

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

# THESE

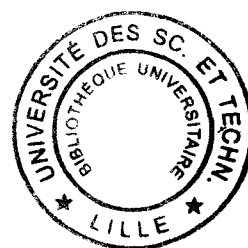
présentée en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

**Bruno GRANDIDIER**



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE FACES CLIVEES (110) DE  
SEMI-CONDUCTEURS III-V PAR SPECTROSCOPIE STM  
EN UHV : APPLICATION AU DOPAGE PLANAIRE DE  
SILICIUM DANS GaAs**

soutenue le 9 Juillet 1997 devant la commission d'examen:

Président : Mr M. LANNOO

Rapporteurs: Mr F. SALVAN  
Mr L. PORTE

Examineurs : Mr J. GIMZEWSKI  
Mr J. MASSIES  
Mr D. STIEVENARD

*à Karine*

Ce travail a été réalisé au sein du département ISEN de l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, dirigé par M. Lannoo.

D. Stiévenard m'a proposé le sujet de ce travail et en a assuré la direction. La confiance qu'il m'a accordée et sa volonté de mettre tout en oeuvre pour atteindre nos objectifs m'ont réellement touché. Je désire lui exprimer toute ma reconnaissance de m'avoir fait partager ses compétences et son formidable enthousiasme.

Sa haute technicité, sa créativité, sa présence permanente à mes côtés ont été des éléments clé dans la réussite de ces recherches. Que J.P. Nys reçoive ici ma plus profonde gratitude.

Profiter des connaissances théoriques de M. Lannoo fut un atout considérable dans le déroulement de ce travail. M. Lannoo me fait en outre l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Après m'avoir initié aux joies du STM, F. Salvan a accepté d'examiner ce travail et d'en assurer la tâche de rapporteur. Je lui en suis très reconnaissant.

Que Monsieur L. Porte trouve ici toute ma reconnaissance d'avoir jugé ce travail et d'en être rapporteur.

Je remercie profondément J. Gimzewski et J. Massies pour leur présence comme examinateurs et l'intérêt qu'ils portent à mon travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à X. Wallart et F. Mollot pour les échantillons qu'ils nous ont fournis et sans lesquels ces recherches n'auraient pu être accomplies.

Je remercie X. De La Broise, C. Delerue et O. Vanbesien pour l'aide qu'ils m'ont apporté au travers de nombreuses discussions que j'ai eu le plaisir d'avoir avec eux.

Je n'oublie pas non plus D. Deresmes, J. Collet et O. Dehase qui ont amplement facilité mon travail de diverses manières pendant ces trois années.

Sans ses précieux conseils, ces recherches n'auraient pu atteindre un tel état d'avancement. Que H. Saleminck en soit sincèrement remercié.

Je remercie également R. Morin et Vu Thien Binh de m'avoir fait partager leur savoir faire dans la préparation des pointes.

Par sa grande disponibilité et ses connaissances en matière de traitement de l'image et de reprographie, M. Miens fut à l'origine de l'impression d'images STM de qualité. Qu'elle en soit chaleureusement remerciée.

Je ne pourrais exprimer par de simples remerciements tout ce que je dois à Karine; par sa joie de vivre et ses encouragements permanents elle a su être présente à tout moment. Je voudrais qu'elle trouve ici le témoignage de mon amour et de ma reconnaissance.

Bien sûr, je ne peux citer, en ces quelques lignes tous ceux que j'ai croisés et qui m'ont accordé un peu de leur temps ou fait partager leurs connaissances. Ces remerciements sont aussi pour eux...

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : THEORIE DU STM,</b>	<b>6</b>
<b>APPLICATION A LA SURFACE CLIVEE GaAs (110)</b>	
<b>I.1. INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>I.2. EXPRESSION THEORIQUE DU COURANT TUNNEL</b>	<b>9</b>
I.2.1 APPROCHE THEORIQUE SIMPLIFIEE	9
a) Calcul des éléments de matrice du courant tunnel	9
b) Courant tunnel d'après Tersoff et Hamann	12
I.2.2 ROLE DE LA POINTE EN INTERACTION FAIBLE OU FORTE AVEC LA SURFACE	14
a) Modélisation de la pointe	15
b) Au delà de l'approximation de Bardeen	17
<b>I.3. IMAGES STM DE LA SURFACE GaAs (110)</b>	<b>22</b>
I.3.1 PROPRIETES PHYSIQUES DE LA SURFACE GaAs (110)	22
I.3.2 THEORIE DES IMAGES STM DE LA SURFACE GaAs (110)	24
I.3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX	26
<b>I.4. CONCLUSION</b>	<b>30</b>
<b>CHAPITRE II : POINTES STM</b>	<b>33</b>
<b>II.1. INTRODUCTION</b>	<b>33</b>
<b>II.2. FORMATION INITIALE DE LA POINTE PAR ELECTROCHIMIE</b>	<b>39</b>
II.2.1 CHOIX PRELIMINAIRES	39
II.2.1.1 Fabrication mécanique ou chimique de la pointe	39
II.2.1.2 Choix du fil	39
II.2.2. PARAMETRES INTERVENANT DANS L'ELECTROLYSE	41
II.2.2.1 Réaction chimique	41
II.2.2.2 Instrumentation	42
a) Contre-électrode	42
b) Vis micrométrique	42
c) Variables mesurées	43
d) Amortissement mécanique	43
e) Propreté de la solution	44
II.2.2.3 Arrêt de l'électrolyse	44
a) Emploi du CCl <sub>4</sub>	45

b) Emploi d'une résine	46
c) Emploi d'un anneau	47
d) Fil sans isolation	48
e) Rapidité de la coupure de la tension	48
II.2.2.4 Choix de la tension : AC ou DC ?	49
a) Tension alternative	49
b) Tension continue	49
II.2.3 DESCRIPTION DE L'ELECTROLYSE	50
<b>II.3. PREPARATION SOUS ULTRAVIDE</b>	<b>52</b>
II.3.1 TECHNIQUES D'ANALYSE SOUS ULTRAVIDE	52
II.3.1.1 Introduction	52
II.3.1.2 Microscopie à balayage électronique	53
II.3.1.3 Microscopie à effet de champ	53
a) Calcul du courant d'émission	53
b) Caractéristique I(V)	56
II.3.2 TRAITEMENT DE LA POINTE	59
II.3.2.1 Instrumentation	59
II.3.2.2 Caractéristiques des pointes après électrolyse	60
II.3.2.3 Nettoyage de la pointe	62
II.3.2.4 Affinage de la pointe	66
<b>II.4. CONCLUSION</b>	<b>73</b>
II.4.1 CARACTERISTIQUES DES POINTES PREPAREES	73
II.4.2 RESULTATS EN STM	75
<b>CHAPITRE III : SPECTROSCOPIE STM</b>	<b>82</b>
<b>III.1. INTRODUCTION</b>	<b>82</b>
<b>III.2. LA MESURE</b>	<b>89</b>
III.2.1 ELECTRONIQUE NECESSAIRE EN SPECTROSCOPIE	89
III.2.2 MESURE D'UN I(Z)	92
III.2.3 MESURE D'UN Z(V)	95
III.2.4 MESURE D'UN I(V)	98
<b>III.3. SPECTROSCOPIE STM D'UNE SURFACE GaAs (110) DOPEE N</b>	<b>105</b>
III.3.1 INTRODUCTION	105
a) Conditions expérimentales	105
b) Spectroscopie d'une surface GaAs(110) dopée n : aspect théorique	106
c) Caractéristique I(V) de la surface GaAs(110) dopée n	109
III.3.2 DENSITES ELECTRONIQUES DE LA SURFACE CLIVEE GaAs (110)	111
III.3.3 MESURE DE $\tilde{\kappa}$ (Z,V) A PARTIR DE LA CONDUCTANCE	119
<b>III.4. ROLE DE LA POINTE EN SPECTROSCOPIE</b>	<b>124</b>
III.4.1 SPECTROSCOPIE SUR UN RESEAU GaAs/GaAs <sub>0,7</sub> P <sub>0,3</sub>	124

a) Spectroscopie à $\phi_A$ supérieure à 2,0 eV	124
b) Spectroscopie à $\phi_A$ faible	129
III.4.2 CONFIRMATION DE HAUTEURS DE BARRIERE FAIBLES	134
<b>III.5. CONCLUSION</b>	<b>138</b>
<b>CHAPITRE IV : ETUDE STM DE PLANS <math>\delta</math> DOPES SILICIUM DANS</b>	
<b>GaAs</b>	<b>142</b>
<b>IV.1 INTRODUCTION</b>	<b>142</b>
<b>IV.2 CONTEXTE EXPERIMENTAL</b>	<b>145</b>
IV.2.1 PRESENTATION DU BATI	145
IV.2.2 PREPARATION D'UNE SURFACE (110) DE SEMI-CONDUCTEURS III-V	147
<b>IV.3 PLANS <math>\delta</math> DOPES SILICIUM DANS GaAs</b>	<b>154</b>
IV.3.1 DESCRIPTION DES ECHANTILLONS	154
IV.3.2 MISE EN EVIDENCE DU DOPAGE PAR SPECTROSCOPIE	157
<b>IV.4 OBSERVATION STM DE DONNEURS <math>\text{Si}_{\text{Ga}}</math> ET D'ACCEPTEURS <math>\text{Si}_{\text{As}}</math></b>	<b>162</b>
IV.4.1 IMAGES STM DE DONNEURS $\text{Si}_{\text{Ga}}$	162
IV.4.2 IMAGES STM D'ACCEPTEURS $\text{Si}_{\text{As}}$	167
<b>IV.5 CONCLUSION</b>	<b>172</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>176</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>178</b>

**INTRODUCTION**  
**GENERALE**



## **INTRODUCTION GENERALE**

La conception de structures semi-conductrices à bande interdite variable permet de développer des composants aux propriétés électroniques et optiques très diverses. Ce réglage des bandes est obtenu par modification de la composition chimique et de la concentration en dopant des matériaux semi-conducteurs. Un des moyens pour parvenir à varier la stoechiométrie du semi-conducteur repose sur l'utilisation d'une croissance par épitaxie à jet moléculaire. Cette technique permet de fabriquer des structures à hétérojonctions avec des interfaces très abruptes et une répartition précise des dopants sur des distances aussi faibles que l'angström. L'IEMN disposant d'un important potentiel de croissance III-V, ce mémoire s'intéresse principalement aux structures à semi-conducteurs III-V.

L'amélioration des composants faits à partir de si petites structures III-V nécessite l'observation des couches épitaxiées après leur croissance. Or, ces couches, empilées les unes sur les autres dans la direction cristalline (001), sont bien souvent enterrées sous la face (001) du wafer. Une des manières de les caractériser consiste à cliver l'échantillon dans une direction perpendiculaire à la direction (001). Par chance, les semi-conducteurs III-V se clivent facilement pour exposer une face (110). Il est alors possible d'étudier la croissance le long de plans cristallins (110). Cependant, cette étude n'est possible que si le clivage est effectué dans un milieu vierge de corps polluants. Ainsi l'observation des structures doit se dérouler sous ultravide.

D'autre part, rares sont les techniques expérimentales qui offrent des résolutions à l'échelle atomique. Il existe la microscopie à transmission électronique, mais cet outil moyenne en volume et ne permet pas de faire la distinction entre atomes d'espèces différentes d'un même plan (110). Il existe aussi la microscopie ionique à champ. Mais elle requiert des champs électriques si intenses qu'elle se pratique sur des objets très pointus et non sur des structures

planes. Par conséquent, la seule technique d'analyse capable d'observer une surface avec une résolution égale à l'angström est la microscopie à effet tunnel.

Cette dernière s'est révélée capable d'imager des surfaces métalliques ou semi-conductrices à la résolution atomique [1]. Basée sur l'effet tunnel, elle consiste à approcher une pointe à quelques angströms d'une surface et à détecter le courant tunnel, une fois la jonction tunnel polarisée. Le courant tunnel varie fortement en fonction de la distance pointe surface. En déplaçant la pointe au-dessus de la surface à courant constant, la pointe suit alors les variations de la surface. Fabriquer un système qui mesure des courants très faibles (inférieurs à la dizaine de nanoampères), qui parvient à positionner une pointe à seulement quelques angströms d'une surface avec une grande stabilité et, enfin, qui affiche en temps réel le relief de la surface, mérite une attention particulière. Quoique nécessaire pour pouvoir tirer le meilleur parti du microscope à effet tunnel (STM), la compréhension d'un tel outil n'est pas développée dans ce mémoire. On la trouve dans de nombreux ouvrages [2, 3, 4].

Par contre, trois points, tous aussi importants sont abordés : la théorie des images STM à la résolution atomique, la pointe STM et la spectroscopie STM. Outre la possibilité de relever la topographie d'une surface, le STM mesure principalement les densités électroniques de la surface et peut ainsi "imager" les atomes d'une surface. En raison de notre désir d'étudier la croissance de structures III-V à l'échelle atomique, les modèles théoriques conçus pour expliquer une si grande résolution sont examinés. Certaines de leurs prédictions sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'une surface élémentaire : la surface clivée GaAs (110).

Le fonctionnement du STM nécessite une sonde : une pointe métallique. Cet élément est primordial, car ses propriétés géométriques et chimiques déterminent la résolution et la stabilité de l'image [5]. Contrairement au microscope, des pointes STM fiables ne se trouvent pas dans le commerce. Par conséquent, il faut concevoir une méthode reproductible de préparation des pointes qui rendent possible l'acquisition d'images STM à la résolution atomique pendant un temps suffisamment long (quelques heures).

L'expérience montre que les images STM à l'échelle atomique peuvent être différentes suivant la polarisation de la surface par rapport à la pointe [6]. L'aptitude du STM à sonder les densités électroniques d'une surface en fonction de la polarisation des deux électrodes donne à cette technique d'analyse de surface une fonction supplémentaire : le STM est un outil de spectroscopie [7]. Ainsi, le STM peut fournir des informations sur la bande interdite des semi-conducteurs, les densités d'états de surface, les densités électroniques induites par des dopants, etc. Cependant, de tels résultats ne s'obtiennent pas directement et requièrent au préalable le développement de certaines techniques de mesure et la mise en oeuvre de traitements mathématiques. Pour tester leur fonctionnement, un exemple est étudié : la surface clivée GaAs (110) dopée n. Comme pour les images STM, la pointe peut influencer fortement la mesure. Aussi, pour observer son rôle, des mesures de la hauteur de barrière sont accomplies sur différentes surfaces semi-conductrices.

La croissance par épitaxie à jet moléculaire fabrique des structures III-V, qui possèdent des concentrations en dopants très variées. Comme ces structures ont des dimensions de plus en plus petites, les zones où sont localisées les dopants deviennent elles aussi de plus en plus étroites. Tout en diminuant l'épaisseur de la couche dans laquelle sont répartis les dopants, on essaye d'augmenter leur concentration, la limite étant le confinement des dopants dans un seul plan atomique, appelé plan  $\delta$ . La réalisation et l'amélioration du confinement des dopants dans un plan  $\delta$  lors de sa croissance exige de pouvoir l'observer à l'échelle atomique une fois fabriqué. Nous nous proposons d'utiliser la microscopie STM pour étudier et comprendre la répartition des dopants dans un tel plan. Nous concentrerons nos recherches sur des plans  $\delta$  dopés silicium dans GaAs.

En résumé, ce mémoire comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre revoit les différents modèles théoriques qui expliquent la résolution atomique du microscope à effet tunnel. Il traite ensuite l'exemple d'une surface clivée GaAs (110).
- Au second chapitre, nous décrivons une méthode reproductible de préparation des pointes STM.
- Le troisième chapitre est dédié à la spectroscopie STM.

- Le dernier chapitre est consacré à l'étude, par microscopie à effet tunnel, de plans de dopage silicium localisés dans du GaAs.

Pour mieux comprendre la suite du mémoire, un certain nombre de remarques préliminaires sont à faire. Premièrement, la tension entre la pointe et la surface est appliquée sur l'échantillon. La pointe est au potentiel zéro. Par suite,  $V > 0$  signifie une polarisation positive de la surface par rapport à la pointe. Inversement,  $V < 0$  entraîne une polarisation négative de la surface par rapport à la pointe.

La pointe est fixée sur le scanner. C'est donc elle qui se déplace au-dessus de la surface. Aussi, nous adoptons la règle suivante : lorsque la pointe s'approche de la surface, la variation  $\Delta Z$  du transducteur piézoélectrique  $Z$  est négative; quand la pointe s'éloigne de la surface, la variation  $\Delta Z$  est positive.

Par souci de rigueur, nous appelons  $s$  la distance réelle pointe-surface et  $Z$  la distance pointe surface demandée par le système de commande. Nous différencions ces deux distances, car à des distances très petites (1 à 3 angströms), en raison des forces répulsives,  $s$  et  $Z$  ne sont plus égales [3].

Enfin, les images STM présentées dans ce mémoire ne sont pas traitées. Seule la pente dans la direction  $x$  est retirée.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] G.Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50, 120 (1983)
- [2] J.A. Stroscio, W. Kaiser, *Scanning Tunneling Microcopy*, Academic Press, (1993)
- [3] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford university press, (1993)
- [4] D. Bonnell, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCH Publishers, (1993 )
- [5] Y. Kuk, P.J. Silverman, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 165 (1989)
- [6] R.J. Hamers, J.E. Demuth, R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* 56, 1972 (1986)
- [7] R.M. Feenstra, *Surf. Sci.* 299/300, 965 (1994)

# **CHAPITRE I**

## **THEORIE DU STM, APPLICATION A LA SURFACE CLIVEE**

**GaAs (110)**

# CHAPITRE I

## THEORIE DU STM, APPLICATION A LA SURFACE CLIVEE GaAs (110)

### I.1. INTRODUCTION

Avant de traiter de manière plus approfondie la théorie des images STM, quelques notions simples sur l'effet tunnel et le microscope à effet tunnel méritent d'être rappelées.

Supposons deux plaques métalliques séparées l'une de l'autre par un intervalle vide d'épaisseur  $d$ . Cet intervalle correspond à une barrière de potentiel, qui empêche le passage d'électrons d'une plaque vers l'autre. Lorsque une faible différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, les électrons ont une certaine probabilité de franchir la barrière de potentiel. Ce principe est connu sous le nom d'effet tunnel.

La résolution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la barrière, supposée unidimensionnelle, dans la direction  $z$ , donne la fonction d'onde suivante :

$$\psi = e^{-\kappa z} \tag{1.1}$$

$\kappa$  est le facteur de décroissance de la fonction d'onde. Il dépend de la différence entre la hauteur de la barrière et l'énergie de l'électron. Si l'énergie de l'électron se situe au niveau de Fermi, cette différence correspond au travail de sortie de l'électron. Le courant tunnel est proportionnel à la probabilité de transmission, qui s'obtient en prenant le module au carré de la fonction d'onde :

$$I \propto e^{-2\kappa d} \quad (1.2)$$

Comme le travail de sortie de la plupart des métaux est compris entre 4 et 5 eV,  $\kappa$  est environ égal à  $1 \text{ \AA}^{-1}$  et le courant varie ainsi d'une décade par angström en fonction de la distance entre les deux électrodes. Un tel courant tunnel ne s'observe donc que pour une séparation des électrodes inférieure à  $20 \text{ \AA}$ .

Si une des électrodes est remplacée par une pointe métallique fine, éloignée seulement d'une distance de quelques angströms, l'effet tunnel est toujours observable, mais le courant est très localisé. Si l'opérateur est capable de déplacer la pointe dans les directions X et Y en conservant le courant constant, les variations de la hauteur de la pointe seront caractéristiques des variations géométriques et électroniques de la surface. La sensibilité de ces variations est d'autant plus grande que le courant change très rapidement avec la distance pointe-surface. Ce principe a donné naissance au microscope à effet tunnel (STM). La figure 1.1 présente un schéma simplifié du microscope.

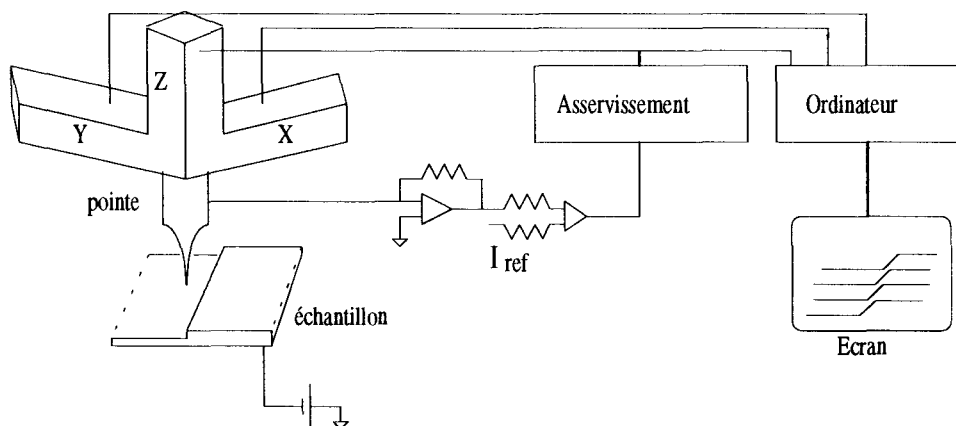


Figure 1.1 : Schéma et principe du microscope à effet tunnel.



Sur ce schéma, la surface est polarisée et le courant tunnel est détecté sur la pointe. Ce courant est ensuite comparé au courant de référence. Lorsque le courant tunnel varie, la différence est amplifiée et appliquée sur le piézotransducteur Z, qui déplace la pointe pour maintenir un courant tunnel constant. Les piézotransducteurs X et Y servent à balayer la surface. Ils sont commandés par un ordinateur. Celui-ci mémorise aussi les variations en Z de la pointe en fonction du balayage (X, Y) de la surface. Ces variations sont finalement tracées sur un écran et révèlent, en temps réel, la topographie de la surface.

En raison de leur grande sensibilité, exprimée en nanomètre par volt, ces transducteurs permettent des déplacements de la pointe inférieurs à l'angström, dans les trois directions. Des variations de la surface inférieures au nanomètre sont donc décelables. Peu de temps après son invention, des images à la résolution atomique ont été obtenues d'abord sur des surfaces métalliques, puis semi-conductrices. L'interprétation de ces images requiert un modèle théorique plus approfondi, qui tient compte des variations des densités électroniques de la surface. Dans la suite de ce chapitre, nous étudions les différents modèles développés pour décrire les images STM observées expérimentalement. Nous traitons en particulier du rôle de la pointe. Finalement, nous nous concentrons sur la compréhension des images STM de la surface GaAs (110). Quelques résultats expérimentaux sont présentés et comparés aux calculs théoriques.

## I.2. EXPRESSION THEORIQUE DU COURANT TUNNEL

### I.2.1 APPROCHE THEORIQUE SIMPLIFIEE

#### a) Calcul des éléments de matrice du courant tunnel

En introduction, nous avons vu que les électrons susceptibles de participer au courant tunnel avaient une certaine probabilité de traverser la barrière de potentiel entre les deux électrodes. Pour calculer plus précisément cette probabilité de transmission d'une électrode vers l'autre, nous utilisons la théorie des perturbations dépendantes du temps [1.1, 1.2].

La figure 1.2 représente le diagramme d'énergie du système échantillon-vide-pointe. Les énergies sont référencées par rapport au vide. Lorsque la pointe et la surface ne sont plus distantes que de quelques angströms, l'énergie potentielle  $U$  de la barrière est différente des énergies potentielles de surface de la pointe  $U_T$  et de l'échantillon  $U_S$  isolés. Pour mettre en oeuvre la méthode des perturbations dépendantes du temps, nous séparons le système en deux sous-systèmes, la séparation se trouvant en  $z=0$ . Le premier sous-système, l'échantillon, a une énergie potentielle de surface  $U_S$ , qui correspond au potentiel  $U$  de la barrière pour  $z < 0$ . Pour  $z > 0$ , nous considérons  $U_S$  nulle. Le second sous-système, la pointe, a une énergie potentielle  $U_T$  égale au potentiel de la barrière  $U$  pour  $z > 0$ . Pour  $z < 0$ , nous considérons  $U_T$  nulle. Les niveaux de Fermi de l'échantillon et de la pointe sont respectivement notés  $E_{FS}$  et  $E_{FT}$ . La différence de potentiel entre ces deux niveaux est égale à  $eV$ .

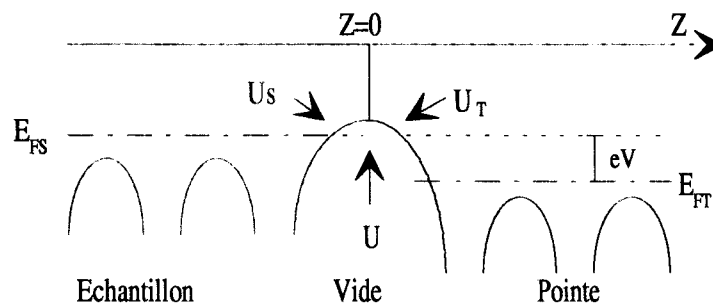


Figure 1.2 : Potentiels de surfaces des deux électrodes isolées ( $U_S$  et  $U_T$ ) et des deux électrodes éloignées de quelques angströms ( $U$ ).

