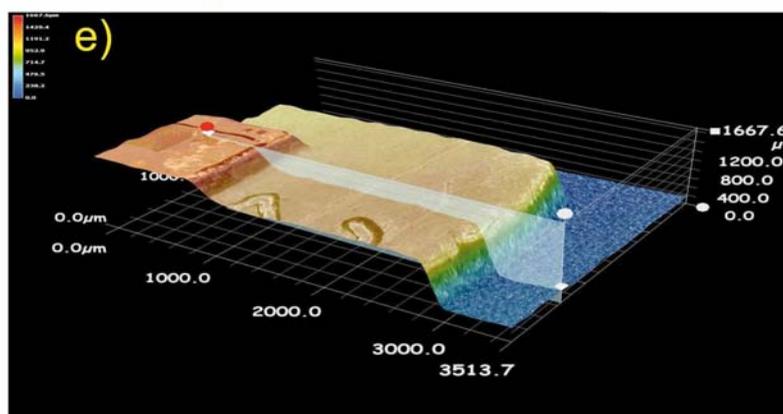


Figure 2 : Film de graphène exfolié visualisé par microscope optique (a) et MEB (b). Les parties (c) et (d) de la figure présentent des images MEB des nanofils isolés de silicium. Enfin, la visualisation par microscopie optique d'un cristal HOPG est présentée dans la partie (e) de la figure.



mètres, de l'imagerie directe des niveaux de cœur et leurs déplacements chimiques, des structures de bandes dans l'espace réciproque et des surfaces d'énergie constante dans l'espace réciproque, particulièrement la Surface de Fermi.

Premiers résultats sur ANTARES

La figure 1 montre un dessin schématique du microscope d'ANTARES. La principale différence par rapport aux instruments classiques d'ARPES est que l'échantillon peut être monté sur une platine de haute précision qui assure le balayage nanométrique des échan-

tillons dans les directions x, y et z. L'angle polaire (θ) et l'angle azimutal (φ) peuvent également être automatiquement balayés dans une plage de 90° degrés. Enfin, le faisceau de rayons X mous (de 20 à 900 eV) avec une polarisation linéairement ou circulairement contrôlée peut être focalisé à environ 80 nm, à l'aide de lentilles de Fresnel (« zone plate », ZP). Le microscope d'ANTARES a deux modes de fonctionnement, la spectroscopie avec nano-spot et l'imagerie spectroscopique.

La Figure 2 montre quelques exemples qui, loin de pouvoir constituer une liste exhaustive, ont

été choisis pour illustrer les types de spécimens les plus représentatifs actuellement étudiés par le microscope Nano-ARPES d'ANTARES. Plusieurs échantillons de graphène exfolié de moins de 30 μm de largeur et d'un atome d'épaisseur (le matériau le plus mince jamais obtenu isolé) ont été orientés et largement caractérisés à l'aide de ce microscope Nano-ARPES avec une excellente reproductibilité des résultats¹. Le microscope d'ANTARES a d'autre part mesuré les états de valence et des niveaux de cœur de nano-objets isolés comme les nanofils de silicium dopés avec du bore² (Figure 2). Enfin, la Figure 2 présente la visualisation d'un cristal de graphite pyrolytique fortement orienté (HOPG) qui, malgré son apparente homogénéité, est constitué de grains micrométriques.

Afin de démontrer les capacités du nouveau microscope, nous présentons l'étude d'imagerie et de spectroscopie d'HOPG. L'échantillon est un polycristal constitué de grains de graphite monocristallin de taille micrométrique aléatoirement tournés dans le plan basal du cristal. L'unité élémentaire de l'HOPG est le graphite, qui présente une structure planaire, où, dans chaque couche, les atomes de carbone sont disposés en un réseau hexagonal. Les atomes de carbone dans chaque plan sont fortement liés par des liaisons covalentes de type σ pour ses électrons sp^2 , et des liaisons covalentes de type π pour ses autres électrons p. Ces liaisons π sont des liaisons conjuguées très délocalisées et perpendiculaires aux plans atomiques, ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique du graphite.

L'image de la figure 3 représente une cartographie de $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ de l'intensité de photoémission dans une fenêtre d'énergie réduite autour du niveau de Fermi. La géométrie de détection du microscope a été fixée de telle manière qu'elle permette de détecter seule l'intensité provenant des grains orientés dans la direction ΓK où seules les bandes π se trouvent très proches du niveau de Fermi. La stabilité thermique et mécanique du microscope permet d'obtenir des images avec un