Supposons qu'à  $t < 0$ , l'énergie potentielle  $U$  du système complet échantillon-vide-pointe soit égale simplement à l'énergie potentielle  $U_S$ . L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$(H_0 + U_S)|k\rangle = E_k|k\rangle \quad (1.3)$$

où  $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ . Le vecteur  $|k\rangle$  représente la fonction d'onde de la surface dans un état stationnaire. A  $t=0$ ,  $U$  devient égal à  $U_S$  pour  $z < 0$  et à  $U_T$  pour  $z > 0$ . La fonction d'onde  $\Psi$  de la surface est modifiée et vérifie à présent l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$(H_0 + U_S + U_T)\psi = i\hbar\frac{d\psi}{dt} \quad (1.4)$$

Nous pouvons écrire  $\Psi$  dans une base formée par le vecteur  $|k\rangle$  et les vecteurs  $|k'\rangle$ . Ces vecteurs  $|k'\rangle$  sont associés aux fonctions d'ondes de la pointe pour  $t < 0$ . Ils vérifient l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$(H_0 + U_T)|k'\rangle = E_{k'}|k'\rangle \quad (1.5)$$

Le développement de  $\Psi$  s'écrit alors :

$$\psi = c_k(t)|k,t\rangle + \sum_{k'} c_{k'}(t)|k',t\rangle \quad (1.6)$$

avec  $c_k(0)=1$  et  $c_{k'}(0)=0$ .

Puisque  $H_0+U_S$  et  $H_0+U_T$  ne dépendent pas du temps, les vecteurs d'états  $|k,t\rangle$  et  $|k',t\rangle$  ont pour expression :

$$|k,t\rangle = e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}|k\rangle \quad (1.7)$$

$$|k',t\rangle = e^{-i\frac{E_{k'}}{\hbar}t}|k'\rangle$$

En remplaçant  $\Psi$  par sa combinaison de vecteurs  $|k\rangle$  et  $|k'\rangle$ , et en projetant (1.4) sur un quelconque vecteur  $|l\rangle$  de la base formée par les vecteurs  $|k'\rangle$ , la relation suivante est obtenue :

$$\forall l, \quad i\hbar\dot{c}_l(t)e^{-i\frac{E_l t}{\hbar}} = c_k(t)\langle l|U_T|k\rangle e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} + \sum_k c_{k'}(t)e^{-i\frac{E_{k'} t}{\hbar}} \langle l|U_S|k'\rangle \quad (1.8)$$

Comme  $U_S$  est nul pour  $z>0$ , nous avons finalement :

$$i\hbar\dot{c}_l(t) = c_k(t)\langle l|U_T|k\rangle e^{-i\frac{E_k - E_l t}{\hbar}} \quad (1.9)$$

Considérant la perturbation induite par la pointe comme faible, au premier ordre, le coefficient  $c_l$  est égal à :

$$c_l^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle l|U_T|k\rangle \int_0^t e^{-i\frac{E_k - E_l t}{\hbar}} dt \quad (1.10)$$

Par suite, en raison de la perturbation provoquée par la pointe, l'électron peut passer de l'état  $|k\rangle$  à l'état  $|l\rangle$  avec la probabilité  $|c_l^{(1)}(t)|^2$ . En posant  $M_{kl} = \langle l|U_T|k\rangle$ , la probabilité de transition  $W_{kl}$  de l'électron est finalement donnée par la règle d'or de Fermi :

$$W_{kl} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{kl}|^2 \delta(E_l - E_k) \quad (1.11)$$

En tenant compte des probabilités  $f$  d'occupation des niveaux de la surface et de la pointe, le courant tunnel s'écrit :

$$\begin{aligned} I &= e \sum_{kk'} f(E_k)(1 - f(E_{k'} - eV)) \times W_{kk'} \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{kk'} f(E_k)(1 - f(E_{k'} - eV)) |M_{kk'}|^2 \delta(E_{k'} - E_k) \end{aligned} \quad (1.12)$$

La difficulté du calcul du courant tunnel réside dans la détermination de l'élément de matrice  $M_{kk'}$ , qui a pour expression, d'après Bardeen [1.3] :

$$M_{kk'} = -\frac{\hbar^2}{2m_{s_0}} \int (\chi_k^* \vec{\nabla} \varphi_k - \varphi_k \vec{\nabla} \chi_k^*) \cdot d\vec{S} \quad (1.13)$$

où  $\chi_k$  et  $\varphi_k$  sont respectivement les fonctions d'onde de la pointe et de la surface dans les états  $k'$  et  $k$  non perturbés. L'élément de matrice  $M_{kk'}$  est évalué sur une surface quelconque  $S_0$  située à l'intérieur de la barrière.

En conclusion, pour obtenir le courant tunnel, il faut au préalable connaître les fonctions d'onde de la pointe et de la surface.

### b) Courant tunnel d'après Tersoff et Hamann

Quoique basé sur de nombreuses approximations, le calcul du courant tunnel développé par Tersoff et Hamann [1.4] permet de comprendre les images STM à la résolution atomique. Tout d'abord, nous considérons une température nulle, un échantillon et une pointe métalliques, et, enfin, une polarisation  $V$  de la jonction faible ( $\sim 10$  meV). Le courant tunnel s'écrit alors :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} eV \sum_{kk'} |M_{kk'}|^2 \delta(E_k - E_{FS}) \delta(E_{k'} - E_{FT}) \quad (1.14)$$

La disposition des atomes de l'apex n'est généralement pas connue. Cependant, la géométrie de la pointe doit être choisie pour donner la meilleure résolution possible. Il est donc judicieux de considérer l'extrémité de la pointe comme un unique atome. Tersoff et Hamann modélise la pointe par un puits de potentiel sphérique.

Dans la région entre la pointe et l'échantillon, la fonction d'onde de la pointe a pour expression :

$$\chi_k = A_k \frac{e^{-\kappa(\vec{r}-\vec{r}_o)}}{\kappa|\vec{r}-\vec{r}_o|} \quad (1.15)$$

$A_k$  est une constante,  $r_o$  la position centrale de l'atome par rapport à l'échantillon, et  $\kappa$  le facteur de décroissance de la fonction d'onde de la pointe dans la barrière. L'échantillon et la

pointe ayant même travail de sortie  $\phi$ ,  $\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}$ .

Si les variations du potentiel de la surface sont négligées, alors la fonction d'onde de la surface peut être décomposée en une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\varphi_k = \Omega_s^{-1} \sum_G a_G \exp((\kappa^2 + |\vec{k}_G|^2)^{\frac{1}{2}} z) \exp(i\vec{k}_G \vec{x}) \quad (1.16)$$

avec  $\vec{k}_G = \vec{k}_// + \vec{G}$  ( $\vec{k}_//$  étant le vecteur d'onde de Bloch de la surface et  $\vec{G}$  un vecteur du réseau réciproque de la surface).  $\Omega_s$  représente le volume de l'échantillon.

La calcul de l'élément de matrice  $M_{kk'}$  montre que  $M_{kk'}$  est proportionnel à la fonction d'onde de la surface  $\varphi_k$  en  $r_o$ . Finalement, le courant tunnel s'exprime de la manière suivante :

$$I \propto \sum_k |\varphi_k(\vec{r}_o)|^2 \delta(E_k - E_{FS}) \quad (1.17)$$

Or, la densité locale d'états de la surface s'écrit :

$$\rho_s(r, E) = \sum_k |\varphi_k(\vec{r})|^2 \delta(E_k - E) \quad (1.18)$$

Par conséquent, le courant tunnel est proportionnel à la densité d'états de la surface. Imager à courant constant revient à suivre, à la distance  $\vec{r}$  de la surface de l'échantillon, les variations de la densité d'états de cette surface pour l'énergie de Fermi. Il est important de remarquer

que celle-ci est calculée sans tenir compte de la présence réelle de la pointe. Seule la position que la pointe occupe intervient.

En utilisant un modèle simplifié pour la densité locale d'états (LDOS) de la surface, qui consiste à remplacer cette densité par la somme des densités de chaque atome pris séparément, Tersoff et Hamann parviennent à expliquer les images STM d'une surface d'or Au(110)  $3 \times 1$  [1.5]. Ils retrouvent une corrugation proche de celle donnée par les résultats expérimentaux [1.6]. Bien que cette méthode ait été appliquée avec succès à la surface Si (111)  $7 \times 7$  [1.7], nous pouvons nous demander si elle reste valable pour rendre compte des observations en STM de surfaces (110) de semi-conducteurs III-V, qui ne possèdent généralement pas d'états de surface dans la bande interdite. En effet la théorie proposée par Tersoff et Hamann repose sur de nombreuses approximations : une distance pointe-surface suffisamment grande, une polarisation de la jonction faible, des fonctions d'onde simplifiées...

## 1.2.2 ROLE DE LA POINTE EN INTERACTION FAIBLE OU FORTE AVEC LA SURFACE

Le modèle proposé par Tersoff et Hamann ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux en STM. Par exemple, si l'image STM correspond simplement au contour de la LDOS au niveau de Fermi, les surfaces Al(111) et Au(111) doivent exposer une corrugation très faible vu la grande densité d'atomes par unité de surface. Or, les surfaces Al(111) et Au(111) donnent une corrugation atomique plus élevée que celle envisagée [1.8]. De même, certains atomes adsorbés sur des surfaces ne sont pas détectés en STM, alors qu'il devrait apparaître sous forme de protusions.

Par conséquent, une amélioration de la théorie de Tersoff et Hamann doit être envisagée. Tout d'abord, la pointe peut être modélisée plus finement pour se rapprocher de la réalité physique. Il se peut, cependant, que l'approximation faite par Bardeen, cesse d'être suffisante dans certains cas, par exemple lorsque la distance pointe-surface devient très petite ( $< 3 \text{ \AA}$ ). Il faut alors tenir compte de l'interaction forte pointe-surface et mettre en oeuvre des modèles basés sur la théorie de la diffusion d'électrons par une barrière de potentiel.

### a) Modélisation de la pointe

Une des approximations posées par Tersoff et Hamann concerne la pointe : elle est représentée par un seul atome ayant pour fonction d'onde une orbitale de type s. Cependant, rien ne laisse présager, de manière systématique, l'existence d'une telle fonction d'onde à l'extrémité de la pointe. L'expérience montre que la corrugation atomique d'une surface peut facilement varier d'une pointe à une autre. Parfois, la corrugation semble trop importante pour pouvoir être expliquée par la présence d'une fonction d'onde de type s sur la pointe. D'autres fonctions d'onde à l'apex doivent être envisagées.

Pour comparer l'effet des différentes fonctions d'onde de l'apex, nous examinons la corrugation. En mode image à courant constant, le long d'une chaîne linéaire dans la direction x, celle-ci est donnée par [1.9] :

$$\Delta z(x) = - \frac{\Delta I(x)}{\left( \frac{dI_0(z)}{dz} \right)} \quad (1.19)$$

où  $I_0$  est la composante du courant indépendante de x. Le courant étant proportionnel à la LDOS, il faut donc auparavant calculer la LDOS de la surface. Celle-ci s'obtient à partir des fonctions d'onde de la surface. Pour calculer ces fonctions d'onde, Chen se place dans un cas simple [1.9] : une surface métallique dont la périodicité est unidimensionnelle. Dans ce cas, la LDOS au niveau de Fermi dépend principalement des fonctions de Bloch aux points  $\Gamma$  et  $\underline{K}$  du réseau réciproque :

$$\varphi_{\Gamma} = C_0^{1/2} e^{-kz} \quad (1.20)$$

$$\varphi_{\underline{K}} = C_1^{1/2} e^{-\sqrt{k^2+q^2}z} \cos qx \quad (1.21)$$

$C_0$  et  $C_1$  sont des constantes,  $q = 2\pi/a$ , a étant la périodicité de la chaîne linéaire d'atomes.



Cependant, l'orbitale de la pointe affecte le calcul du courant tunnel. Ainsi, suivant l'orbitale s, p ou d, la matrice M s'écrit différemment. A partir de la règle de dérivation, Chen calcule ces éléments de matrice [1.9] :

$$M_s = \frac{2\pi C\hbar^2}{m\kappa} \varphi(r_o) \quad (1.23)$$

$$M_{pz} = \frac{2\pi C\hbar^2}{m\kappa} \frac{\partial \varphi(r_o)}{\partial z} \quad (1.24)$$

$$M_{d_z^2 - \frac{1}{3}r^2} = \frac{2\pi C\hbar^2}{m\kappa} \left( \frac{\partial^2 \varphi(r_o)}{\partial z^2} - \frac{1}{3} \kappa^2 \varphi(r_o) \right) \quad (1.25)$$

En reprenant l'expression des fonctions de Bloch  $\varphi_{\Gamma}$  et  $\varphi_{\underline{\kappa}}$  et en utilisant les éléments de matrice M ci-dessus, nous pouvons calculer le dénominateur et les numérateurs de l'équation (1.19) pour chaque orbitale. Finalement, après avoir déterminé la corrugation pour chaque fonction d'onde s,  $p_z$ ,  $d_z^2$ , nous trouvons :

$$\frac{\Delta z_{pz}(x)}{\Delta z_s(x)} = 1 + \frac{q^2}{\kappa^2} \quad (1.26)$$

et

$$\frac{\Delta z_{d_z^2}(x)}{\Delta z_s(x)} = \left( 1 + \frac{3q^2}{2\kappa^2} \right)^2 \quad (1.27)$$

Si  $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$  et les atomes de la chaîne sont séparés de  $4 \text{ \AA}$ , alors la corrugation augmente d'un facteur 1,3 pour une fonction d'onde de type  $p_z$  et de 3,7 pour une fonction d'onde de type  $d_z^2$ .

En pratique, nous utilisons des pointes de tungstène. Or ce matériau a une forte tendance à former à l'apex des liaisons pendantes de type  $d_z^2$  [1.10]. En se servant des résultats expérimentaux sur la corrugation d'une surface d'Al(111), Chen montre que la forte corrugation observée peut s'expliquer par la présence d'une liaison pendante  $d_z^2$  localisée à l'apex [1.11]. Par conséquent, le choix de la fonction d'onde de l'apex dans le calcul du courant tunnel peut améliorer notre compréhension des images STM.

Il est généralement reconnu que le courant tunnel, variant de façon exponentielle avec la distance, provient principalement de l'atome le plus proéminent à l'apex. Pourtant, la prise en compte de ce seul atome dans le calcul du courant tunnel ne parvient pas toujours à expliquer les observations expérimentales. Ainsi, dans le cas d'une surface Si(100) 2×1, la résolution spatiale avec une orbitale  $5d_z^2$  est plus importante qu'avec une orbitale 6s. Pourtant, elle ne correspond pas à la réalité expérimentale [1.12]. Pour pouvoir retrouver cette dernière, il faut inclure à l'apex d'autres orbitales. Ceci est possible, si l'apex est modélisé par un cluster d'atomes.

Tsukuda et al. modélisent des clusters comprenant 10 à 20 atomes [1.12]. Ces clusters peuvent avoir un ou plusieurs atomes à l'apex. Pour calculer le courant tunnel, Tsukuda et al. se placent toujours dans l'approximation de Bardeen. Les densités électroniques de la pointe sont obtenues par la méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). La possibilité de prendre en compte une densité électronique plus complète de la pointe permet de mieux comprendre certaines images STM qui semblent à priori anormales [1.12]. En outre, elle met en lumière certains détails en spectroscopie STM, notamment quand la pointe a des états électroniques localisés à l'apex [1.13].

#### b) Au delà de l'approximation de Bardeen

L'approximation de Bardeen suppose que les deux électrodes sont indépendantes. Cependant, dans de nombreuses expériences STM, l'interaction pointe-surface n'est pas négligeable. Comme nous le verrons chapitre 3, la spectroscopie, par exemple, utilise différentes techniques de mesures basées sur le rapprochement des deux électrodes. Par conséquent, une théorie plus générale, qui englobe la probabilité d'avoir une forte interaction entre la pointe et la surface, doit être mise en oeuvre.

Lors de mesure de conductance ou de hauteur de barrière, la distance pointe-surface peut devenir inférieure à 3 Å. Les fonctions d'onde de chaque électrode ne peuvent plus être considérées comme indépendantes. De nouveaux états apparaissent et participent au courant

tunnel. Le modèle proposé par Tersoff et Hamann ne convient plus pour calculer le courant tunnel.

N. Lang a étudié les variations de la conductance en fonction de la distance pointe-surface en utilisant le modèle du jellium [1.14]. Ce modèle simple considère deux électrodes métalliques planes, sur l'une desquelles un seul atome est déposé pour représenter la pointe. Le calcul du courant tunnel est réalisé de la manière suivante : premièrement les fonctions d'onde puis la densité de courant sont déterminées pour le système comprenant uniquement les deux plans métalliques. L'atome adsorbé sur la pointe est ensuite ajouté sur un des deux plans. La présence de l'atome modifie les fonctions d'onde, qui sont calculées à nouveau. N. Lang en déduit alors la variation de courant engendrée par cet atome. Lorsque la distance entre les deux électrodes planes est de quelques angströms, la résistance de la jonction varie de manière exponentielle. Par contre, lorsque cette distance devient inférieure à 2 Å, la résistance se stabilise à 32 kΩ. Ce résultat fut confirmé expérimentalement. Les références [1.15] et [1.16] fournissent respectivement des valeurs de 35 kΩ et 24 kΩ.

Ainsi, le modèle proposé par N. Lang parvient à expliquer certains phénomènes en régime d'interaction forte entre la pointe et la surface. Cependant, il néglige complètement la structure atomique des deux électrodes. D'autre part, le modèle du jellium n'a pas de structure de bande. Il ne peut donc pas être utilisé dans le cas des surfaces semi-conductrices, qui possèdent des densités d'états de surface, par exemple.

Pour pouvoir mettre en oeuvre un modèle plus général, il est intéressant de comparer les expériences STM avec la diffraction d'un faisceau d'atomes d'hélium par une surface. Cette technique de caractérisation de surface envoie des atomes d'hélium vers une surface, à une énergie comprise entre 20 et 200 meV. Ceci correspond à des longueurs d'onde de 0,1 à 1 Å. Lorsque les atomes d'hélium se trouvent à des distances supérieures à 6 Å de la surface, ils subissent une force attractive de Van der Waals. Par contre, à des distances plus faibles, une force répulsive apparaît. Son effet sur les atomes d'hélium est bien plus important que celui produit par la force de Van der Waals. Les atomes d'hélium sont alors diffractés. En étudiant la distribution angulaire des atomes diffractés, le potentiel d'interaction entre les atomes He et la surface peut être connu. En raison du rayon petit des atomes d'hélium (~1 Å), la densité électronique de la surface est très peu modifiée par la présence d'un volume d'atomes He.

Il s'en suit que le potentiel d'interaction est principalement déterminé par la densité électronique de la surface à la distance où se trouve le noyau d'hélium. Ce résultat ressemble fortement à celui du STM. Les expériences de diffraction d'atomes He ont donné lieu au développement d'une théorie de diffusion. Pourquoi ne pas appliquer cette théorie au problème du courant tunnel ? En effet, le courant peut être calculé comme une onde incidente diffusée par une barrière de potentiel, à condition de savoir modéliser correctement la barrière.

Dans la théorie développée par Tersoff et Hamann, la barrière de potentiel est supposée égale au travail de sortie de la surface [1.5]. Pourtant, en régime tunnel, la distance pointe-surface est petite et le potentiel de la barrière est influencé par le potentiel de surface de la pointe. Certains auteurs écrivent alors le potentiel de la barrière comme la moitié de la somme des potentiels de surface des deux électrodes. En outre, le potentiel entre les deux électrodes est déterminé par la distribution de charges à leur surface et dans la barrière. Pour décrire le rôle de ces charges, la représentation du potentiel de la barrière doit tenir compte du potentiel d'échange et du potentiel image. Une telle modélisation de la barrière suppose, jusqu'à présent, une pointe homogène. Or, l'apex peut par exemple avoir une nature chimique différente de celle de la pointe. Ainsi, il n'est pas rare, au cours d'une expérience en STM, de modifier l'apex en arrachant des atomes de la surface. Si cette surface n'a pas la même constitution chimique que la pointe, les atomes de la surface qui se sont fixés sur l'apex doivent modifier la barrière de potentiel. Aussi est-il intéressant de modéliser la barrière par une barrière globale et une barrière localisée, produite par l'apex.

Tel est le cas de la représentation de la barrière faite par Lucas et al. [1.17], dans laquelle la barrière de potentiel est décrite de la manière suivante :

- une barrière non perturbée équivalente à la barrière d'une jonction plane métal-vide-métal,
- une barrière localisée, induite par la protusion à l'extrémité de la pointe.

Le problème du courant tunnel dans le cas de la barrière non perturbée est d'abord résolu. Ayant trouvé les fonctions d'onde  $\phi$  des deux surfaces, et utilisant à présent la barrière localisée  $V$ , la fonction de Green  $G$  complète est construite grâce à l'équation de Dyson. Finalement, connaissant  $\phi$ ,  $V$  et  $G$ , l'équation de Lippman-Schwinger donne les fonctions d'onde exactes  $\psi$ . Le calcul du courant tunnel peut finalement être effectué.

Reprenant le concept d'un potentiel local induit par l'apex et la théorie de la diffusion d'électrons incidents sur une barrière de potentiel, Doyen explique pourquoi le STM image la géométrie des films organiques sur des substrats métalliques [1.18]. En considérant des interactions fortes, un film organique voit sa conductivité augmenter fortement, lorsqu'il est comprimé par la pointe. Le STM peut alors détecter un courant qui varie en fonction de la géométrie de la molécule organique. De même, en utilisant cette théorie, qui tient compte de l'interaction pointe-surface, Doyen montre que la surface Al(111) présente une corrugation plus importante que la surface Pd(111) [1.19]. Lorsque la pointe se trouve à quelques angströms de la surface, une liaison chimique entre la pointe et la surface peut se former. Pour des distances pointe-surface de l'ordre de 4,5 Å, cette liaison chimique a alors tendance à diminuer les variations du courant par rapport aux variations des densités de charge, dans le cas d'une surface Pd(111). Contrairement au palladium, la surface Al(111) ne présente pas d'orbitales d, ce qui affaiblit cette liaison chimique. Il en résulte une plus forte corrugation que dans le cas d'une surface Pd(111).

Sachs et al. emploient aussi le modèle d'une onde incidente diffusée par la pointe. Une partie de cette onde est transmise par l'apex vers la pointe et l'autre partie est réfléchiée vers la surface [1.20]. Cette dernière est elle même réfléchiée par la surface et rediffusée vers la pointe. A faible polarisation et faible température, le courant s'écrit pour un apex ayant une orbitale s :

$$I = \frac{4e^2V}{\hbar} \text{Im} \lambda_t \frac{\rho_L(r, E_F)}{D} \quad (1.28)$$

où :

$$D = |1 + \lambda_t \delta g(r, r)|^2 \quad (1.29)$$

$\lambda_t$  représente le coefficient de réflexion du puits de potentiel qui caractérise la pointe.  $\rho_L$  correspond à la densité locale d'états et  $g(r, r)$  à la fonction de Green de la surface seule. Lorsque les deux électrodes sont indépendantes,  $D=1$  et l'expression du courant tunnel est semblable à celle obtenue par Tersoff et Hamann. En interaction forte, le courant dépend de la densité locale d'états modifiée (MLDOS) :  $\rho_{\text{mod}}(r, E) = \rho_L(r, E)/D$ . Via le coefficient de réflexion

de la pointe  $\lambda_t$ , ce modèle montre que les images dépendent de la structure électronique de la pointe. Par exemple, la corrugation d'un atome Na adsorbé sur une surface peut devenir plus faible lorsque le calcul du courant est effectué à partir de la densité locale d'états modifiée plutôt qu'avec la LDOS.  $\rho_{\text{mod}}$  a aussi un effet sur la hauteur de barrière apparente. Ainsi reprenant l'atome Na adsorbé sur une surface et considérant deux pointes, l'une modélisée par un atome de Na et l'autre par une impureté électronégative adsorbée sur la même surface, Sachs et al montrent, grâce à la MLDOS, qu'en contact la seconde pointe offre une résistance supérieure de deux ordres de grandeur par rapport à la première pointe.

Cependant, quand la pointe et la surface sont pratiquement en contact, les deux électrodes peuvent se déformer sous l'effet de forces répulsives. Or la théorie de la diffusion ne tient pas compte de cette modification géométrique des électrodes. Par conséquent, pour approcher la réalité expérimentale, les modèles théoriques doivent à présent prendre en compte les forces atomiques mises en jeu en régime de forte interaction pointe-surface.