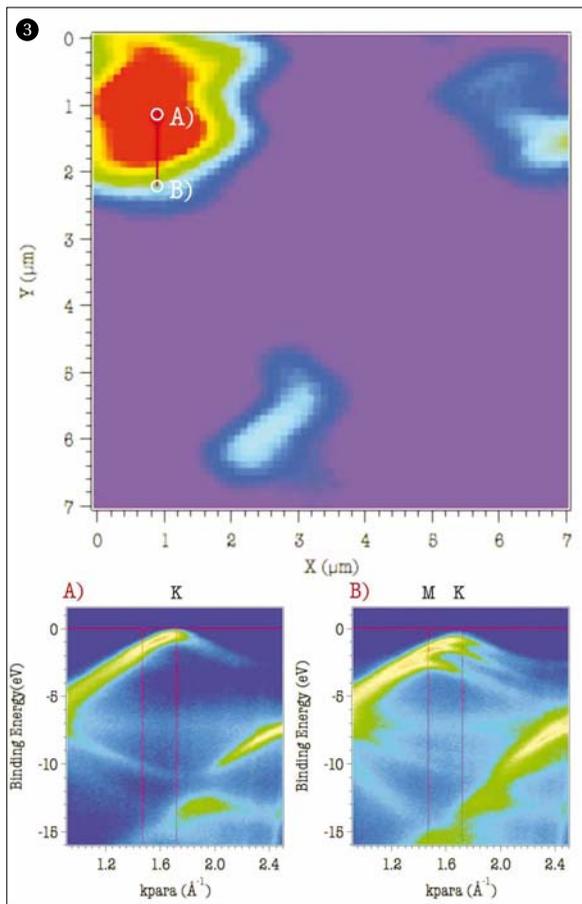


Figure 3 : Cartographie de l'intensité des photoélectrons d'un cristal HOPG angulaire et spatialement résolue.

contraste élevé et très reproductible. L'identification des différents grains d'une taille de 1-2 microns, mesurés dans le mode nano-spot du microscope, permet ainsi d'obtenir la dispersion complète de bandes d'un seul grain et autour (Fig. 3A et 3B).

Une autre forme d'étude sur la dispersion énergétique des bandes consiste à analyser les cartographies de l'intensité de photoélectrons à énergie constante. Cependant, pour cela il est nécessaire de faire un balayage angulaire très précis qui requiert une coïncidence presque parfaite du foyer de la lumière (ou de la ZP), de l'analyseur Scienta et de l'axe mécanique de rotation du microscope dans la région de l'échantillon à mesurer, ce qui dans ce cas est la surface d'un grain de seulement 2 μm de largeur.

La Figure 4a montre les traits dominants de la cartographie de la Surface de Fermi d'un seul grain du cristal d'HOPG. Elle dévoile des petits paquets d'états électroniques

concentrés dans les six coins de la zone de Brillouin du graphite. La figure 4b indique la même Surface de Fermi détectée sans ZP, en mode ARPES traditionnel. La Surface de Fermi est maintenant caractérisée par un anneau de radius ΓK qui comprend les six points de tous les grains individuels orientés aléatoirement dans le cristal d'HOPG.

Ainsi, le nouveau microscope Nano-ARPES récemment installé sur ANTARES est déjà capable de fournir des images spectroscopiques avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres, en préservant une résolution angulaire et énergétique comparable aux instruments ARPES les plus performants installés sur des sources de rayonnement synchrotron.

→ **Contact :**
asensio@synchrotron-soleil.fr

1. Contacter le groupe ANTARES pour plus d'information
2. Contacter Bruno Grandier du IEMN Lille pour plus d'information

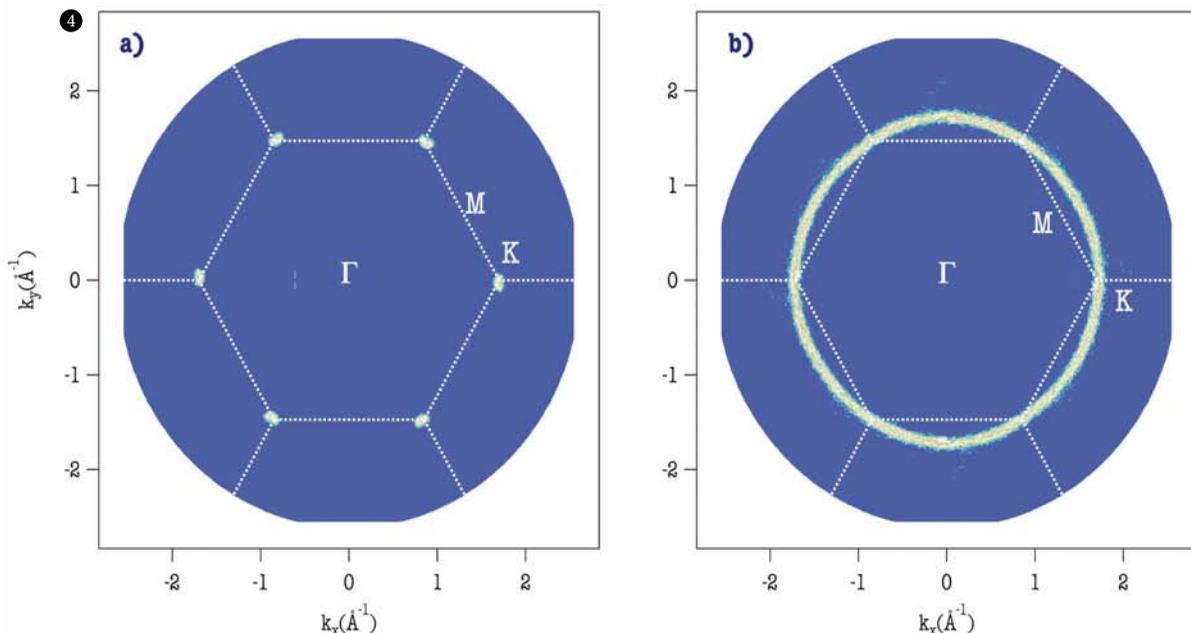


Figure 4 : Surface de Fermi d'un grain individuel de graphite dans un cristal d'HOPG par Nano-ARPES (a) et Surface de Fermi d'un cristal d'HOPG par ARPES traditionnel (b).