En résumé, un certain nombre de modèles théoriques existent. Chacun d'entre eux a une approche différente et ainsi les questions soulevées par les résultats expérimentaux peuvent être résolues en utilisant l'un ou l'autre de ces modèles. Actuellement, quelques théoriciens du laboratoire essaient de mettre au point un modèle plus général [1.21].

Bien qu'incomplets, certains modèles vont tout de même nous servir dans la suite du chapitre pour interpréter les images STM d'une surface clivée GaAs (110).

### I.3. IMAGES STM DE LA SURFACE GaAs (110)

Notre travail de recherche consiste à étudier les semi-conducteurs III-V et plus précisément les propriétés électroniques des interfaces produites avec ces matériaux. Leur croissance se faisant dans la direction (001), il est intéressant d'examiner le plan (110). En effet, ce plan contient les différentes couches de croissance et ainsi les interfaces. Parmi les semi-conducteurs III-V les plus couramment employés, nous trouvons l'arséniure de gallium GaAs. Par conséquent, pour comprendre les images STM d'un semi-conducteur III-V observé sur la face (110), nous nous proposons d'étudier dans cette partie, la surface GaAs (110). Dans un premier temps, la disposition des atomes sur le plan (110) et les propriétés électroniques de cette surface sont passées en revue. Ensuite, nous donnons une description des modèles théoriques capables d'expliquer les images STM d'une telle surface. Nous comparons alors leurs prédictions à nos résultats expérimentaux.

#### I.3.1 PROPRIETES PHYSIQUES DE LA SURFACE GaAs (110)

Le GaAs a une structure cubique zinc sulfide. Le motif comprend deux atomes : un atome As de coordonnées (0,0,0) et un atome Ga de coordonnées (1/4, 1/4, 1/4). Chaque atome de gallium a quatre voisins arsenic et vice versa (figure 1.3). Ce matériau se clive facilement suivant la direction (110) pour exposer des plans cristallins non polaires, puisqu'ils renferment autant d'atomes Ga que d'atomes As (figure 1.4).

Les atomes Ga et As sont respectivement schématisés par des cercles noirs et des cercles blancs figure 1.3 et 1.4. Sur la figure 1.4, les atomes du plan (110) en surface et ceux du plan inférieur sont respectivement représentés par des cercles ayant pour diamètre  $O$  et  $o$ .

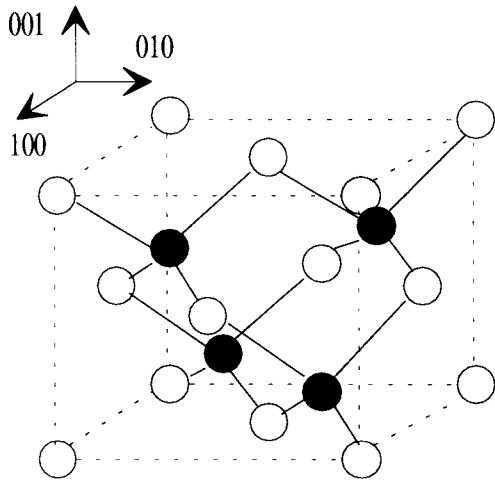


Figure 1.3 : Structure cubique zinc sulfide du GaAs.

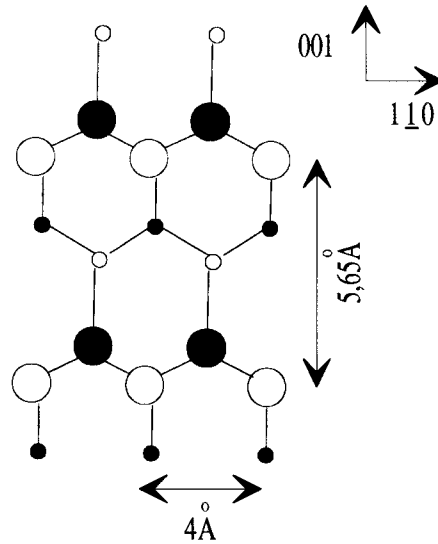


Figure 1.4 : Plan (110) du cube unitaire GaAs.

Par l'intermédiaire des orbitales 4s et 4p, chaque atome d'arsenic et de gallium apporte respectivement 5 et 3 électrons aux liaisons atomiques. Cette différence d'électronégativité explique le caractère partiellement ionique des liaisons. En surface, elle tend à minimiser le nombre de liaisons pendantes grâce à un transfert de charge des atomes les moins électronégatifs vers les atomes les plus électronégatifs. Ainsi, le transfert de charge est estimé à 0,3 - 0,4 électrons des atomes de gallium vers les atomes d'arsenic. Cette situation, énergiquement la plus favorable, provoque la création d'une liaison pendante vide, localisée sur l'atome de gallium, et une liaison pendante pleine, localisée sur l'atome d'arsenic. Il y a alors séparation de la bande d'énergie des états de surface en deux bandes distinctes, comprenant l'une les états pleins associés aux atomes d'arsenic, l'autre les états vides associés aux atomes de gallium. Ceci conduit en surface à la formation d'une bande d'énergie sans état de surface, de largeur 2,4 eV, plus importante que celle du solide (1,43 eV). Cette modification énergétique s'accompagne d'une relaxation de la position des atomes de la surface. Les atomes d'arsenic, dont l'énergie de la liaison pendante est abaissée, sont surélevés d'un angle  $\omega$  par rapport au plan (110) (figure 1.5). Ce phénomène est connu sous le nom de "buckling effect".



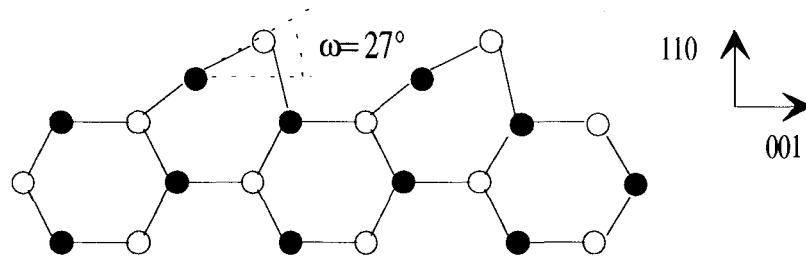


Figure 1.5 : Plan  $1\bar{1}0$  perpendiculaire à la surface GaAs (110) illustrant la relaxation des atomes de la surface. Les atomes Ga et As sont respectivement représentés par des cercles noirs et des cercles blancs.

Puisque les états de surface se trouvent en dehors de la bande interdite du solide, la surface GaAs (110) est naturellement passivée. La bande de conduction comprend les états de surface associés aux atomes de gallium alors que les états de surface associés aux atomes d'arsenic appartiennent à la bande de valence.

### I.3.2 THEORIE DES IMAGES STM DE LA SURFACE GaAs (110)

Pour comprendre les images STM, Tersoff et Hamann ont émis l'hypothèse d'une très faible polarisation de la jonction tunnel (quelques dizaines de millivolts). Ceci permettait de considérer, pour la surface, une fonction d'onde simple, non perturbée par le champ électrique. Or, dans le cas des semi-conducteurs, à cause de l'existence d'une bande d'énergie interdite, les images STM sont réalisées en polarisant la jonction, de manière plus importante. Cette polarisation  $V$  peut avoir des valeurs comprises entre 1 et 3 volts. Le champ électrique résultant induit une modification des fonctions d'onde. Celle-ci doit être normalement incluse dans le calcul des éléments de matrice  $M_{kl}$ .

Toutefois, tant que la différence entre les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface est bien inférieure à la hauteur de la barrière, la perturbation des fonctions d'onde, engendrée par

le champ électrique, reste modeste [1.22]. Le courant tunnel est alors proportionnel à la somme des LDOS aux énergies comprises entre  $E_F$  et  $E_F + eV$  :

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(r, E) dE \quad (1.30)$$

Si l'effet de la tension sur les fonctions d'onde est pris en compte, Selloni et al. suggèrent d'écrire simplement le courant de la manière suivant [1.23] :

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(r, E) T(r, E, V) dE \quad (1.31)$$

où la fonction  $T$  représente la probabilité de transmission à travers la barrière pour un électron situé à l'énergie  $E$  (une description plus approfondie de  $T$  est donnée chapitre 3). L'équation (1.31) montre que le rôle de  $T$  est de pondérer l'influence des densités d'états dans le calcul du courant, suivant l'énergie à laquelle elles se trouvent par rapport au niveau de Fermi. Par conséquent, pour une polarisation négative de la surface, le courant provient principalement des densités d'états dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi de la surface. Dans le cas de la surface GaAs (110), qui possède une bande d'énergie interdite, une telle polarisation permet d'imager les densité d'états de la bande de valence. Comme nous l'avons décrit auparavant, les états de surface dans la bande de valence sont localisés sur les atomes d'arsenic. Il en résulte qu'à polarisation négative, le STM image les densités électroniques des atomes d'arsenic. De même, à polarisation positive, ce sont les états de la bande de conduction qui contribuent au courant tunnel. Or, les états de surface dans la bande de conduction étant localisés sur les atomes de gallium, le STM image les densités électroniques des atomes de gallium. Il est à noter qu'en raison de la bande interdite, à faible polarisation ( $< 1V$ ), le STM ne détecte pas de courant quelque soit le signe de la tension appliquée.

Pour avoir une vision plus fine des images STM de la surface GaAs (110), des simulations théoriques sont nécessaires [1.24, 1.25]. Celles-ci se placent dans l'approximation de Bardeen. Les fonctions d'onde de la surface sont calculées en utilisant le formalisme du pseudo-

potentiel. Les cellules utilisées contiennent généralement en volume plus de cinq couches d'atomes Ga et As et cinq couches de vide au delà du solide. Leur surface est quatre fois plus grande que la cellule unitaire. En choisissant une telle surface, la validité des calculs est limitée à une distance pointe-surface inférieure à 6 Å. Le calcul du courant donne bien une dépendance des images STM en fonction de la tension [1.24, 1.25]. Pour des tensions négatives de la surface, l'image présente des tâches blanches, localisées sur les atomes d'arsenic. Ces tâches semblent rondes, caractéristiques de la liaison pendante s. Pour des tensions positives de la surface, des tâches blanches sont visibles à peu près au-dessus des atomes de gallium. Leur position varie lentement avec la tension. Plus la tension augmente, plus elle se rapproche de la position des atomes de gallium. Ceci s'explique par le caractère p de la liaison pendante vide du gallium. Ce déplacement de la tâche blanche dans la direction  $00\bar{1}$  est de l'ordre de 1 Å lorsque la polarisation passe de 1 V à 3 V. Finalement, lorsque la pointe et la surface sont distantes de 5,4 Å, la distance latérale entre les états pleins et les états vides est de 2,04 Å.

Ces simulations théoriques permettent aussi de prédire la corrugation des images quelque soit le signe de la polarisation. Comme prévu par la théorie de Tersoff et Hamann, la corrugation décroît à peu près linéairement quand la distance pointe-surface augmente. Pour une distance de 5,4 Å, Wang et al. obtiennent une corrugation de 0,86 Å, lorsque la pointe image les atomes d'arsenic. La corrugation des états vides associés aux atomes de gallium est plus faible : 0,65 Å [1.25].

### 1.3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les échantillons étudiés sont des substrats d'arséniure de gallium clivés sous vide pour exposer la face (110). Les techniques de préparation et de clivage des échantillons sont décrites chapitre 4. Trois types de substrats sont utilisés : un substrat non dopé, un substrat dopé n avec une concentration de  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et un substrat de type p avec une concentration de  $1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Figure 1.6, nous présentons deux images acquises simultanément à deux polarisations de signes opposés (dual-mode). D'après la discussion faite auparavant, les deux images correspondent à des états qui sont respectivement occupés et vides. Comme les atomes As et Ga associés à ces états occupent des positions différentes sur la surface (110), il est utile de tracer un axe centré sur une rangée d'atomes d'arsenic (figure 1.6a). En observant ce repère sur la figure 1.6b, nous remarquons qu'il se trouve à présent décalé par rapport aux zones de fortes densités électroniques, que nous associons aux atomes de gallium. En superposant les deux figures, cette technique d'imagerie permet de retrouver la véritable structure atomique de la surface (110). Nous en déduisons alors un décalage entre les rangées d'arsenic et de gallium égal à  $2,2 \text{ \AA}$  dans la direction (001). Celui-ci est comparable au décalage observé par R. Feenstra et al.,  $2,1 \text{ \AA}$ , et au décalage calculé,  $2,04 \text{ \AA}$ , par J. Wang et al pour une distance pointe-surface de  $5,4 \text{ \AA}$  [1.25, 1.26].

La figure 1.7 montre une image à la résolution atomique de la surface GaAs pour une polarisation négative. Elle donne un exemple de la corrugation observée couramment, lorsque les atomes d'arsenic sont imagés.

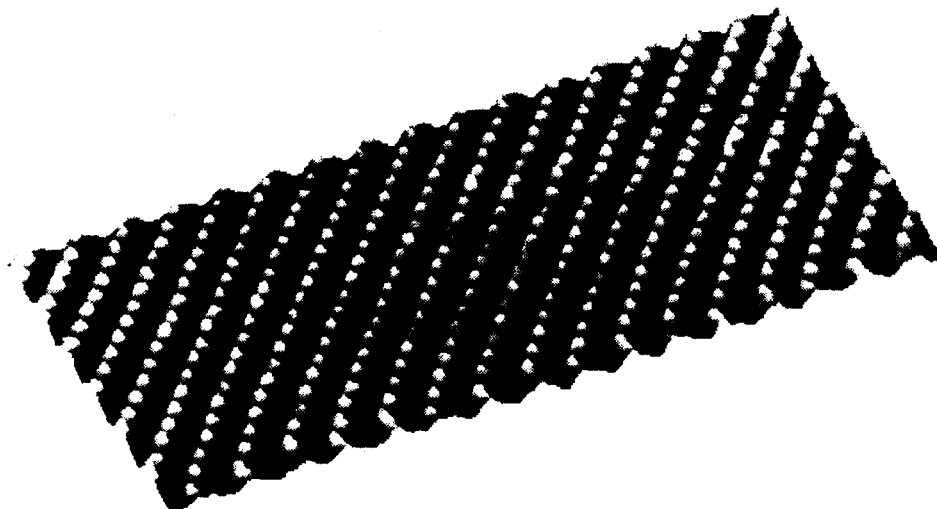
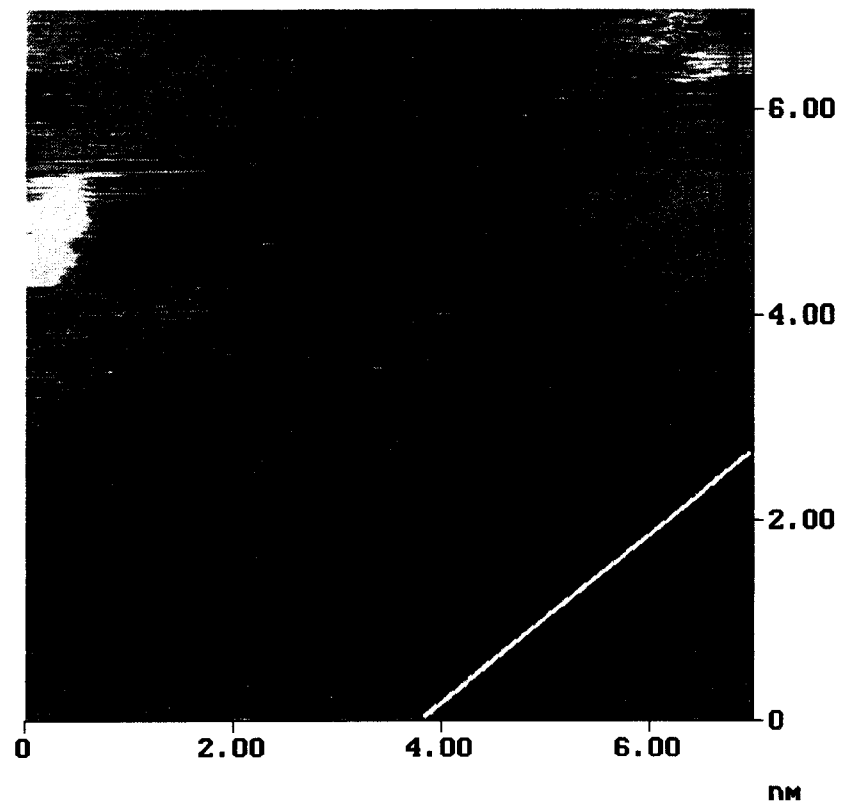


Figure 1.7 : Image STM d'une surface clivée GaAs (110) pour une polarisation négative de la surface. Conditions de contre-réaction :  $V = -2,0 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 300 \text{ pA}$

a)



b)

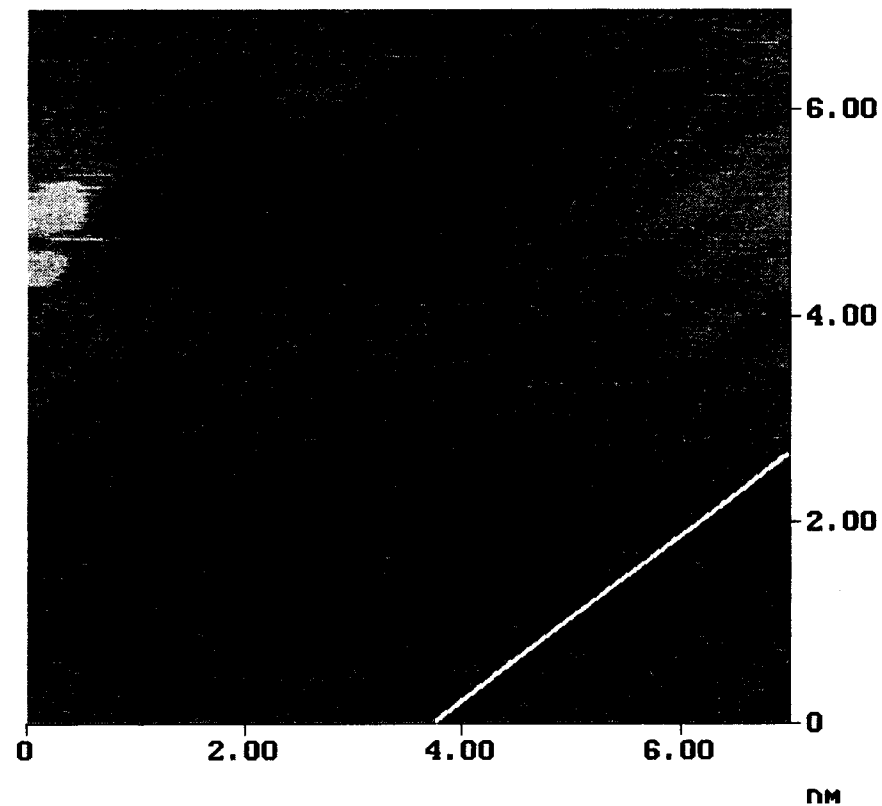


Figure 1.6 : Images STM d'une surface clivée GaAs (110), obtenues simultanément pour deux polarisations de signe opposé.  
a) Observation des états occupés associés aux atomes d'arsenic,  $V = -3$  volts.  
b) Observation des états vides associés aux atomes de gallium,  $V = 3$  volts.

Quant aux atomes de gallium, le STM a souvent plus de difficultés à les imager individuellement. Les rangées d'atomes de gallium apparaissent dans la direction (110), sans qu'il soit possible de caractériser précisément les positions des atomes le long de cette direction. Le tableau 1.1 récapitule les corrugations observées couramment dans les directions (110) et (001). A titre de comparaison, R. Feenstra et al. donnent un exemple où la corrugation est égale à 0,83 Å à polarisation positive (atomes Ga) et 0,65 Å à polarisation négative (atomes As) dans la direction (001) pour un substrat dopé p [1.26].

Comme R. Feenstra et al., nous obtenons généralement une augmentation de la corrugation, quand le substrat est dopé [1.27]. D'autre part, en moyenne, la corrugation est plus faible à polarisation positive qu'à polarisation négative. Ceci est confirmé par les résultats théoriques donnés au paragraphe précédent. Enfin, la théorie prédit des corrugations très proches de celles observées expérimentalement [1.25].

Type d'atomes observés	p-type	n-type	nid	nid théorie (s = 5,4 Å)
As (001) (V<0)	1 Å	0,5 - 1,2 Å	0,3 - 0,6 Å	0,85 Å
As (110) (V<0)	0,4 - 0,5 Å	0,3-0,7 Å	0,1 - 0,5 Å	
Ga (001) (V>0)			0,5 Å	0,63 Å
Ga (110) (V>0)			0,2 - 0,3 Å	

Tableau 1.1 : Récapitulatif des corrugations observées dans les directions (110) et (001) pour la surface GaAs (110) à polarisations négative et positive.

## **I.4. CONCLUSION**

Ce chapitre nous a permis de revoir les différents modèles théoriques conçus pour expliquer les images STM. Ceux-ci semblent convenir lorsque les surfaces sont métalliques. Mais l'étude de surfaces semi-conductrices, en raison de la bande interdite, impose des polarisations plus élevées. L'hypothèse d'une polarisation inférieure à la centaine de milliélectron volts n'est plus réaliste. Tenir compte du champ électrique rend la modélisation de la jonction beaucoup plus ardue. Rares sont les modèles théoriques qui considèrent l'influence du champ électrique. Toutefois, les images STM de la surface GaAs (110) se comprennent sans avoir à utiliser un modèle trop complexe. Le but final de cette thèse étant l'étude de surfaces (110) de structures semi-conductrices III-V, similaires à la surface GaAs (110), il ne nous semble pas indispensable de développer un modèle qui tenterait d'expliquer de manière plus détaillée les images STM de telles surfaces.

Finalement, il est à noter le rôle particulier de la pointe. Les premières théories sur le STM en ont fait abstraction, mais de nombreuses images n'ont pu alors trouver une explication valable. Les modèles suivants ont inclus en partie la structure atomique de la pointe, ce qui a amélioré la compréhension de certains phénomènes. Mais l'expérience rend compte d'une pointe versatile. La pointe nécessite donc une préparation attentive pour une plus grande reproductibilité expérimentale et ainsi une meilleure caractérisation théorique. C'est pour cette raison que le chapitre suivant est consacré à la fabrication de pointes pour la microscopie à effet tunnel.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1.1] J. Oppenheimer, *Phys. Rev.* 31, 66 (1928)
- [1.2] C. Duke, *Tunneling in Solids*, Solid State Physics supplement 10, Academic Press (1969)
- [1.3] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6, 57 (1961)
- [1.4] J. Tersoff, D. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1998 (1983)
- [1.5] J. Tersoff, D. Hamann, *Phys. Rev. B* 31, 805 (1985)
- [1.6] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surf Sci* 131, L379 (1983)
- [1.7] R. Tromp, R. Hamers, J. Demuth, *Phys. Rev. B* 34, 1388 (1986)
- [1.8] J. Winterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Hofer, R. Behm, *Phys. Rev. Lett.* 62, 59 (1989)
- [1.9] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press (1993)
- [1.10] S. Ohnishi, M. Tsukuda, *Solid State Commun.* 71, 391 (1989)
- [1.11] C.J. Chen, *J. Vac. Sci. Techno. A* 9(1), 44 (1991)
- [1.12] M. Tsukuda, K. Kobayashi, N. Isshiki, S. Watanabe, H. Kageshima, T. Schimizu, *Scanning Tunnelling Microscopy III*, Springer-Verlag (1993)
- [1.13] M. Tsukuda, K. Kobayashi, N. Ohnishi, *J. Vac. Sci. Techno. A* 8, 160 (1990)



- [1.14] N.D. Lang, *Phys. Rev.* B36, 8173 (1987)
- [1.15] J. Gimzewski, R. Moller, *Phys. Rev.* B36, 1284 (1987)
- [1.16] Y. Kuk, P. Silverman, *J. Vac. Sci. Techno.* A 8, 289 (1990)
- [1.17] A. Lucas, H. Morawitz, G. Henry, J. Vigneron, P. Iambin, P. Cutler, T. Feuchtwang, *J. Vac. Sci. Techno.* A 6, 296 (1988)
- [1.18] G. Doyen, V. Mujica, *Phys. Stat. Sol (a)* 131, 107 (1992)
- [1.19] G. Doyen, D. Drakova, M. Scheffler, *Phys. Rev.* B47, 9778 (1993)
- [1.20] W. Sachs, C. Noguera, *Phys. Rev.* B43, 11612 (1991)
- [1.21] X. De La Broise, C. Delerue, M. Lannoo, Communication privée
- [1.22] N.D. Lang, *Phys. Rev.* B34, 5947 (1986)
- [1.23] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C.D. Chen, *Phys. Rev.* B31, 2602 (1985)
- [1.24] J. Bass, C. Matthai, *Phys. Rev.* B52, 4712 (1995)
- [1.25] J. Wang, T. Arias, J. Joannopoulos, *Phys. Rev.* B47, 10326 (1993)
- [1.26] R. Feenstra, J. Stroscio, J. Tersoff, A. Fein, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1192 (1987)
- [1.27] R. Feenstra, J. Stroscio, D. News, A. Fein, *J. Vac. Sci. Techno.* A 6(2), 499 (1988)

## **CHAPITRE II**

### **POINTES STM**

## CHAPITRE II

## POINTES STM

### II.1. INTRODUCTION

La pointe est l'élément le plus crucial et à la fois le plus incertain du STM : crucial parce que sans un apex suffisamment petit, il est difficile d'obtenir un courant tunnel assez localisé au point de détecter la résolution atomique; incertain parce que la connaissance de l'apex s'avère être une tâche rude, d'autant plus qu'il ne cesse d'être modifié pendant l'expérience. Un grand nombre de préparations permet d'obtenir des pointes qui donnent la résolution atomique, bien souvent, malheureusement, de manière aléatoire. Très fréquemment, cette résolution est atteinte lorsque l'expérimentateur accroche, volontairement ou non, des atomes ou des molécules étrangers à la pointe [2.1]. Toutefois, ce temps pendant lequel les atomes de la surface apparaissent, est souvent trop bref pour mener à bien l'étude de la surface. Comme la géométrie et la composition chimique de l'apex influencent les mesures topographiques et spectroscopiques, de nombreux artefacts surgissent. Par exemple, il peut y avoir création d'une double pointe. La figure 2.1 montre une surface Si(111)  $7\times 7$  imagée avec un apex comportant deux pointes espacées de 4,5 Å.

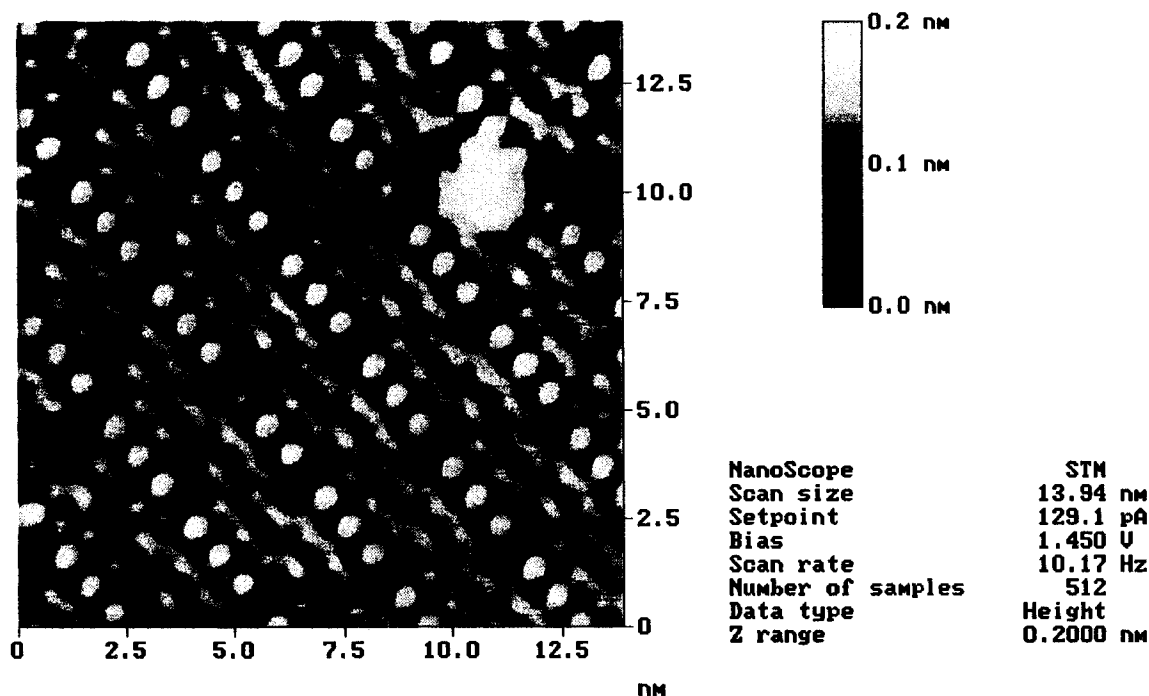


Figure 2.1 : Effet d'une double pointe sur une surface Si(111) 7×7.

Il arrive aussi que la pointe ne se comporte pas de la même manière suivant le signe de la polarisation de la jonction tunnel. Ainsi, les images réalisées à tensions opposées (voltage dependent images) peuvent exhiber les atomes à polarisation négative (figure 2.2b) et avoir une résolution moins grande à polarisation positive (figure 2.2a). L'inverse peut aussi arriver. Dans ce second cas par exemple, la pointe peut avoir adsorbé une impureté électronégative à son extrémité. Ceci a pour effet d'augmenter la densité d'états pleins très localement à l'apex sans modifier la densité d'états vides, d'où l'obtention de la résolution atomique à polarisation positive [2.2].

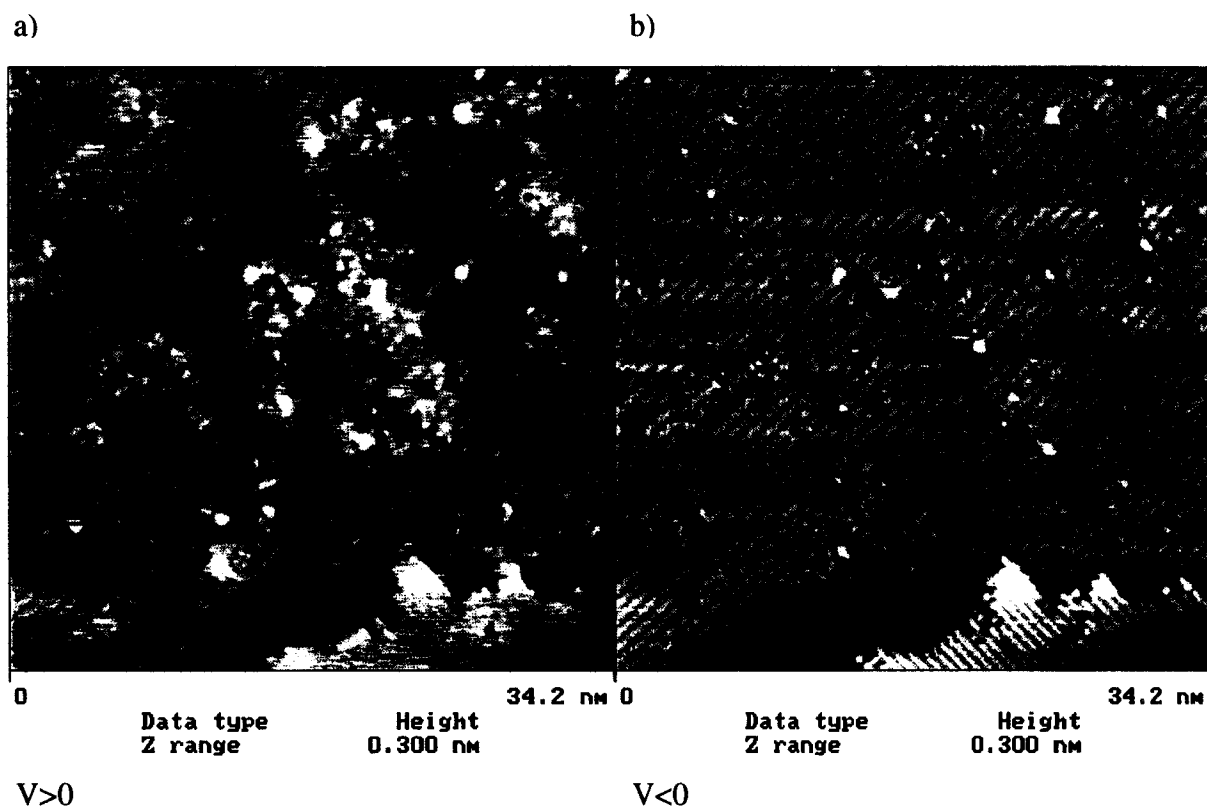


Figure 2.2 : Rôle de la structure électronique de la pointe.

Pareillement, la structure de la pointe influence fortement les mesures en spectroscopie STM. La figure 2.3 montre deux séries de spectres réalisées avec la même pointe, à deux instants différents, au même endroit sur une surface propre GaAs(110) dopée p. Les spectres de la figure (a) semblent correspondre aux caractéristiques  $I(V)$  d'un semi-conducteur présentant une bande interdite. Le courant croît avec la tension de manière exponentielle normalement. Par contre les spectres de la figure (b) présentent une inflexion trop brutale à polarisation positive.

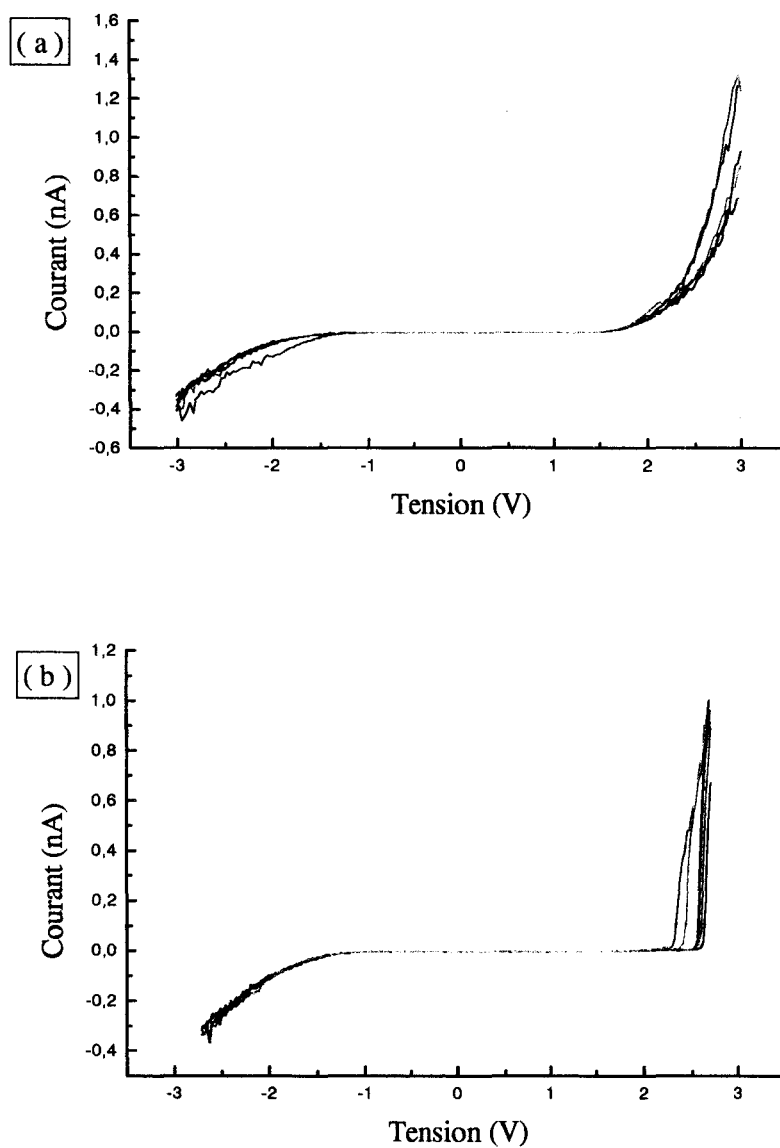


Figure 2.3 : Influence de la pointe en spectroscopie

Bien que la pointe puisse changer de façon impromptue au cours d'une expérience, il est tout de même primordial de mettre en oeuvre une technique de préparation des pointes, qui garantit à la fois une plus grande stabilité de la pointe dans le temps et la possibilité d'imager à la résolution atomique.

Pour atteindre cet objectif, nous nous fixons le cahier des charges suivant. Premièrement, la théorie prédit que la meilleure résolution s'obtient lorsque l'effet tunnel se produit entre la surface et un unique atome de la pointe. Cependant, il est très difficile de contrôler la fabrication de la pointe avec un degré de précision aussi petit que l'atome. Ceci est possible [2.3], mais nous n'avons pas encore développé toute l'instrumentation pour y parvenir. Par conséquent, nous limitons cette précision à l'échelle du nanomètre. Dans sa thèse, M. Veleva a comparé théoriquement le rôle du rayon de courbure de la pointe sur la distribution de la densité de courant dans le plan(x,y) par rapport à celle d'une protubérance à l'apex [2.4]. Elle montre que pour des rayons de courbure inférieurs à 5 nm, l'extension de la distribution de courant en x se rapproche de celle produite par une protubérance à l'apex. Expérimentalement, H. Salemink et al. affirment obtenir de manière reproductible la résolution atomique sur une surface GaAs(110) en utilisant des pointes dont le rayon de courbure est inférieur à 5 nm [2.5]. D'autre part, limiter le rayon de courbure de la pointe revient à minimiser à l'apex le nombre de protusions qui peuvent contribuer au courant tunnel. Par conséquent, nous nous imposons de fabriquer de manière reproductible des pointes qui possèdent un rayon de courbure inférieur à 10 nm et qui soit le plus proche possible de 5 nm.

Deuxièmement, la nature chimique de la pointe joue un rôle important. En spectroscopie, il est souhaitable d'avoir une pointe dont la densité d'états soit constante à proximité du niveau de Fermi. Nous choisissons d'utiliser des métaux de transition pour fabriquer la pointe, car ceux-ci ont une telle propriété. Ils permettent ainsi d'obtenir des images STM qui ne dépendent en énergie que de la densité locale des échantillons étudiés. Il faut cependant prendre garde que ces métaux peuvent être pollués pendant la formation initiale de la pointe. Par suite, avant une quelconque utilisation en STM, il est nécessaire de débarrasser la pointe de ses impuretés, qui donnent naissance à des artefacts et quelquefois empêchent le passage du courant.

La réalisation de telles pointes, à la fois fines à l'apex et propres, comportera plusieurs étapes. Tout d'abord, à partir d'un fil métallique, nous formerons les pointes par attaque chimique. Cette fabrication des pointes exigera un rayon de courbure initial suffisamment petit pour pouvoir continuer à les traiter sous ultravide. Après avoir élaboré une méthode de préparation des pointes qui réponde à ce critère, nous développerons une technique de nettoyage sous

vide. Les pointes seront ensuite affinées par bombardement ionique. Chaque étape nécessitera la caractérisation des pointes par émission de champ et par microscopie à balayage électronique. Finalement, les pointes, ainsi préparées, seront testées en microscopie à effet tunnel.



## **II.2. FORMATION INITIALE DE LA POINTE PAR ELECTROCHIMIE**

### **II.2.1 CHOIX PRELIMINAIRES**

#### **II.2.1.1 Fabrication mécanique ou chimique de la pointe**

Il existe deux approches pour produire des pointes. La première consiste à fabriquer la pointe mécaniquement [2.6]. La pointe est simplement coupée sous un certain angle d'attaque. Cette procédure a le mérite d'être très simple à mettre en oeuvre. Cependant, elle ne donne pas des pointes reproductibles à l'échelle microscopique. D'autre part, ces pointes présentent une extrémité très large qui empêche bien souvent de voir leur apex, lors de l'approche pointe échantillon. En outre, elles donnent naissance à de multiples micro-pointes. Enfin, elles se sont révélées donner des courants tunnel instables en ultravide [2.7, 2.8].

La seconde approche repose sur l'utilisation d'une attaque électrochimique. Cette procédure permet d'obtenir des pointes reproductibles, symétriques et très fines, avec des angles de cône réglables. C'est donc cette méthode que nous adoptons.

L'attaque électrochimique requiert une solution électrolytique. Deux solutions sont envisageables : soit une solution de soude caustique ou bien une solution d'hydroxyde de potassium. Au vu des exemples donnés par la littérature [2.5, 2.9, 2.10 et 2.11], nous choisissons la première solution.

#### **II.2.1.2 Choix du fil**

Les pointes STM sont formées à partir de matériaux métalliques qui peuvent être très variés. La littérature fournit des exemples de pointes créées à partir de graphite, de rhénium, d'or, de palladium, d'iridium, ...[2.12, 2.13, 2.14 et 2.15]. Cependant, nous restreignons initialement notre choix aux matériaux les plus couramment employés : le platine iridium et le tungstène. Nous optons aussi pour deux diamètres de fil : 0,25 mm et 0,1 mm.

En général, les pointes platine-iridium sont composées de 90% de platine et 10% d'iridium. Elles sont fréquemment utilisées à l'air libre. Cependant elles paraissent présenter plusieurs inconvénients par rapport au fil de tungstène.

L'électrolyse du Pt-Ir, réalisée dans une solution de  $\text{CaCl}_2$ , est très polluante (dégagement de chlore) et dégrade rapidement le matériel. Bien que l'alliage Pt-Ir ne s'oxyde pas à l'air libre, il est préférable de le nettoyer sous vide. Toutefois, cet alliage n'appartient pas à la famille des matériaux réfractaires et par suite, il est difficile de le chauffer sous vide sans endommager l'extrémité de la pointe. Ensuite, le platine et l'iridium ont des énergies de liaison plus faibles que celle du tungstène, comme le montre le tableau 2.1 ci-dessous [2.16, 2.17]. En microscopie à effet tunnel, l'utilisateur désire quelquefois nettoyer la pointe pour éliminer l'oxyde ou les impuretés résiduels. Ce traitement s'effectue en augmentant le champ entre la pointe et l'échantillon jusqu'à évaporation des impuretés situées à l'extrémité de la pointe. Mais, si le matériau constituant la pointe possède une énergie de liaison trop faible, certains atomes de la pointe peuvent être arrachés et l'apex s'en trouve modifié. Ce même résultat peut se produire en lithographie. Aussi est-il préférable de choisir un matériau avec une énergie de liaison élevée.

Eléments	Energie de liaison (eV)
Al	3.34
Au	3.78
Pt	5.85
Mo	6.81
Ir	6.93
C	7.37
W	8.66

Tableau 2.1: Energie de liaisons de certains éléments atomiques [2.16, 2.17].

Les fils de tungstène se présentent sous forme polycristalline ou monocristalline. Le tungstène a l'avantage d'être un matériau réfractaire qui est attaqué facilement par électrolyse dans des solutions de NaOH ou de KOH. Le tableau 2.1 montre aussi que les liaisons atomiques du tungstène sont difficiles à briser. Les monocristaux orientés dans la direction (111) sont particulièrement intéressants lorsque la pointe est nettoyée et traitée sous vide [2.18, 2.19]. En effet, quand cette pointe est chauffée à une température supérieure à 1000 °C sous un champ électrique ou dans une atmosphère d'oxygène, les atomes se réorganisent pour former, à l'apex, un triangle équilatéral dont les faces sont orientées dans les directions (110) et (112). Cette tendance apparaît aussi quand la pointe est bombardée ioniquement. Il en résulte un apex parfaitement défini, se terminant fréquemment par trois ou un seul atome(s) et présentant une grande stabilité. Malheureusement, ce fil monocristallin coûte très cher et vu les nombreux essais pour mettre au point une méthode de préparation des pointes, il est plus sage d'employer du fil de tungstène polycristallin.

## II.2.2. PARAMETRES INTERVENANT DANS L'ELECTROLYSE

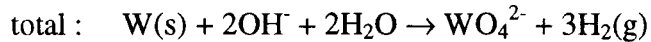
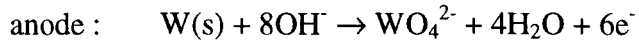
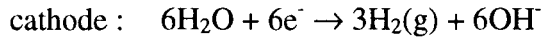
La mise en oeuvre de l'électrolyse nécessite une réflexion importante sur trois aspects :

- l'instrumentation,
- l'arrêt de l'électrolyse qui détermine le rayon de courbure de la pointe,
- la forme de la tension électrique employée, qui intervient sur la géométrie de la pointe et son temps de fabrication.

### II.2.2.1 Réaction chimique

Comme il est écrit plus haut, la solution électrolytique retenue correspond à l'hydroxyde de soude NaOH. Les concentrations utilisées sont au nombre de trois : 0,5 mole/litre, 1 mole/litre et 2 moles/litre.

La réaction chimique transforme le tungstène métallique en  $\text{WO}_2$ , puis en  $\text{WO}_3$  qui passe en solution sous forme de  $\text{WO}_4$  en milieu basique. La réaction totale s'écrit [2.11] :



### II.2.2.2 Instrumentation

#### a) Contre-électrode

Nous avons la possibilité d'utiliser les matériaux suivants : du fer pur, du platine, du carbone, de l'inox et du molybdène. Notre choix est déterminé par la reproductibilité des paramètres caractéristiques de l'électrolyse décrits par la suite, et l'amplitude du courant électrique pour une tension seuil à partir de laquelle commence l'électrolyse. En effet, suivant le potentiel chimique de la contre-électrode, l'attaque peut être différente pour une même tension (érosion, polissage,...). Aussi, nous préférons utiliser une électrode en molybdène.

Souhaitant une attaque homogène, qui donne à la pointe une symétrie axiale, nos électrodes sont circulaires. Comme la formation des pointes a principalement lieu à l'interface air-liquide, la hauteur de la contre électrode ne dépasse pas 5 mm.

#### b) Vis micrométrique

Un paramètre important de l'électrolyse réside dans la longueur du fil immergé. Cette longueur intervient directement sur la forme de la pointe et son rayon de courbure. Si le fil immergé est trop long (supérieur à 4 mm) et que l'électrolyse doit conduire à la séparation du fil en deux pointes, l'apex se trouve déformé lors de la rupture du fil [2.20]. En effet, au cours d'une telle électrolyse, deux forces sont mises en jeu : d'une part le poids de la partie inférieure

du fil; d'autre part la traction élastique de la partie supérieure. Lorsque le poids est trop important au moment de la séparation du fil, la pointe peut se courber ou se reconstruire sous l'effet de l'énergie libérée [2.25].

Cette longueur joue aussi un rôle sur le courant d'électrolyse. Aussi, pour éviter de dégrader l'apex et mieux maîtriser l'attaque électrochimique, il faut pouvoir contrôler la longueur du fil dans la solution, d'où l'intérêt d'une vis micrométrique.

### c) Variables mesurées

Vu le très grand nombre d'attaques électrochimiques à tension constante rapportées par la littérature, nous avons décidé d'utiliser un générateur de tension et non un générateur en courant. Ainsi, durant l'électrolyse, le courant décroît, car la longueur et le diamètre du fil immergé diminuent. C'est principalement cette variable que nous mesurons à l'aide d'un multimètre. Celui-ci nous fournit aussi la valeur de la tension d'électrolyse. En outre, lorsqu'il y a séparation du fil, il est intéressant de mémoriser la valeur du courant final à la rupture, car la variation brusque du courant à cet instant empêche sa lecture en temps réel. Pour obtenir des résultats reproductibles, nous chronométrons aussi la durée nécessaire pour fabriquer la pointe. Enfin, la longueur du fil immergé constitue notre dernière variable.

### d) Amortissement mécanique

Quand le fil de tungstène est plongé dans la solution de soude caustique, ce liquide a tendance à remonter plus ou moins le long du fil. Ce phénomène trouve son origine dans les forces de capillarité. Il y a donc formation d'un ménisque. Ce ménisque est un élément critique dans l'électrolyse, car c'est en son sein que se déroule principalement la réaction chimique. Sa hauteur et sa forme déterminent la géométrie et la finesse de la pointe.

Le ménisque a l'inconvénient d'être fragile. Un quelconque choc ou une vibration acoustique peuvent l'abaisser et ainsi modifier la formation de la pointe. Il faut donc le consolider. Deux possibilités s'offrent à nous. La première consiste à rendre la solution plus visqueuse, en rajoutant, par exemple, du glycoène à la solution. Elle a le désavantage d'augmenter le

nombre d'éléments dans la solution. Nous ne retenons donc pas cette solution. La seconde consiste à amortir les vibrations. Dans ce but, nous isolons le becher de la table d'expérimentation à l'aide d'un disque en silicone ou en mousse. Cet amortissement semble suffire à priori.

Comme nous fabriquons nos pointes avec des fils de diamètres petits, nous distinguons mal, à l'oeil nu, la hauteur du ménisque. Lorsque celle-ci change, il est préférable d'arrêter la réaction et de remonter le ménisque à sa hauteur initiale. Pour détecter ces changements et positionner le ménisque à nouveau, nous utilisons un microscope optique.

### e) Propreté de la solution

La concentration des ions affecte directement l'attaque chimique. Cette réaction consomme des ions OH<sup>-</sup>. Une même solution ne peut servir à produire des pointes identiques que trois ou quatre fois. Ce nombre de répétitions implique cependant d'utiliser la solution pendant deux heures continues. Si aucune précaution n'est prise, de minuscules poussières se déposent à la surface du liquide. Ces poussières migrent et certaines sont captées par le ménisque. Celles-ci perturbent la solidité du ménisque et la réaction chimique. Il faut donc éviter leur présence à la surface de la solution. Pour cela, nous recouvrons la solution d'un capot aussi souvent que possible, pour conserver une surface propre.

### II.2.2.3 Arrêt de l'électrolyse

La manière la plus simple d'obtenir une pointe consiste à laisser la réaction durer jusqu'à épuisement du fil de tungstène dans la solution. En raison d'une plus forte attaque au bas du ménisque qu'au sommet, nous obtenons bien une pointe conique, lorsque la réaction s'arrête d'elle-même par manque de matériau. Cependant, une telle électrolyse donne généralement des pointes avec des rayons de courbure bien supérieurs à 100 nm. Par conséquent, pour diminuer le rayon de courbure des pointes, il s'avère nécessaire de mettre en oeuvre des techniques qui permettent au fil de s'affiner jusqu'à sa rupture en deux pointes. Toutefois, il

faut prendre garde que cette séparation n'engendre pas une modification trop importante de l'apex, comme nous l'avons écrit auparavant (par exemple, si la longueur du fil immergé est trop grande).

La plupart de ces techniques ont pour but d'isoler l'extrémité du fil plongé dans la solution. Cette isolation évite à une partie du fil d'être dissoute dans la solution en même temps que la partie qui se trouve à la hauteur du ménisque. Elle entraîne donc bien une rupture du fil. Nous décrivons les trois techniques que nous avons expérimentées et qui isolent la partie immergée du fil. Dans certaines conditions, il est possible d'obtenir la rupture du fil sans avoir à protéger une des extrémités du fil. C'est cette quatrième possibilité que nous utiliserons par la suite.

Enfin, lorsque le fil s'est séparé en deux pointes, la pointe de la partie supérieure se trouve toujours dans la solution. La réaction chimique continue. Malheureusement, elle dégrade maintenant l'extrémité de la pointe. Par conséquent, il faut arrêter rapidement le courant électrique à la rupture du fil.

#### a) Emploi du $\text{CCl}_4$

Le tétrachlorure de carbone est plus dense que l'hydroxyde de soude (1,6 fois). Lorsque la soude caustique est versée dans ce liquide, elle se répartit donc au-dessus du  $\text{CCl}_4$ . La hauteur de la solution NaOH peut être réglée de manière à ne former qu'une couche mince. Si la longueur du fil est supérieure à l'épaisseur de cette couche, une partie du fil ne se trouve pas en contact avec l'électrolyte (figure 2.4). Il ne subit donc aucune modification. Pendant l'électrolyse, le fil s'affine au niveau de la solution de NaOH et finit par se séparer en deux pour donner naissance à deux pointes [2.14, 2.21, 2.22].

Cette technique présente pourtant deux inconvénients. Premièrement, il est difficile d'avoir à la fois une couche mince et homogène de soude caustique en surface. En effet, plus la couche est mince, plus la solution NaOH a tendance à se répartir à la circonférence du becher et non en son centre. Deuxièmement, le tétrachlorure de carbone est un produit très dangereux et il est préférable d'éviter son utilisation.

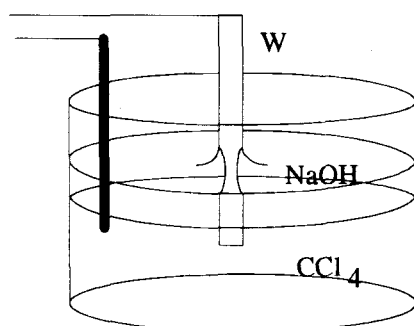


Figure 2.4 : Isolation du fil de tungstène à l'aide d'une solution de  $\text{CCl}_4$ .

### b) Emploi d'une résine

Pour isoler une partie du fil, nous pouvons utiliser une résine électriquement isolante qui résiste à l'attaque chimique. Nous avons choisi l'Epotek E70. Après avoir recouvert l'extrémité du fil avec cette résine, il est nécessaire de polymériser la résine en la chauffant à  $150^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes. Une fois la résine solidifiée, le fil peut être plongé dans la solution et l'électrolyse réalisée.

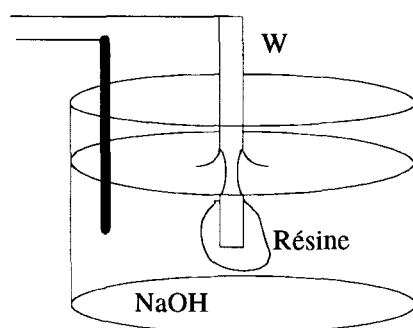


Figure 2.5 : Isolation du fil de tungstène par une résine.

Cette technique présente toutefois les inconvénients suivants :

- la résine ne se répartit pas de manière homogène le long du fil. L'attaque n'est donc pas identique sur la circonférence du fil au niveau de l'interface résine-tungstène. Elle ne donne donc pas des pointes symétriques;



- la résine comprend deux produits. Si ceux-ci ne sont pas bien dosés, la résine peut se désagréger pendant la réaction chimique et la pointe s'en trouve dégradée;
- la résine ajoute de la masse au fil. Cette masse augmente la probabilité d'obtenir une pointe recourbée au moment de la rupture.

### c) Emploi d'un anneau

Nous pouvons utiliser une rondelle creuse dont l'épaisseur est inférieure à 3 mm. Si celle-ci possède un diamètre suffisamment petit (inférieur à 1 cm), nous sommes capables de déposer dans le creux de cette rondelle la solution NaOH. Celle-ci se maintient grâce aux forces de capillarité. La rondelle sert aussi de contre-électrode. Nous transperçons alors le liquide avec le fil. Aux deux interfaces air-liquide, il y a formation d'un ménisque. Le fil s'affine entre ces deux interfaces et donne naissance à deux pointes [2.19].

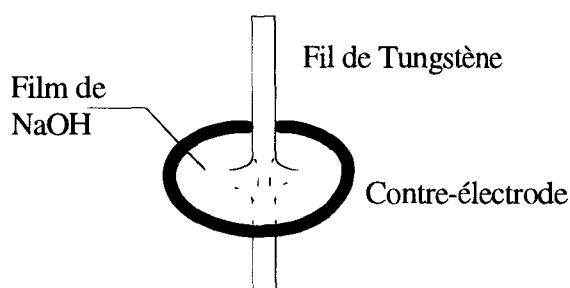


Figure 2.6 : Formation d'une pointe par électrolyse dans un film de NaOH.

Cependant cette technique est difficile à mettre en oeuvre. Les contacts électriques ne sont pas aisés. D'autre part, les forces de capillarités sont fragiles et le liquide peut quitter l'anneau de manière impromptue. Enfin, le liquide ne se répand pas de façon homogène à l'intérieur de l'anneau.

#### d) Fil sans isolation

Pour certaines longueurs de fil immergé, il arrive que la réaction chimique devienne beaucoup plus importante au niveau du ménisque qu'à l'extrémité du fil située dans la solution. Le fil s'amincit donc plus rapidement à l'interface air-liquide. Lorsque cette partie du fil est suffisamment fine, le fil se rompt en deux pour donner naissance à deux pointes. Il est à noter que cette méthode semble mieux fonctionner pour des fils de 0,1 mm de diamètre.

Bien que les conditions pour parvenir à la rupture du fil soient délicates à obtenir, cette technique ne demande pas une instrumentation particulière. Elle permet de réaliser l'électrolyse dans un environnement très propre. Finalement, c'est la technique qui semble donner les meilleurs résultats quand à l'angle de cône, à la longueur du cône et au rayon de courbure de la pointe [2.5, 2.10, 2.14].

#### e) Rapidité de la coupure de la tension

Lorsque la pointe s'est séparée en deux, il est primordial d'arrêter la réaction le plus vite possible [2.11, 2.20]. En effet une fois la pointe formée, les ions  $\text{OH}^-$  n'attaquent plus seulement les parois du fil mais aussi l'apex directement. Le champ électrique est maintenant plus important à cet endroit. L'apex attire donc un plus grand nombre d'ions  $\text{OH}^-$  et la réaction est plus vive à l'extrémité de la pointe. Le rayon de courbure de la pointe augmente rapidement. Par exemple, des pointes réalisées par arrêt manuel de la tension ne présentent des caractéristiques correctes de courant en émission de champ qu'une fois sur dix.

Pour réduire le temps entre la rupture du fil et l'arrêt réel de la réaction électrochimique, il s'avère nécessaire d'utiliser un dispositif électronique. Celui-ci peut couper la tension en détectant soit un courant fixé, soit une variation déterminée de courant. Nous avons donc mis au point un système électronique qui arrête le générateur de tension, lorsque le courant est inférieur à une valeur fixée et lorsque la variation du courant est grande. Ce choix nous donne plus de sûreté. En effet, il évite de tenir compte des grandes variations de courant en début d'électrolyse (utilité du seuil en courant). Il permet aussi d'arrêter la réaction quand le ménisque s'affaisse (utilité du seuil de la variation du courant).

Le temps nécessaire à couper la tension d'électrolyse a été réduit à 20  $\mu\text{s}$  [2.23]. Nous avons ainsi gagné un facteur 50000 par rapport à la rapidité d'un opérateur humain. Ce temps de 20  $\mu\text{s}$  semble suffisant, car les ions  $\text{WO}_4^{2-}$  ont une mobilité limitée [2.22]. Nous avons, par exemple, augmenté ce temps à 500  $\mu\text{s}$  sans observer aucune détérioration du rayon de courbure.

#### II.2.2.4 Choix de la tension : AC ou DC ?

Nous avons restreint le type de tension à une tension continue et une tension alternative de fréquence égale à 50 Hz. Pour ne pas compliquer notre étude, nous n'avons pas voulu utiliser des signaux particuliers tels que des impulsions en tension.

##### a) Tension alternative

L'amplitude de la tension est variable, mais ne dépasse pas 20 volts crête-crête. Son utilisation permet d'obtenir des pointes très rapidement. Elle offre en outre l'avantage d'éliminer la couche d'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) de la surface du fil lors des alternances négatives.

Pourtant, elle a de nombreux inconvénients. Tout d'abord, lors d'une attaque à tension alternative, le ménisque se déforme et ne reste pas à hauteur constante. Nous obtenons des cônes longs et profilés paraboliquement, où nous pouvons observer les différents décrochements du ménisque pendant la réaction. Cette attaque produit aussi des bulles qui ne rendent pas l'électrolyse homogène et empêche l'observation de la pointe au microscope optique. Ceci conduit à des pointes dont la surface du cône est très rugueuse, cette rugosité pouvant engendrer de nombreuses micro-pointes.

##### b) Tension continue

L'attaque sous tension continue pour des valeurs inférieures à 10 volts se déroule pratiquement sans formation de bulles. Elle est homogène et donne une surface du cône lisse. Elle engendre

un cône profilé de manière exponentielle. Comparée à une attaque à tension alternative, elle est plus lente. Elle ne permet pas non plus d'enlever la couche d'oxyde natif du fil. Aussi est-il nécessaire d'employer une tension alternative avant toute attaque à tension continue pour enlever l'oxyde. Sinon, il y a formation d'une membrane d'oxyde pendant l'électrolyse et celle-ci empêche le fil de se casser de façon nette. L'apex de la pointe s'en trouve souvent endommagé.

Le choix de la valeur de la tension continue est déterminé par le type d'attaque souhaitée et la contre-électrode. Nous choisissons une tension égale à 4,5 volts pour une contre-électrode de molybdène, car c'est autour de cette valeur que le fil est à la fois affiné et poli [2.5, 2.11].

### II.2.3 DESCRIPTION DE L'ELECTROLYSE

Pour résumer nos choix, nous utilisons donc :

- une solution de NaOH de concentration 1 mole/litre,
- une contre-électrode en molybdène,
- une vis micrométrique pour contrôler la longueur du fil immergé,
- un dispositif électronique qui a les fonctions suivantes :
  - une source de tension stabilisée réglable de 0 à 7 volts,
  - un système de détection de la rupture de la pointe et un organe de coupure de la tension continue d'électrolyse,
  - un affichage digital donnant accès à la tension appliquée à la pointe, au courant d'électrolyse, avec mémorisation du courant à la rupture, et, à la limite inférieure du courant souhaité avant la rupture,
- un matériau qui amortit les vibrations de la surface du liquide,
- du fil de tungstène de diamètre 0,1 mm.

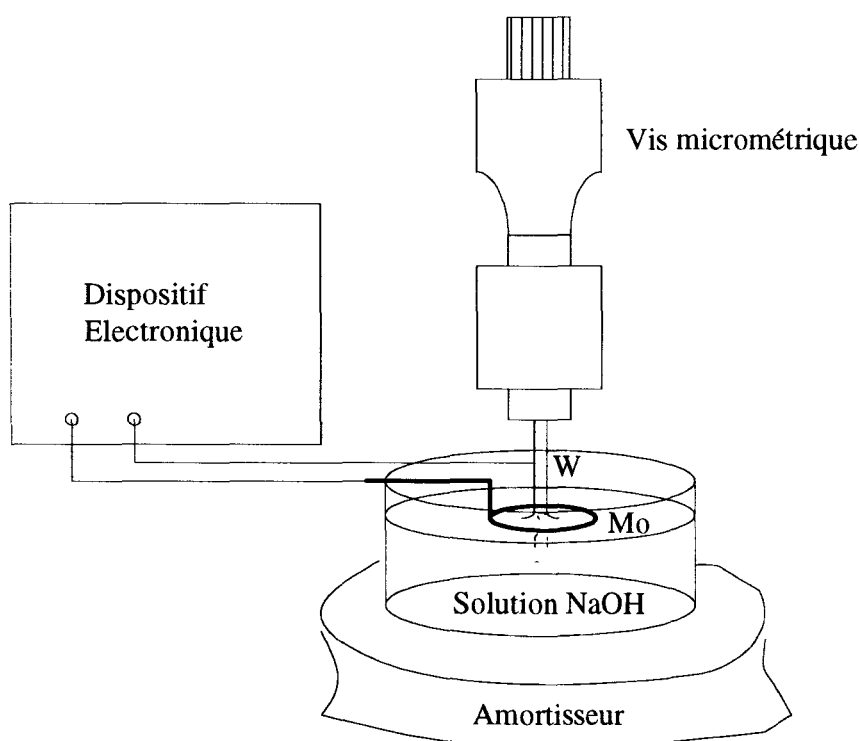


Figure 2.7: Schéma du dispositif de préparation des pointes de tungstène.

L'électrolyse doit comporter les étapes suivantes :

Premièrement, la couche d'oxyde à la surface du fil est supprimée par une attaque alternative. Cela améliore, en outre, la propreté du fil.

Le fil est ensuite plongé d'une certaine longueur, choisie en fonction de l'angle solide désiré à l'apex. De nombreuses analyses en microscopie à balayage électronique nous ont montré que plus la longueur du fil immergé est grande, plus l'angle de cône devient aigu. Il faut toutefois avoir conscience de la dégradation de l'extrémité de la pointe, occasionnée par des longueurs de fil supérieures à 4 ou 5 mm.

L'attaque continue peut être réalisée d'un seul trait ou en plusieurs temps, toujours en maintenant une tension continue, constante autour de 4,5 V. Elle dure généralement entre 4 et 5 minutes. Le courant d'électrolyse juste avant la rupture est compris entre 150 et 600  $\mu\text{A}$ .

## II.3. PREPARATION SOUS ULTRAVIDE

### II.3.1 TECHNIQUES D'ANALYSE SOUS ULTRAVIDE

#### II.3.1.1 Introduction

Pour mettre en oeuvre une technique de préparation des pointes STM reproductible, il est nécessaire d'étudier la pointe à chaque étape de sa formation. Comme premier moyen d'analyse, nous avons bien sûr à notre disposition le microscope optique. Celui-ci nous renseigne sur la forme de la pointe, mais il est incapable d'atteindre des résolutions supérieures au micromètre. Pour y parvenir, nous nous tournons vers des techniques d'ultravide. Premièrement, si nous désirons simplement connaître la géométrie de la pointe et son rayon de courbure, nous pouvons utiliser la microscopie électronique soit à balayage (MEB) soit à transmission (TEM). Nous obtenons respectivement des informations provenant principalement de la surface et du volume. Le TEM permet une meilleure résolution en général et donne ainsi une mesure plus précise du rayon de courbure à l'apex. En outre, il peut renseigner sur la cristallinité de l'apex et l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de la pointe [2.5, 2.25, 2.26]. Cependant ces deux techniques se révèlent insuffisantes, dès lors que nous souhaitons connaître plus finement l'apex et les atomes qui participent au courant tunnel. Pour remédier à cela, il faut employer les microscopes à champ FEM (Field Emission Microscope) ou FIM (Field Ion Microscopy). Grâce au premier d'entre eux, nous pouvons connaître approximativement le rayon de courbure et savoir si la surface de l'apex est cristalline ou composée de grains. La seconde est plus intéressante pour l'utilisation des pointes en STM. En effet, elle permet de visualiser l'apex à la résolution atomique et donc de préciser le cluster et surtout l'atome qui contribue le plus au courant tunnel [2.3, 2.27]. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé deux techniques : la microscopie à balayage électronique et la microscopie FEM.

### II.3.1.2 Microscopie à balayage électronique

La microscopie à balayage électronique est la technique d'analyse la plus efficace pour commencer à développer une méthode de préparation des pointes. En effet, grâce à la gamme étendue des grossissements d'un MEB, nous avons accès à la fois à des informations microscopiques et nanométriques. Par exemple, le MEB nous permet d'affiner les paramètres d'électrolyse pour obtenir un cône de pointe à la longueur souhaitée, de l'ordre de la centaine de micromètres généralement. A l'échelle nanométrique, le MEB nous aide à comprendre l'effet du chauffage sur l'extrémité de la pointe, inférieure à une centaine de nanomètres.

La centrale de technologie de l'IEMN possède le microscope à balayage électronique DSM 982 GEMINI qui offre une telle possibilité. Son grossissement minimum est égal à 10 et son grossissement maximum atteint 700 000; ce qui est suffisant pour déterminer le rayon de courbure des pointes, si celui-ci est compris entre 5 nm et 10 nm. Le microscope est placé dans une chambre où règne un vide de  $10^{-9}$  torr. Il repose sur un système antivibratoire, nécessaire pour avoir des images stables à fort grossissement. Suivant la propreté des pointes et la résolution désirée, la tension d'accélération des électrons varie entre 1 kV et 20 kV. Cet état de propreté de la pointe dépend du traitement qu'a subi la pointe (pointe juste électrolysée, pointe chauffée sous ultravide) et du temps qu'a passé la pointe à l'air ambiant. En effet, le microscope n'est pas relié au bâti STM et les pointes séjournent toujours plusieurs minutes à l'air ambiant avant d'être introduites dans la chambre principale du MEB. Ceci a pour conséquence de les oxyder plus ou moins en surface. En outre, de petites impuretés peuvent venir se poser sur leur surface.

### II.3.1.3 Microscopie à effet de champ

#### a) Calcul du courant d'émission

Soit une électrode métallique.  $E_F$  désigne son niveau de Fermi et  $\phi$  son travail de sortie. Le potentiel est référencé par rapport au bas de la bande de valence du métal.

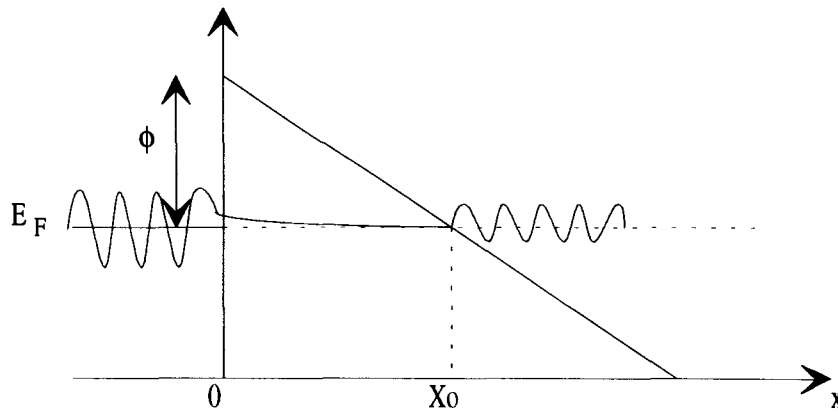


Figure 2.8 : Barrière de potentiel en émission de champ.

Sous l'effet d'un champ électrique  $F$  important, la barrière de potentiel devient triangulaire (figure 2.8) et le potentiel a pour expression :

$$V(x) = E_F + \phi - qFx \quad (3.1)$$

En utilisant l'approximation WKB, le coefficient de transmission à l'énergie  $E_F$  s'écrit :

$$T(E_F) = \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_0^{X_0} \sqrt{\phi - qFx} dx\right) \quad (3.2)$$

soit, puisque  $X_0 = \frac{\phi}{qF}$  :

$$T(E_F) = \exp\left(-\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{qF}\right) \quad (3.3)$$



Compte tenu que la vitesse normale des électrons à la surface est donnée par  $\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x}$ , la fonction  $f(E)$  étant la distribution de Fermi, le calcul de la densité de courant repose sur l'intégration suivante :

$$J = \frac{2q}{(2\pi)^3} \iiint T(E_x) f(E) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} dk^2 dk_x \quad (3.4)$$

qui a pour résultat (équation de Fowler Nordheim) :

$$J = \frac{4q^3 \sqrt{\phi E_F}}{8\pi\hbar\phi(E_F + \phi)} F^2 \exp\left(-\frac{4}{3q} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{\phi^2}{F}\right) \quad (3.5)$$

Le coefficient  $-\frac{4}{3q} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}$  de l'exponentiel est égal à  $6,8 \times 10^7 \text{ eV}^{-1/2}$ . Comme le travail de sortie de la plupart des surfaces est compris entre 4 et 6 eV, il est nécessaire de créer des champs de l'ordre de  $10^7 \text{ V/cm}$  pour se placer en régime d'émission de champ [2.28]. De tels champs s'obtiennent si les surfaces émettrices sont fortement courbées. Ainsi les pointes, possédant des rayons de courbure inférieurs à la centaine d'angströms, placées face à une anode, sont capables d'émettre des électrons pour des tensions peu élevées, typiquement de l'ordre de la centaine de volts.

Si la pointe était considérée comme une simple sphère, le champ serait égal au rapport de la tension de la pointe sur le rayon de courbure  $r_t$  de celle-ci. Cependant, la pointe a une géométrie conique et le champ électrique est donné par :

$$F = \frac{V}{kr_t} \quad (3.6)$$

$k$  est un coefficient qui dépend de la géométrie de l'émetteur et de l'anode. Comme l'anode n'intervient pas sur l'amplitude du champ, puisque les variations du champ se produisent à

l'apex de dimension bien plus petite que la distance pointe-anode, le facteur  $k$  ne dépend donc que de l'apex. Il varie entre 3,5 et 5 [2.28].

### b) Caractéristique I(V)

Les pointes que nous désirons fabriquer ont un rayon de courbure inférieur à 10 nm. De tels rayons de courbure peuvent générer des champs électriques compris entre 0,2 et 0,7 V/Å [2.24, 2.29, 2.30]. La tension seuil à partir de laquelle la pointe est susceptible d'émettre des électrons ne dépasse donc pas -350 V. Lors des expériences en émission de champ, nous plaçons la pointe à une distance supérieure à 5 mm de l'anode, généralement 7 mm. Nous relevons alors le courant d'émission en fonction de la tension négative appliquée sur la pointe, l'anode étant le plus souvent reliée à la masse (figure 2.9).

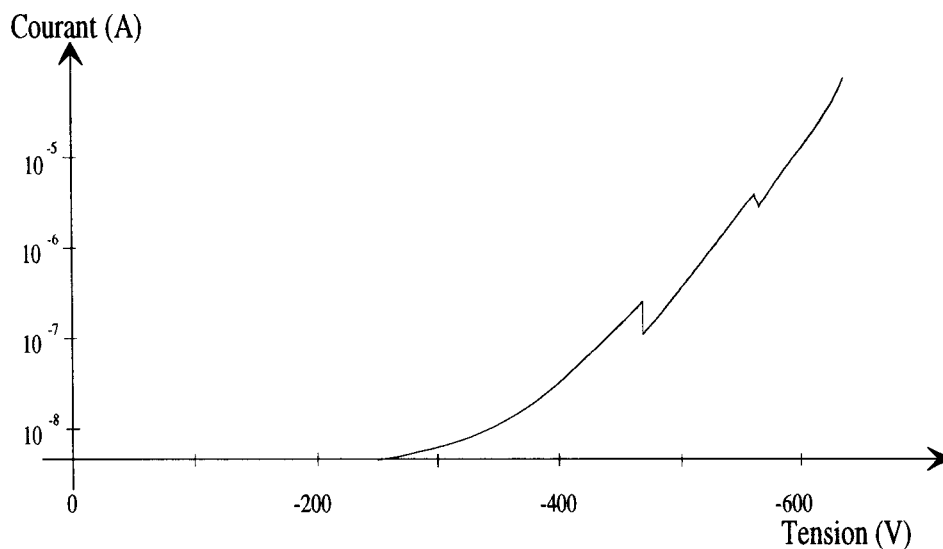


Figure 2.9 : Caractéristique I(V) en émission de champ.

Pour la suite du chapitre, nous appelons tension seuil, la tension pour laquelle le courant émis équivaut à 10 nA. Ainsi, l'exemple de la figure 2.9 donne une tension de -340 V. La courbe a bien une croissance exponentielle, malgré quelques variations brusques du courant pour

certaines tensions. Ceci peut s'expliquer par la diffusion ou l'adsorption d'atomes et d'impuretés à l'apex, ou la modification de la géométrie de l'apex. D'autre part, la mesure du courant ne dépasse pas la dizaine de microampères [2.30]. En effet, pour des courants supérieurs, l'apex chauffe énormément et peut fondre de manière instantanée (Photo SEM 2.10). Il se cristallise alors en donnant un apex beaucoup plus arrondi. Bien souvent ces pointes ne présentent plus de courant d'émission. Plus rarement, leur tension seuil est comprise entre 2 et 3 kV.

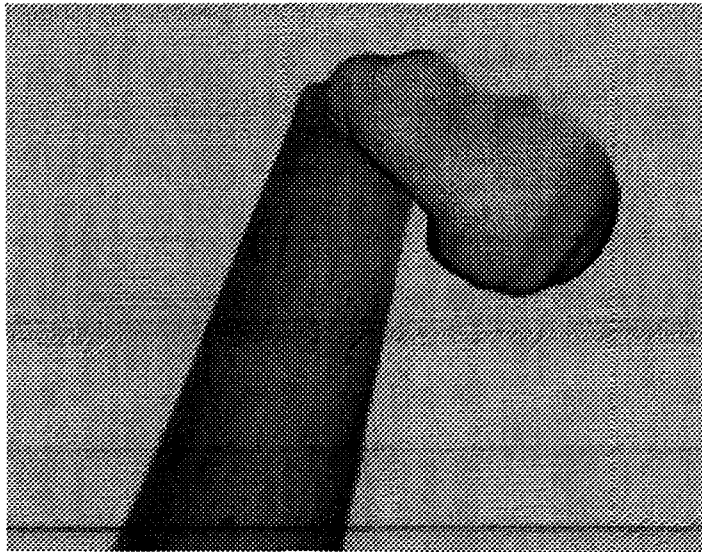


Figure 2.10 : Apex de pointe fondu par un courant d'émission trop important  
(grossissement : 20 000)

La courbe  $\ln(I/V^2)$  en fonction de  $1/V$  donne une droite, dont la pente est proportionnelle à  $\phi^{3/2}$ . L'émission de champ peut donc nous renseigner sur le travail de sortie de la pointe. Cependant, lors du calcul du courant en régime Fowler Nordheim, équation (3.5), nous n'avons pas tenu compte du potentiel image qui apporte une certaine modification dans le calcul de la pente [2.28]. Celle-ci devient :

$$s = 6,8 \times 10^7 \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{c} \quad (3.7)$$

c n'est généralement pas connu, car il dépend de la courbure de la pointe et des plans cristallins à la surface de l'apex. Pour déterminer c, il faut analyser la distribution en énergie des électrons, possibilité que nous n'avons pas actuellement.

Jusqu'à présent, nous avons considéré une électrode quelconque. Celle-ci est de taille importante par rapport à la pointe. Elle est fabriquée, en principe, à partir d'un matériau métallique. Toutefois, si l'anode consiste en un écran fluorescent, nous avons alors formé un microscope à émission de champ. Comme l'apex est métallique, sa surface représente une ligne équipotentielle. Les lignes de champ sont orthogonales à cette surface et divergent suivant la direction radiale. Si l'apex était une sphère de rayon  $r_t$ , la distance entre les deux électrodes étant égale à  $x$ , alors le grossissement correspondrait à  $x/r_t$ . Cependant la géométrie conique caractérise bien mieux l'apex. Ceci engendre une compression des lignes de champ et le grossissement devient :

$$M = \frac{x}{\beta \times r_t} \quad (3.8)$$

Le facteur  $\beta$  tient compte de la forme de l'apex. Il a pour valeur moyenne 1,5 [2.28]. Ainsi, si nous cherchons à obtenir des pointes de 5 nm de rayon de courbure, si l'écran fluorescent est placé à 10 cm de la pointe, le grossissement est égal à  $1,3 \times 10^7$ . Un tel grossissement nous permet donc de voir l'apex avec une résolution proche de la résolution atomique.

Par conséquent, le microscope à émission de champ présente un grand nombre d'avantages pour caractériser la pointe :

- évaluation du rayon de courbure,
- grande sensibilité aux changements du travail de sortie (signature de pollutions ou de changement de morphologie),
- grossissement important.

## II.3.2 TRAITEMENT DE LA POINTE

### II.3.2.1 Instrumentation

La figure 2.11 représente une photo vue de dessus de la chambre de préparation des pointes. Cette chambre est juxtaposée à la chambre qui renferme le STM, pour limiter les temps de transfert. Son vide se trouve dans la gamme des  $10^{-10}$  torrs. Son volume est minimisé de telle manière à réduire le temps de pompage après injection de gaz rares dans la chambre pour affiner la pointe.

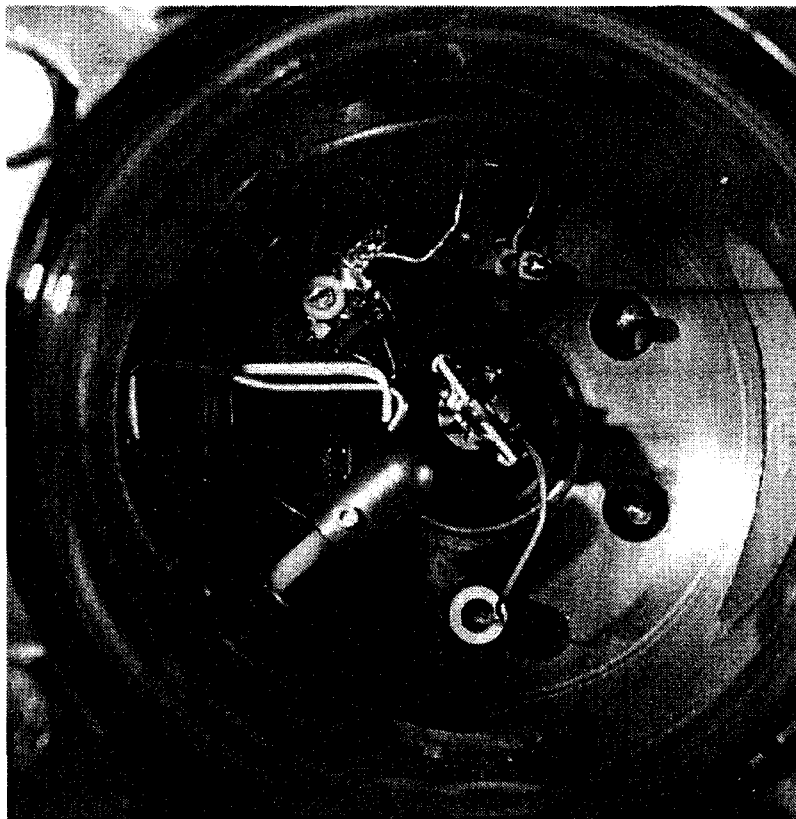


Figure 2.11: Photo de la chambre de préparation des pointes.

Sur la figure 2.11, nous distinguons plusieurs éléments. Tout d'abord, la pointe est placée au centre de la chambre sur un support métallique. Celui-ci est isolé du reste de la chambre pour pouvoir être porté à un potentiel électrique important. La pointe est tournée face à la contre-électrode, tube métallique, arrondi à son extrémité. La contre-électrode est aussi isolée électriquement; elle est vissée sur une tige en alumine. Le tout est fixé sur une canne de translation. En haut de l'image, se trouve une seconde canne de translation qui supporte un filament de tungstène (chauffage par émission) et une feuille repliée de molybdène (chauffage par contact).

Finalement, la pointe et l'électrode sont connectées électriquement à une électronique capable de mesurer des courants de l'ordre du nanoampère.

### II.3.2.2 Caractéristiques des pointes après électrolyse

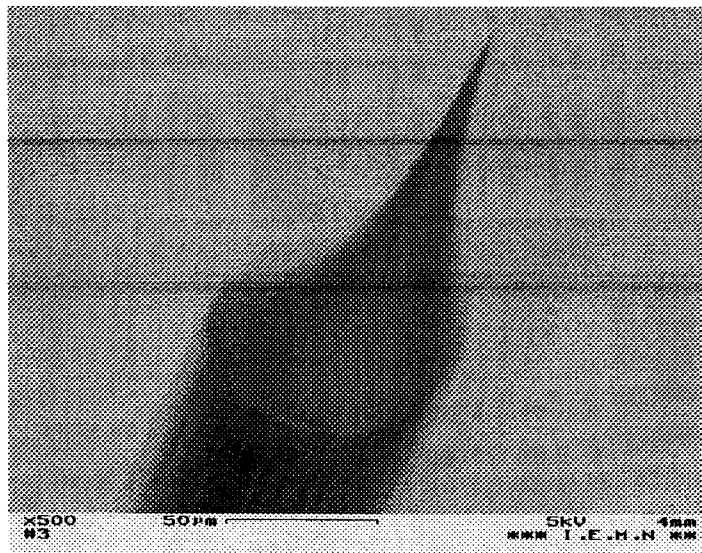


Figure 2.12 : Forme caractéristique d'une pointe après l'électrolyse.

Après l'électrolyse, la pointe a toujours une forme conique concave (figure 2.12). La longueur du cône varie généralement entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ . Lorsque le grossissement est augmenté pour regarder le bout des pointes, les pointes possèdent généralement un angle solide compris entre 10 et 15° (figures 2.13 et 2.14; ces deux figures ont le même grossissement 50 000).

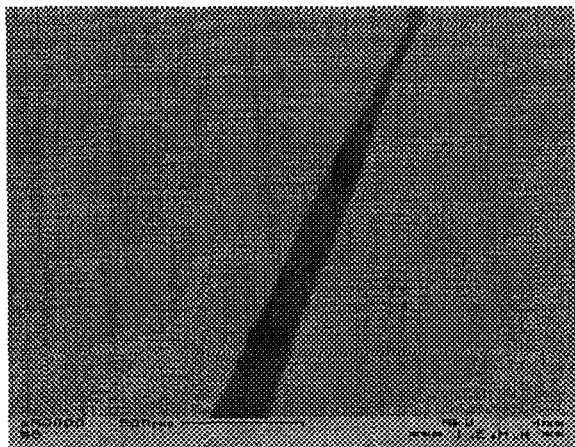
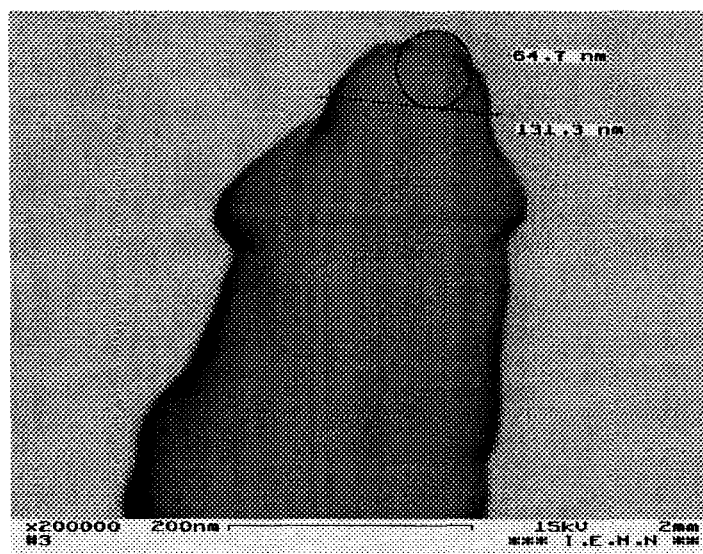


Figure 2.13 : Extrémité d'une pointe  
(angle solide :  $10^\circ$ ).



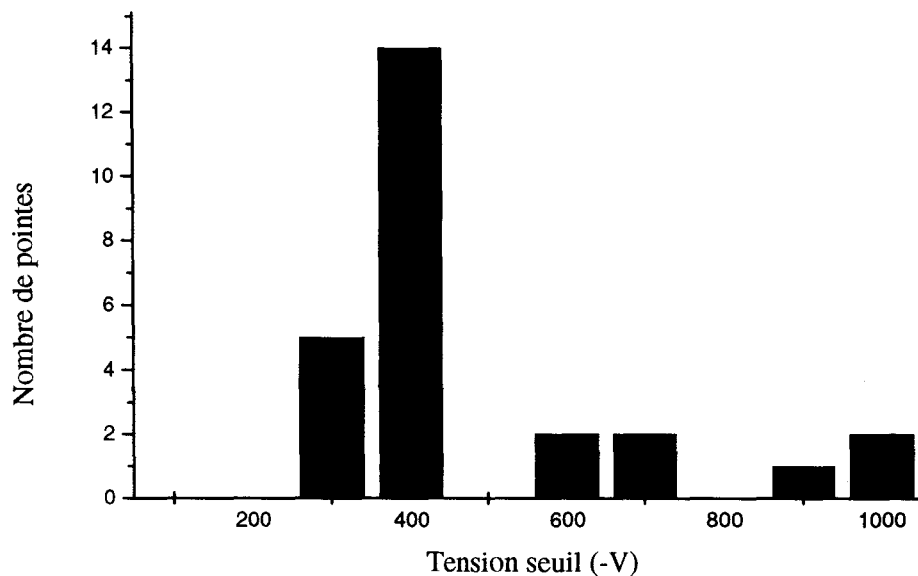
Figure 2.14 : Extrémité d'une pointe  
(angle solide :  $15^\circ$ ).

Comme le montrent les deux figures ci-dessus, les pointes présentent un grand nombre d'impuretés après l'électrolyse, tâches foncées que nous distinguons sur la surface des pointes. Si nous examinons une tâche plus particulièrement avec le SEM, il arrive fréquemment qu'elle disparaisse après quelques secondes. De même, l'apex étant pollué, nous évitons de le regarder au risque de le détériorer. Un exemple de dégradation de la pointe est donné à la figure 2.15. En imageant l'apex de la pointe un certain temps, l'oxyde chauffe. Il finit par se liquéfier et semble couler le long de la pointe.



Figures 2.15 : Dégradation d'une pointe par le SEM.

En raison de la détérioration de l'apex par le SEM, l'analyse des pointes en émission de champ se fait directement après l'électrolyse. Pour chaque pointe nous relevons la tension seuil, après l'avoir chauffée légèrement. Le graphique 2.1 montre un échantillonnage de 26 pointes réalisées sur une période de trois mois. La gamme de tensions seuil la plus probable est comprise entre -300 et -400 V. Lorsque nous essayons de mesurer la caractéristique  $I(V)$ , le courant est très instable et varie brusquement de manière aléatoire. Très souvent, le fait de dépasser un courant de 50 nA, semble réduire la tension seuil lorsque nous abaissons à nouveau le courant à 10 nA.



Graphe 2.1 : Tensions seuil des pointes après l'électrolyse.

### II.3.2.3 Nettoyage de la pointe

Comme le montre l'instabilité du courant en émission de champ et les photos 2.13 et 2.14, la pointe est fortement polluée après l'électrolyse. Elle est recouverte, en outre, d'une couche d'oxyde épaisse d'environ 2 nm [2.5, 2.26]. Une telle pointe ne peut pas être utilisée directement en STM. En effet, à cause de la couche d'oxyde, lors de la première approche pointe-surface, la pointe risque de ne pas détecter le courant tunnel jusqu'à pénétrer dans



l'échantillon. Ceci provoque la rupture de la couche isolante. Mais la pointe est alors courbée et le courant ne passe plus par l'apex (figure 2.16) [2.25].

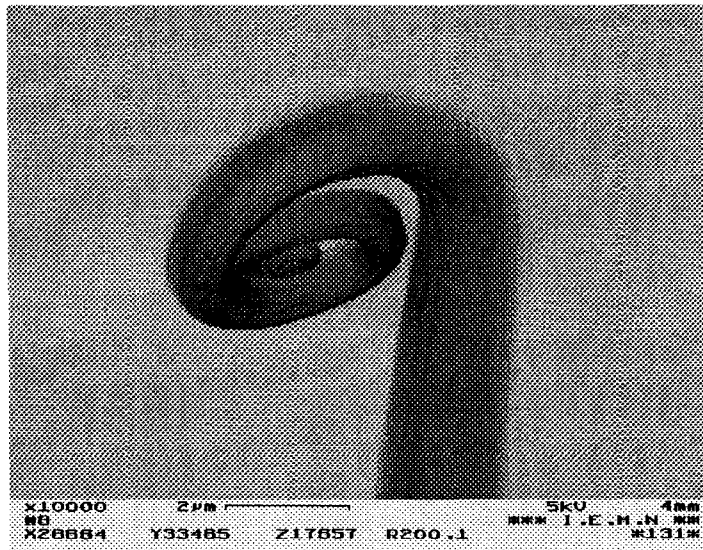


Figure 2.16 : Pointe non nettoyée qui a imagé en STM.

De même, des analyses Auger de pointes en tungstène [2.31], montrent que la surface d'une pointe peut être composée de 60% de carbone, 11% d'oxygène et 29% de tungstène après électrolyse.

La pointe doit donc être nettoyée sous ultravide. Il existe différentes possibilités pour rendre une pointe propre. La première consiste à chauffer la pointe, soit par bombardement électronique, soit par contact. Dans le cas d'un bombardement électronique, la pointe est positionnée face à un filament. Elle est portée à un potentiel positif par rapport au filament. La géométrie du filament est variable, selon la directivité du faisceau électronique émis vers la pointe et la température du filament pour un courant donné. Il est fréquent d'appliquer des tensions de l'ordre de 500 V sur la pointe et d'avoir un courant de filament supérieur à 5 A. Suivant les dimensions surfaciques de la pointe et de son support, la pointe commence à rougir pour des courants d'émission compris entre plusieurs centaines de microampères et quelques dizaines de milliampères. Pourtant, bien que les dimensions du porte-pointe soient réduites au maximum, le filament émet des électrons vers toutes les surfaces portées au même potentiel que la pointe. Aussi, nous ne parvenons jamais à ne chauffer que la pointe. Certaines surfaces dégazent inutilement et émettent des impuretés, qui peuvent se déposer sur la pointe,

lorsque celle-ci se refroidit. D'autre part, le filament atteint des températures très élevées. Il brille intensément. Comme la pointe est éloignée seulement de quelques millimètres, ceci nous empêche de voir sa couleur et ses variations de couleur. Or, une simple élévation non contrôlée de la température peut conduire à une dégradation du rayon de courbure de l'apex.

Par conséquent, nous préférons le chauffage par contact. La pointe repose sur une surface métallique. Un générateur est connecté entre la pointe et ce support métallique. Vu le diamètre de la pointe, celle-ci est plus résistive que les autres parties du circuit et chauffe donc plus pour un courant électrique donné. Cette différence de température est accrue dans le cas d'un support métallique fabriqué à partir d'un matériau réfractaire. Grâce à cette méthode, seule la pointe dégaze et la remontée du vide traduit alors l'état de propreté initial de la pointe. De même, la pointe, uniquement, change de couleur. Il est ainsi facile de distinguer ses différentes couleurs et sa régulation en température est grandement améliorée.

En utilisant cette méthode, la pointe est généralement chauffée à plusieurs reprises. A chaque fois, la pointe est portée à des températures plus importantes. Cette augmentation dépend cependant des tensions seuil en émission de champ obtenues après les cycles de chauffage précédents. Fréquemment, le premier cycle porte la pointe à une couleur rouge foncée. Par la suite, la couleur de la pointe varie du rouge au jaune, en passant par différentes teintes d'orange.

Une seconde méthode pour nettoyer une pointe consiste à la placer en émission de champ. Pour une tension donnée, le courant d'émission peut changer sensiblement de manière instantanée, s'il dépasse généralement 50 nA. Ceci peut traduire, soit la diffusion d'atomes à l'apex qui abaissent ou augmentent la barrière de potentiel, soit une modification plus importante de l'apex. Dans ce cas, le courant d'émission atteint plusieurs microampères. L'apex chauffe. La température peut devenir suffisamment élevée pour sublimer la couche d'oxyde et même faire fondre l'apex (figure 2.10). Il faut cependant prendre garde à ne pas dépasser une certaine valeur du courant à partir de laquelle la pointe a tellement chauffée, qu'elle ne présente plus un rayon de courbure intéressant.

Ce nettoyage est tout de même très localisé. Il n'empêche pas, pour des tensions proches de la tension seuil, la diffusion d'impuretés (notamment l'hydrogène [2.24]), manifestée par l'instabilité du courant. Pour plus d'efficacité, il doit être donc entrecoupé de cycles de chauffage par contact.

Les images suivantes montrent la différence entre un chauffage succinct et un nettoyage qui comprend plusieurs cycles de chauffage par contact et émission de champ. Dans le premier cas, la couche d'oxyde a été brisée seulement à l'apex (figure 2.17) ou a fondu pour couler le long de la pointe (figure 2.18); ce qui dénote bien un chauffage insuffisant. Dans le second cas (figure 2.19), les cycles de chauffage sont respectés et la pointe ne présente plus de traces importantes d'oxyde. La géométrie de l'apex reste inchangée quelque soit la tension d'accélération des électrons et le courant d'émission du MEB.

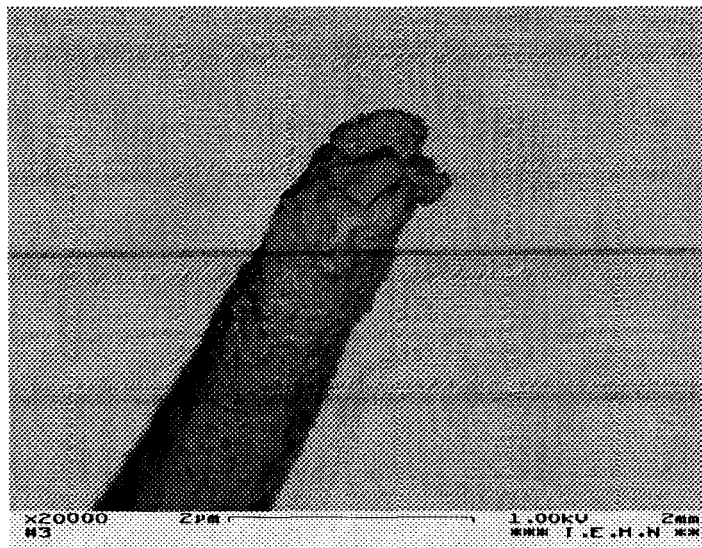


Figure 2.17 : Pointe recouverte d'un oxyde épais.

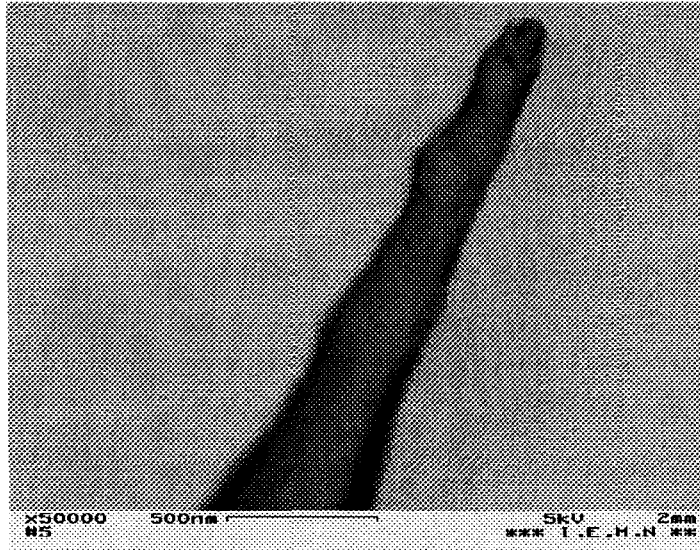


Figure 2.18 : Pointe recouverte d'une couche d'oxyde.

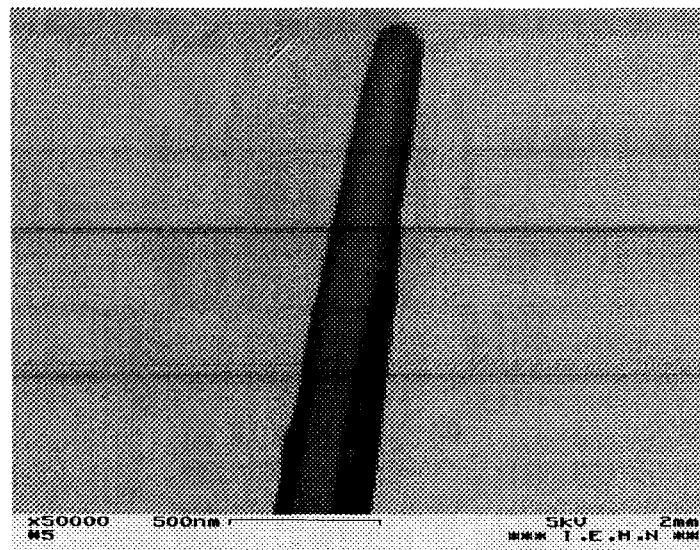


Figure 2.19 : Pointe correctement chauffée.

#### II.3.2.4 Affinage de la pointe

Une pointe suffisamment fine émet un courant d'émission pour des tensions relativement faibles. Lorsque cette pointe se trouve dans un milieu contenant un gaz rare, les électrons émis par la pointe peuvent ioniser les molécules du gaz rare. La pointe étant polarisée

négativement, elle attire les ions. Ceux-ci viennent alors frapper les atomes de tungstène et les extraient de la pointe. Ce processus se déroule principalement aux endroits où le champ est le plus intense, c'est à dire à l'apex. Il en résulte la transformation de l'apex qui passe d'une forme plus ou moins parabolique à une forme conique, comme le montre la figure 2.20.

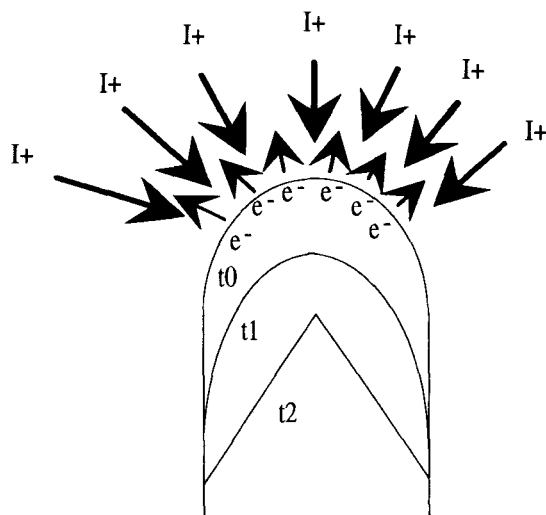


Figure 2.20 : Bombardement ionique d'une pointe en émission de champ.  
Evolution schématique en fonction du temps ( $t_0 < t_1 < t_2$ ).

L'efficacité d'un tel processus dépend de plusieurs paramètres : la masse molaire du gaz rare, le courant d'ionisation, la pression à laquelle se déroule le bombardement, la durée du bombardement, la géométrie macroscopique de la pointe et de son support,....

Le choix du gaz rare repose sur la masse des ions. En effet, celle-ci intervient dans l'énergie cinétique des ions. Une masse trop faible donne une énergie cinétique insuffisante pour arracher les atomes de tungstène de la surface. Tel est le cas de l'hélium. Les ions d'hélium peuvent fournir une énergie supplémentaire aux atomes de tungstène, mais celle-ci suffit juste à les faire migrer vers des zones où le champ est plus intense [2.4]. Inversement, une masse molaire trop grande conduit à des énergies cinétiques grandes qui peuvent très rapidement détruire l'apex (exemple de l'argon). Par suite, nous optons pour un bombardement au néon.

Lorsque la pointe est plongée dans une atmosphère de néon, l'ionisation ne débute qu'avec l'apparition d'un processus d'avalanche : la pointe émet des électrons qui ionisent les molécules de néon; ceux-ci affinent la pointe d'où une augmentation du champ et une plus grande émission électronique, ce qui entraîne une amplification de l'ionisation du néon. Par conséquent, l'efficacité de l'ionisation varie avec la pression de la chambre. L'affinage de la pointe peut être réalisé dès une pression de  $10^{-6}$  torr. La littérature fournit des exemples d'affinage de pointe pour des pressions comprises dans la gamme des  $10^{-4}$  torrs [2.5, 2.24]. Nous choisissons donc une pression de  $1 \times 10^{-4}$  torr. A de telles pressions, lorsque l'ionisation est amorcée à partir d'une certaine tension, le courant varie brusquement (figure 2.22). Si le courant n'est pas régulé, sous l'effet d'un fort courant, l'apex peut fondre pour donner une pointe telle que celle exposée figure 2.10. Généralement, l'ionisation s'interrompt alors de façon instantanée. Elle peut cependant reprendre pour des tensions plus élevées, mais cette fois-ci les ions attaquent le cône situé sous la boule (figure 2.21). Ceci n'est vrai que pour des boules inférieures à la centaine de nanomètres.

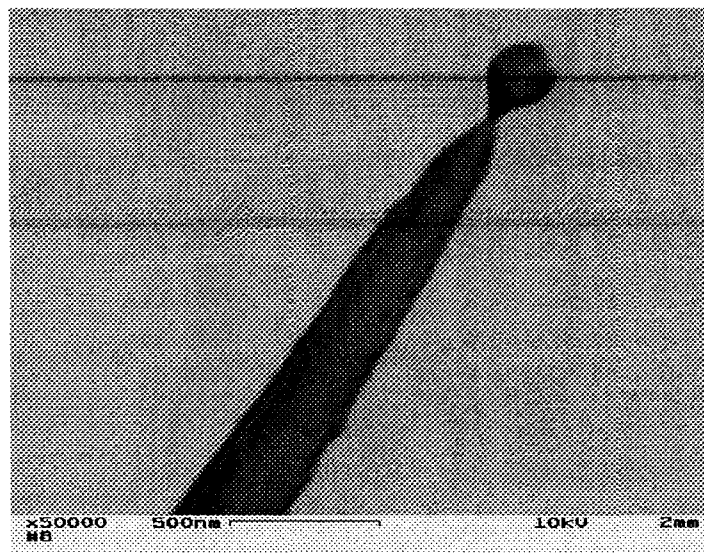


Figure 2.21 : Affinage ionique à courant trop élevé.

La régulation du courant d'ionisation s'effectue en diminuant la tension de la pointe. Cette diminution de la tension au cours du bombardement prouve que la pointe s'affine puisqu'une

augmentation du champ à l'apex entraîne une plus grande émission électronique. Dans notre cas, cette régulation est automatisée et la valeur du courant est maintenue constante autour de  $10 \mu\text{A}$  [2.5]. Nous obtenons alors les courbes  $V(t)$  et  $I(t)$  suivantes :

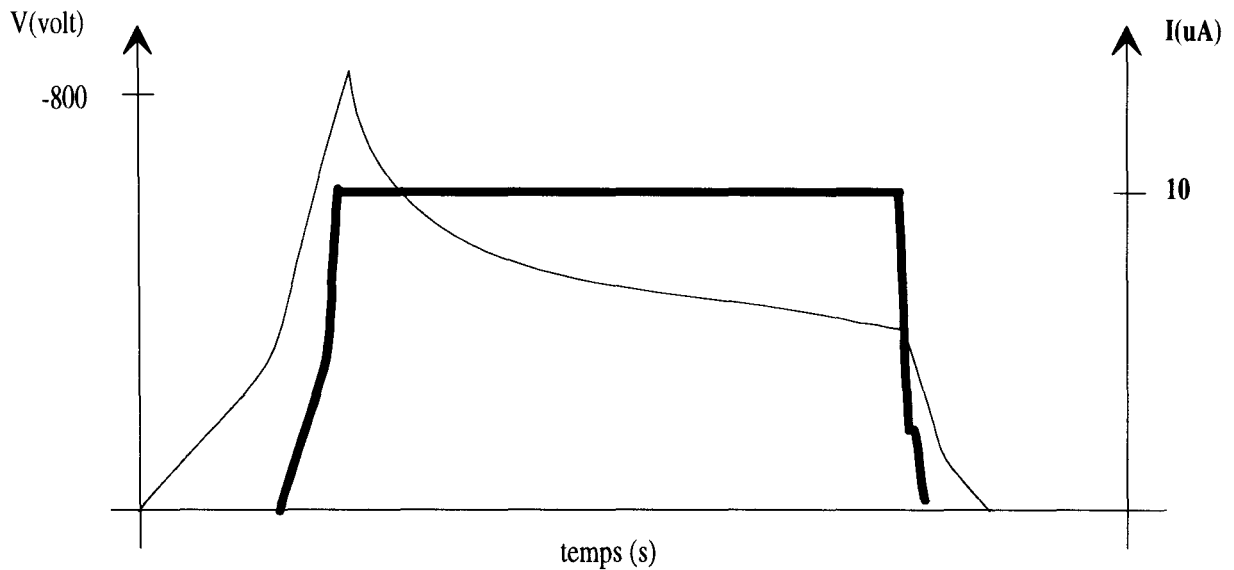


Figure 2.22 : Caractéristiques  $V(t)$  et  $I(t)$  au cours d'un affinage.

La durée de la régulation dépend du rayon de courbure final souhaité. La caractéristique  $V(t)$  ci-dessus ne nous permet pas précisément de connaître l'instant à partir duquel le rayon de courbure désiré est atteint. Trouver la durée adéquate demande donc une analyse des pointes en microscopie à balayage électronique. Ceci n'est bien entendu possible, que si ces pointes ont toutes une géométrie presque identique après l'électrolyse et que la préparation sous vide est toujours réalisée de la même manière. Les photos suivantes présentent des pointes avec des durées de bombardement s'échelonnant de 20 s à 60 s. Le grossissement des images MEB ci-après est toujours égal à 50000.

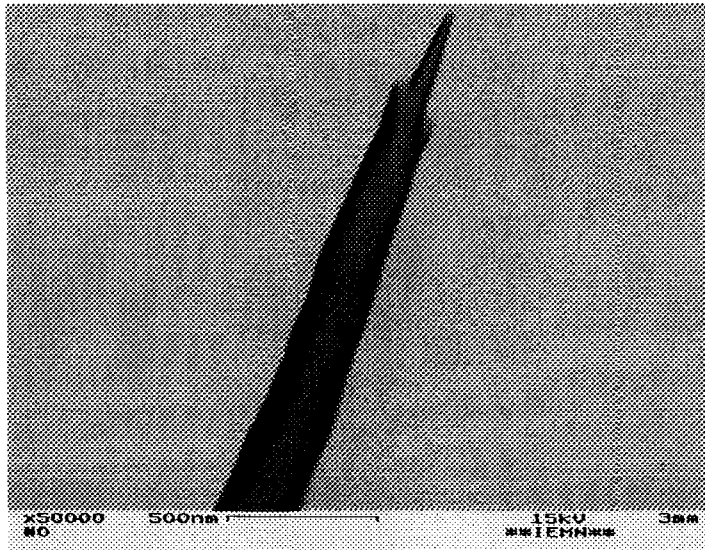


Figure 2.23 : durée du bombardement 20 s.

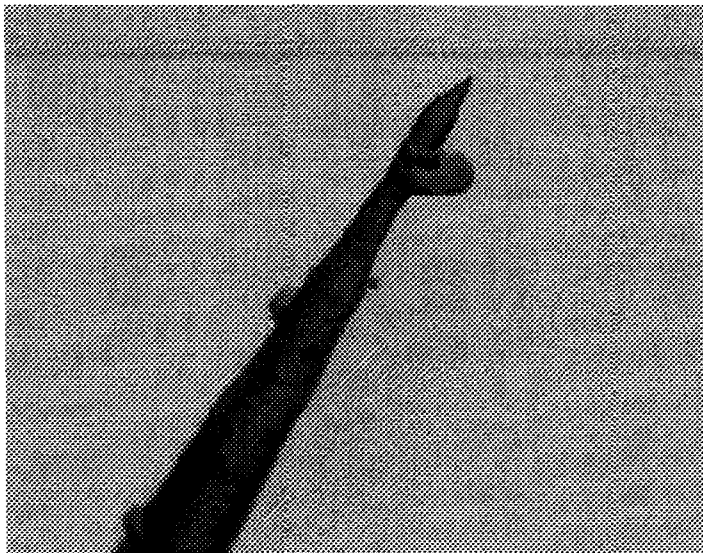


Figure 2.24 : durée du bombardement 25 s.



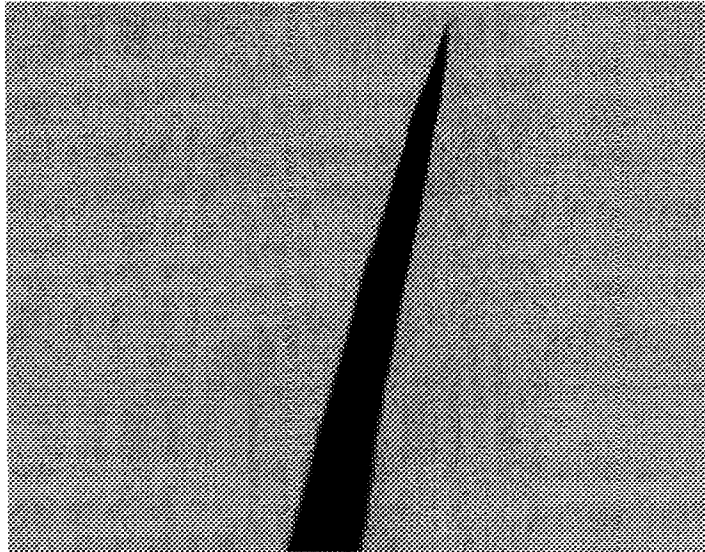


Figure 2.25 : durée du bombardement 30 s.

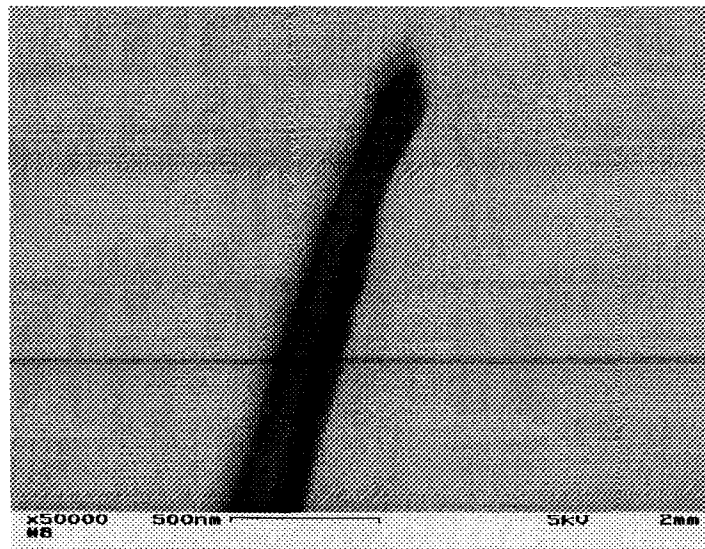


Figure 2.26 : durée du bombardement 40 s.

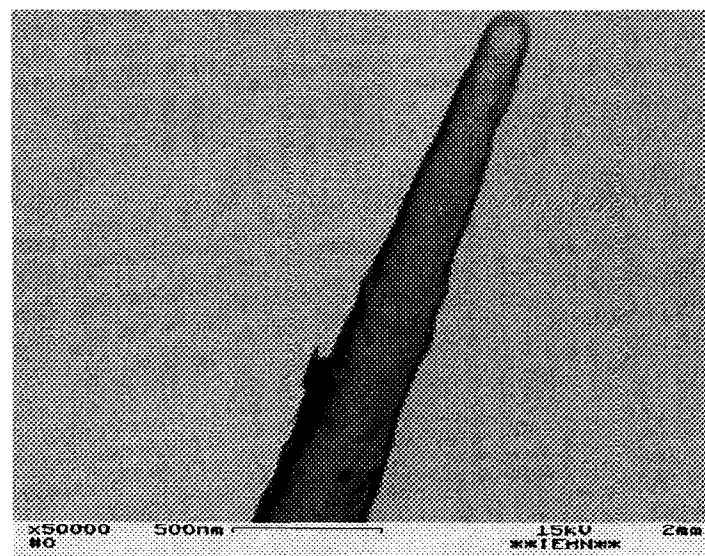


Figure 2.27 : durée du bombardement 60 s.

Il est à noter que la pointe de la figure 2.24 n'a pas été suffisamment nettoyée au préalable. Ces photos montrent bien la surface de la pointe où se produit l'attaque ionique. Jusqu'à un certain moment, cette longueur augmente. Elle atteint finalement 100 à 200 nm. En même temps, le rayon de courbure diminue. L'apex a alors une forme conique. Si le bombardement se prolonge, l'apex reprend peu à peu sa forme parabolique et le rayon de courbure croît à nouveau (figures 2.26 et 2.27).

Le tableau 2.2 donne une estimation du rayon de courbure des pointes imagées ci-dessus. Il est à noter que les rayons de courbure sont estimés à partir d'images du MEB réalisées à des grossissements plus importants.

Temps (secondes)	20	25	30	40	60
Rayon de courbure (nm)	15	5	7	10	50

Tableau 2.2 : Rayon de courbure des pointes pour différentes durées de bombardement.

En conclusion, d'après les résultats du tableau 2.2, la durée de bombardement la plus efficace semble donc s'établir entre 25 et 30 secondes.

## II.4. CONCLUSION

### II.4.1 CARACTERISTIQUES DES POINTES PREPAREES

Le préparation sous vide des pointes consiste en des cycles de chauffage et de nettoyage par émission de champ. Elle se termine par un bombardement ionique qui permet à la fois de nettoyer et d'affiner la pointe. Après chaque étape nous pouvons tracer la caractéristique I(V) obtenue en émission de champ et analyser la tension seuil (figure 2.29). Le tableau 2.3 récapitule les tensions seuil trouvées généralement après les différents traitements.

TRAITEMENTS	Après électrolyse	Chauffage	Nettoyage en FE	Bombardement
Tension seuil (V)	-450	-600	-500	-350

Tableau 2.3: Tensions seuil après chaque traitement.

Le chauffage a pour effet d'augmenter la tension seuil (figure 2.29). Ceci signifie soit une migration des pollutions vers l'apex, partie de la pointe la moins chaude, pollutions qui peuvent augmenter le travail de sortie, soit une reconstruction de l'apex qui peut aussi résulter en un accroissement du travail de sortie, soit enfin un accroissement du rayon de courbure. Au contraire, le nettoyage en émission de champ et le bombardement ionique permettent d'abaisser la tension seuil. En ce qui concerne le nettoyage, pour des courants inférieurs à 10  $\mu$ A, cette diminution de la tension correspond soit à un apex propre ou bien à une migration de pollutions vers l'apex, qui rendent la hauteur de barrière plus faible. Quant au bombardement, la diminution de la tension seuil représente généralement un rayon de courbure plus petit.

Après une telle préparation, les pointes ont pratiquement toujours un rayon de courbure inférieur à 10 nm. Très souvent, il est proche de 5 nm, mais les images en microscopie

électronique deviennent difficile à réaliser. A très fort grossissement, l'apex se dégrade rapidement. La figure 2.28 présente une photo de l'apex d'une pointe pour un grossissement égal à 200 000. La pointe exhibe un rayon de courbure de 7 nm. Sa tension seuil en émission de champ est égale à -365 V.

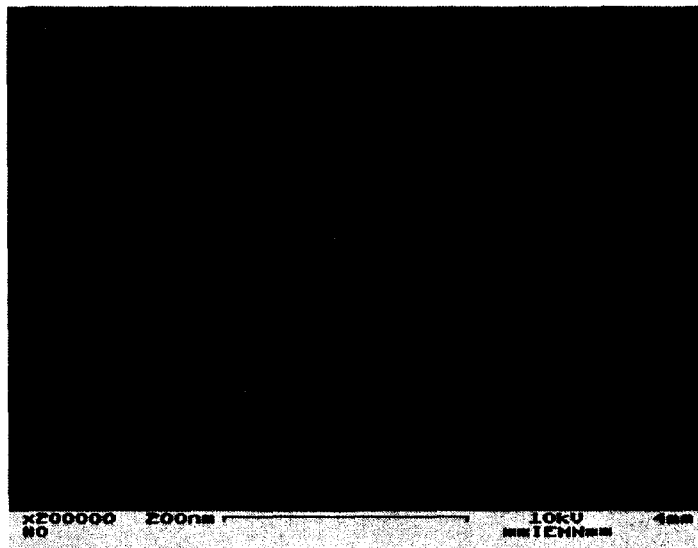


Figure 2.28 : Image MEB de l'extrémité d'une pointe après préparation.

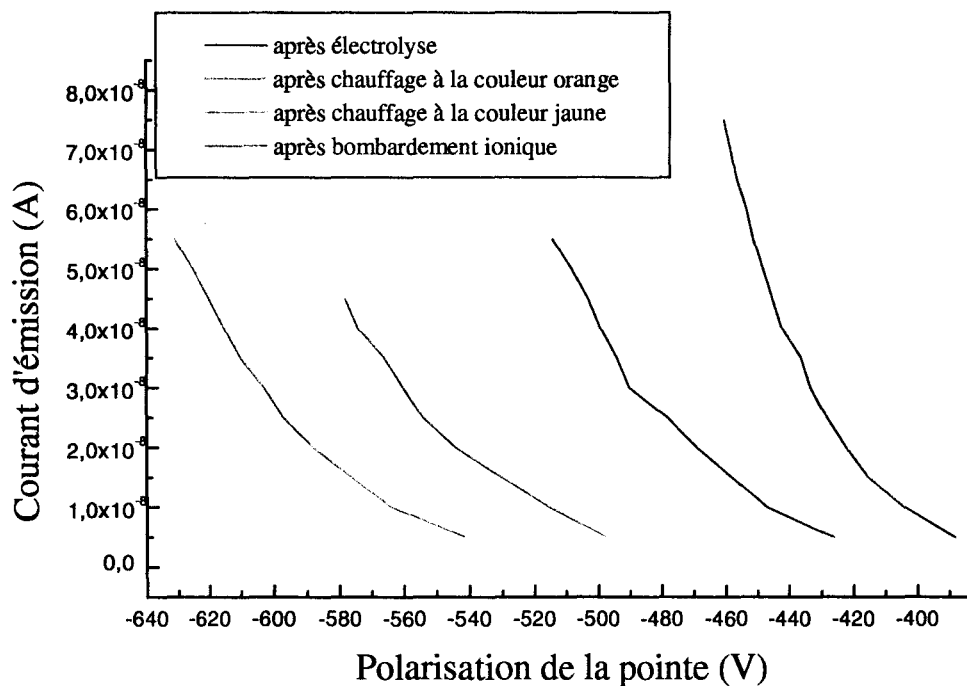


Figure 2.29 : Caractéristiques I(V) d'une pointe au cours de sa préparation.

Lorsque le courant d'émission est stable, nous obtenons la caractéristique  $I(V)$  de la figure 2.29. Le microscope à émission de champ montre une unique tâche pour des courants généralement inférieurs à 100 nA. Cette tâche semble moins diffuse que la tâche visible après l'électrolyse. Pour des courants supérieurs à 70-90 nA, le courant peut devenir instable. Par conséquent, nous arrêtons le relevé des caractéristiques  $I(V)$  à partir de tels courants. Le microscope en émission de champ montre d'ailleurs que pour ces valeurs, d'autres tâches commencent à apparaître sur l'écran fluorescent.

#### II.4.2 RESULTATS EN STM

Le résultat le plus marquant obtenu en utilisant la méthode de préparation exposée auparavant semble résider dans la grande stabilité des pointes à la résolution atomique. Comme nous l'avons décrit en introduction, avant que nous portions une grande attention à la préparation des pointes, nous pouvions imager quelquefois à la résolution atomique. Mais le temps pendant lequel la pointe donnait une résolution suffisamment grande pour étudier la surface était bien souvent trop bref (environ 5 minutes). A présent, la pointe peut sonder la surface pendant plusieurs dizaines de minutes, voir quelques heures, à la résolution atomique. Pour preuve, nous présentons trois images (figure 2.30 a, b ,c) réalisées sur une surface GaAs(110) dopée p. La pointe a balayé la surface pendant 45 minutes au même endroit. Ces images ont été enregistrées au cours de cet intervalle de temps. Pendant toute cette durée, nous avons imagé à la résolution atomique. Comme nous pouvons le voir, des impuretés sont adsorbées ou désorbées sur la surface sans que la résolution de la pointe se dégrade. Dans cet exemple précisément, nous avons perdu la résolution à la suite de trois mesures spectroscopiques au cours desquelles la pointe fut amenée en interaction forte avec la surface (rapprochement de la pointe vers la surface de 10 Å).

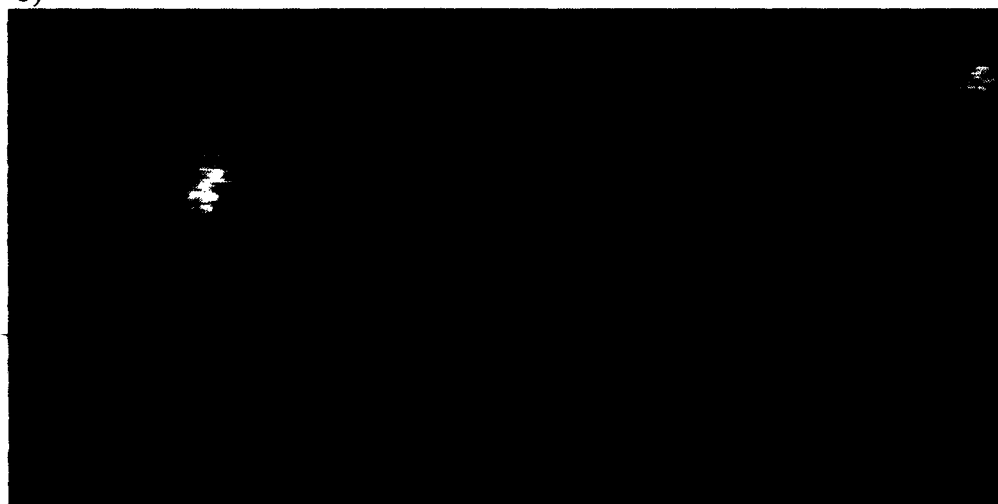
La figure 2.31 donne un autre exemple. Elle est réalisée après deux heures de balayage à la résolution atomique sur une surface Si (100)-2×1. Elle présente deux images relevées simultanément à deux polarisations de signes opposés. Contrairement à la figure 2.2, la résolution atomique est obtenue quelque soit le signe de la polarisation. A polarisation

positive, les deux atomes de silicium au sein d'un même dimère sont parfois visibles. Au regard de ces résultats, nos objectifs sont donc atteints. Nous pouvons à présent utiliser ces pointes pour mettre au point la spectroscopie STM.

a)



b)



c)

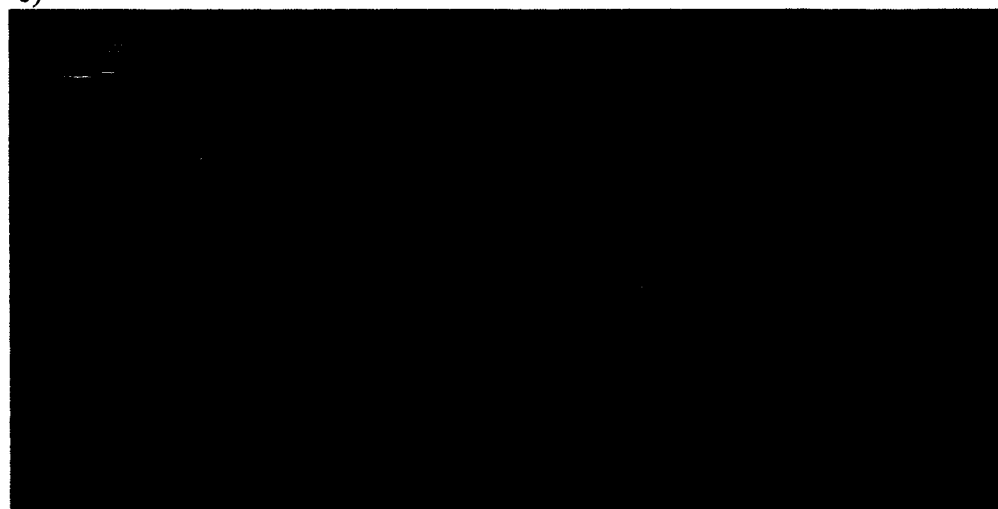


Figure 2.30 : Images STM d'une surface clivée GaAs (110) dopée p.  
Conditions de contre-réaction :  $V = -1,85$  volts,  $I_0 = 140$  pA

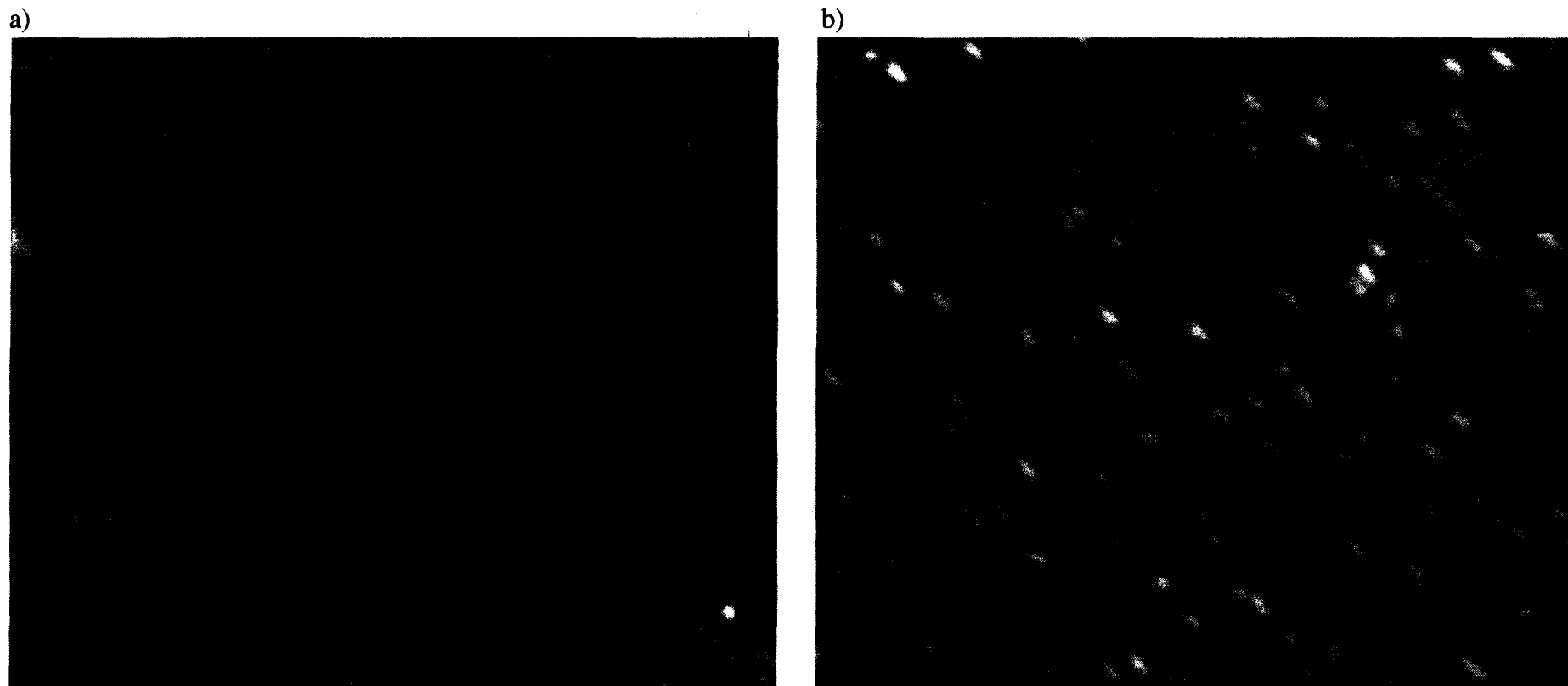


Figure 2.31 : Images STM d'une surface Si  $2 \times 1$  (100) obtenues simultanément pour deux polarisations de signe opposé ( $26 \times 23 \text{ nm}^2$ ).  
a) Observation des états occupés,  $V = -2$  volts.  
b) Observation des états vides,  $V = +2$  volts.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [2.1] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Hofer, R. Behm, *Phys. Rev. Lett.* 62, 59 (1989)
- [2.2] R. Tromp, E. Van Loenen, J. Demuth, N.D. Lang, *Phys. Rev.* B37 (15), 9042 (1988)
- [2.3] H. Fink, *IBM. J. Res. Develop.* 30, 460 (1986)
- [2.4] M. VELEVA, Thèse présentée à l'école Centrale Paris (1996)
- [2.5] O. Albrektsen, H. Salemink, K. Morch, A. Thölen, *J. Vac. Sci. Tech.* B12, 3187 (1994)
- [2.6] M. Fotino, *Rev. Sci. Instr.* 64 (1), 159 (1993)
- [2.7] C. Chen, "*Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*", Oxford University Press (1993)
- [2.8] R. Feenstra, A. Fein, *Phys. Rev.* B32, 1394 (1985)
- [2.9] L. Libiouille, Thèse présentée à l'université de Namur (1995)
- [2.10] R. Nicolaides, Y. Liang, W. Packard, Z. Fu, R. Jaklevic, W. Kaiser, A Pelton, M. Zeller, J. Bellina, *J. Vac. Sci. Tech.* A6, 445 (1988)
- [2.11] J. Ibe, P. Bey, S. Brandow, R. Brizzolara, N. Burnham, D. Dilella, K. Lee, C. Marrian, R. Colton, *J. Vac. Sci. Tech.* A8, 3570 (1990)
- [2.12] R.. Colton, S. Baker, J. Baldeschweiler, *Appl. Phys. Lett.* 51, 305 (1987)

- [2.13] M. Watanabe, T. Kinno, *Appl. Surf. Sci.* 76/77, 353 (1994)
- [2.14] A. Melmed, *J. Vac. Sci. Tech.* B9, 601 (1991)
- [2.15] A. Nam, A. Teren, T. Lusby, A. Melmed, *J. Vac. Sci. Tech.* B13, 1556 (1995)
- [2.16] T. Tsong, *Phys.Rev.* B44, 13703 (1991)
- [2.17] S. Kondo, S. Heike, M. Lutwyche, Y. Wada, *J. Appl. Phys.* 78, 155 (1995)
- [2.18] D. Biegelsen, F. Ponce, J. Tramontana, *Appl. Phys. Lett.* 54, 1223 (1989)
- [2.19] H. Wengelnik, H. Neddermeyer, *J. Vac. Sci. Tech.* A8, 438 (1990)
- [2.20] R. Zhang, D. Ivey, *J. Vac. Sci. Tech.* B14, 1 (1996)
- [2.21] H. Lemke, T. Göddenhenrich, H. Bochem, U. Hartmann, C. Heiden, *Rev. Sci. Instr.* 61, 2538 (1990)
- [2.22] J. Song, N. Pryds, K. Gledjbol, K. Morch, A. Thölen, L. Christensen, *Rev. Sci. Instr.* 64, 900 (1993)
- [2.23] B. Legrand, DEA présenté à l'Université de Lille1, soutenu le 3 juillet 1996
- [2.24] R. Morin, Communications privées
- [2.25] J. Garnaes, F. Kragh, K. Morch, A. Thölen, *J. Vac. Sci. Techno.* A8, 411 (1990)
- [2.26] D. Biegelsen, F. Ponce, J. Tramontana, S. Koch, *Appl. Phys. Lett.* 50, 696 (1987)
- [2.27] T. Sakurai, T. Hashizume, I. Kamiya, Y. Hasegawa, N. Sano, H Pickering, A. Sakai, *Prog. in Surf. Sci.* 33, 3 (1990)

[2.28] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization* (Harvard University Press, 1961)

[2.29] Vu Thien Binh, Communications privées

[2.30] S. Horch, R. Morin, *J. Appl. Phys.* 74, 3652 (1993)

[2.31] A. Oliva, A. Romero, G and J. Pena, E. Anguiano, M. Aguilar, *Rev. Sci. Instr.* 67, 1917 (1996)

## **CHAPITRE III**

### **SPECTROSCOPIE STM**

## CHAPITRE III

### SPECTROSCOPIE STM

#### III.1. INTRODUCTION

Pour obtenir l'effet tunnel, deux conditions sont requises : une grande proximité des deux électrodes ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) et une différence de potentiel entre les deux électrodes. En variant la tension aux bornes de la jonction tunnel, plusieurs états propres de la pointe et de la surface peuvent participer alternativement au courant tunnel. En mesurant le courant tunnel en fonction de la polarisation de la jonction, nous effectuons ainsi une étude spectroscopique des densités d'états des deux électrodes. Ce chapitre a pour but de décrire la spectroscopie STM et d'appliquer cette technique à des surfaces semi-conductrices.

Au chapitre premier, nous avons obtenu une expression générale du courant tunnel pour une polarisation  $V$  de la jonction :

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (f(E_{FS} - eV + E) - f(E_{FT} + E)) \times \rho_s(E_{FS} - eV + E) \rho_t(E_{FT} + E) |M|^2 dE \quad (3.1)$$

où  $f$  est la fonction de distribution de Fermi,  $\rho_s(E)$  et  $\rho_t(E)$  sont les densités d'états des deux électrodes et  $M$  la matrice tunnel.  $E_{FS}$  et  $E_{FT}$  sont respectivement les niveaux de Fermi de la surface et de la pointe.

A basse température, à faible polarisation (quelques millivolts), si  $M$  est considérée constante, le courant est proportionnel à l'intégrale du produit de convolution entre les densités d'états de la pointe et de l'échantillon :

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E_{FS} - eV + E) \rho_t(E_{FT} + E) dE \quad (3.2)$$

Si la densité d'états de la pointe est supposée constante, alors la conductance  $\sigma = dI/dV$  s'écrit :

$$\sigma \propto \rho_s(E_{FS} - eV) \quad (3.3)$$

La structure électronique de la surface s'obtient donc en analysant les variations de la conductance en fonction de  $V$ .

Cependant, l'approximation d'une polarisation de quelques millivolts n'est pas valable lorsque la surface est semi-conductrice. En effet, pour de tels matériaux, les états qui participent au courant tunnel sont souvent à plusieurs centaines de milliélectron-volts du niveau de Fermi. Pour interpréter les spectres STM, il est donc préférable de revenir à une jonction tunnel plane, uni-dimensionnelle, et de reprendre l'approche théorique développée par Lang et Selloni [3.1, 3.2] :

$$I = \int_0^{eV} \rho_s(E_{FS} - eV + E) \rho_t(E_{FT} + E) T(E, eV) dE \quad (3.4)$$

La probabilité de transmission  $T(E, eV)$  des électrons, ayant pour énergie  $E$ , a pour expression :

$$T(E, eV) = \exp(-2s \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E)}) \quad (3.5)$$

$\phi_s$  et  $\phi_t$  représentent le travail de sortie respectif de la surface et de la pointe.  $s$  est la distance entre les deux électrodes. Considérant à nouveau la densité d'états de la pointe constante, le courant est proportionnel à :

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E_{FS} - eV + E) T(E, eV) dE \quad (3.6)$$

La conductance  $\sigma$  devient :

$$\sigma(V) = \frac{dI(V)}{dV} \propto e \rho_s(E_{FS} - eV) T(eV, eV) + e \int_0^{eV} \rho_s(E_{FS} - eV + E) \frac{dT(E, eV)}{dV} dE \quad (3.7)$$

Elle dépend toujours de la densité d'états de la surface, mais, dans le cas des semi-conducteurs, sa détermination ne révèle pas directement  $\rho_s$ . La spectroscopie ayant pour but l'étude de la distribution des états de la surface, examinons le rôle de la probabilité de transmission  $T$  dans la mesure du courant. Ceci permettra alors de s'affranchir des effets de  $T$  et d'obtenir finalement les densités d'états de la surface.

Pour toute la suite du chapitre, nous rappelons que  $eV$  est inférieur à zéro, quand la surface est polarisée négativement.  $eV$  est supérieur à zéro, lorsque la surface est polarisée positivement.

La probabilité de transmission est une fonction croissante de l'énergie. Par conséquent, le courant est induit par les états situés à l'énergie la plus élevée. La figure 3.1 représente le modèle d'une jonction tunnel plane pour deux polarisations de signe opposé.

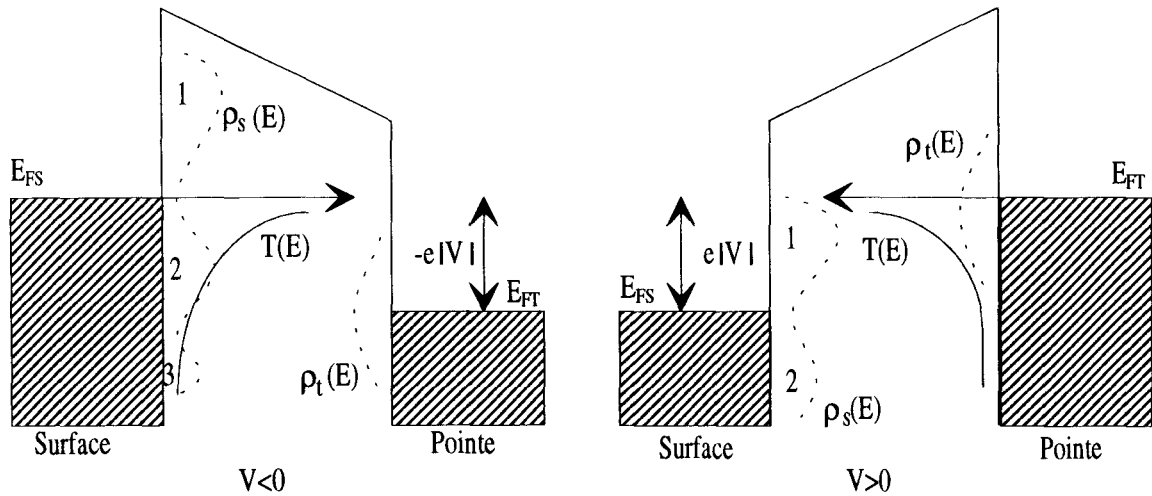


Figure 3.1 : Rôle de la probabilité de transmission dans le courant

$T$  est tracée en fonction de l'énergie. Certains états quelconques de surface sont dessinés. La polarisation entre les deux électrodes est référencée par rapport au niveau de Fermi de la surface,  $E_{FS}$ . A polarisation positive, la probabilité de transmission est maximale pour  $E=eV$ . Les électrons qui interviennent dans le courant tunnel, proviennent pour la grande majorité des états électroniques situés juste sous le niveau de Fermi de la pointe,  $E_{FT}$ . A polarisation négative, la probabilité de transmission est maximale pour  $E=0$ . Les électrons sont principalement émis par les états électroniques situés directement sous le niveau de Fermi de la surface. Par conséquent, des états de surface inoccupés (pic1) sont détectables pour une polarisation positive, alors que le pic2, états occupés de la surface, est visible pour une polarisation négative. Cependant, sa participation dans le courant tunnel est moins marquée que pour le pic1, car la probabilité de transmission n'est pas maximale à l'énergie à laquelle il se trouve. Enfin, le pic3, situé trop loin du niveau de Fermi ne peut pas être détecté du tout. Il est à noter, que, si la pointe possède une densité d'états de surface piquée, les états vides de la pointe sont décelables pour  $V<0$ .

D'autre part,  $T$  est une fonction monotone de la polarisation, décroissant lentement de moins d'une demi-décade par volt. Par suite les variations observées dans la conductance sont principalement liées aux variations de la densité d'états de la surface. Cependant, pour



diminuer l'importance de  $T$ , il est intéressant de normaliser la conductance par le rapport  $I/V$  [3.3] :

$$\frac{\frac{dI}{dV}}{\frac{I}{V}} = \frac{\rho_s(E_{FS} - eV)}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_s(E_{FS} - eV + E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE} + \frac{\int_0^{eV} \frac{\rho_s(E_{FS} - eV + E)}{T(eV, eV)} \times \frac{dT(E, eV)}{d(eV)} dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_s(E_{FS} - eV + E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE} \quad (3.8)$$

Le rapport  $\frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)}$  dans l'expression de la conductance normalisée permet d'annuler la dépendance exponentielle en  $Z$  de cette dernière. D'après R.M. Feenstra, le dénominateur et le second terme de l'équation (3.8) varient très doucement avec la polarisation. Ce dernier terme n'introduit alors qu'un facteur quasiment constant, quelque soit la tension, qui s'ajoute à l'amplitude des densités d'état. Par conséquent, au premier ordre, le rapport  $d \ln I / d \ln V$  donne une mesure de la densité d'états "normalisée" de la surface en fonction de l'énergie.

La microscopie à effet tunnel est donc une technique de spectroscopie. Comme toutes les techniques de spectroscopie, elle possède une résolution limitée. Avant d'aborder la suite de ce chapitre, un examen de la résolution de la spectroscopie STM doit permettre de nous rendre compte de l'importance qui peut être accordée à cette technique.

La résolution s'obtient en analysant la distribution en énergie des électrons qui contribuent au courant tunnel. À polarisation supérieure à la centaine de millivolts, la dispersion en énergie est très importante, puisque le courant tunnel est calculé en intégrant les densités d'états sur un intervalle séparant les niveaux de Fermi des deux électrodes. Cependant, cette intégration dépend de la probabilité de transmission. Comme le montre l'équation (3.5), cette fonction est très piquée puisqu'elle varie de manière exponentielle en fonction de l'énergie. La plupart des électrons qui interviennent dans le courant tunnel peuvent avoir des énergies situées jusqu'à

300 meV sous le niveau de Fermi [3.4], lorsque la surface est polarisée négativement. La probabilité de transmission étant asymétrique en fonction du signe de la polarisation, son élargissement est un peu moindre pour des polarisations positives de la surface.

La résolution spectrale dépend aussi de la température par l'intermédiaire de la fonction de distribution de Fermi. A température ambiante, cette fonction élargit en énergie la distribution des électrons qui contribuent au courant tunnel. Chen montre que la précision en énergie à cette température est inférieure à 0,1 eV [3.5].

Enfin, lorsque l'effet tunnel se passe entre deux électrodes planes infinies, les électrons qui participent au courant tunnel possèdent un vecteur d'onde parallèle nul ( $k_{//}=0$ ). Or, dans le cas du STM, une des deux électrodes est une pointe, qui doit être aussi fine que possible pour imager à la résolution atomique. Cette finesse peut atteindre quelques angströms. Le principe d'incertitude d'Heisenberg ( $\Delta x \cdot \Delta k \geq 1$ ) ne peut plus être négligé. Par conséquent, la pointe introduit une limitation à la résolution. Plus la pointe possède un rayon de courbure petit, plus les électrons à  $k_{//}$  différents de zéro participent au courant tunnel et diminuent la résolution en énergie. Chen calcule pour deux électrodes métalliques, la résolution lorsque le faisceau électronique entre la pointe et la surface a pour rayon 2 Å. Il trouve une résolution égale à 0,2 eV [3.5].

Comparée à d'autres techniques spectroscopiques, la spectroscopie STM semble donc moins précise en énergie. Pourtant elle possède un avantage unique sur ces techniques : les spectres peuvent être effectués localement à l'échelle atomique [3.6, 3.7]. Par conséquent, associée aux images STM, cette technique permet une meilleure compréhension de la structure atomique des surfaces. En outre, lorsque la surface est rugueuse, il arrive que l'image STM ne présente pas d'intérêt. Par contre, la spectroscopie peut permettre d'identifier des couches de conductivité différente [3.8]. La spectroscopie STM est donc un outil complémentaire au STM, indispensable pour pouvoir interpréter la microscopie à effet tunnel.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première est consacrée à la compréhension des techniques spectroscopiques STM de mesure et de calcul, pour déterminer les propriétés électroniques d'une surface. La seconde développe un exemple pratique. Comme cette thèse

s'attache à étudier les faces clivées (110) de semi-conducteurs III-V, nous choisissons de mettre en oeuvre la technique de spectroscopie STM sur une surface GaAs (110) dopée n. Finalement la troisième partie développe le rôle de la pointe en spectroscopie et son influence sur la hauteur de barrière de la jonction tunnel.

## III.2. LA MESURE

Principalement trois paramètres interviennent dans la mesure : le courant  $I$ , la tension de l'échantillon  $V$  et le déplacement  $Z$  du piézo  $z$ . Suivant le type d'information recherché, leur utilisation varie. Dans cette partie, trois techniques sont successivement décrites : la mesure  $I(Z)$ , la mesure  $Z(V)$  et la mesure  $I(V)$ . Au préalable, nous présentons certains points importants du système de commande, valables pour chaque technique et nécessaires pour mener à bien des études spectroscopiques fines.

### III.2.1 ELECTRONIQUE NECESSAIRE EN SPECTROSCOPIE

Le laboratoire est équipé du système de commande Scala développé par Omicron [3.9]. Ce système permet la mise en oeuvre d'un grand nombre de mesures différentes en spectroscopie, selon que la boucle d'asservissement est ouverte ou fermée. Les trois principaux types de mesure sont :

- mesure  $I(V)$ , boucle d'asservissement ouverte,  $Z$  fixe,
- mesure  $I(Z)$ , boucle d'asservissement ouverte,  $V$  fixe,
- mesure  $Z(V)$ , boucle d'asservissement fermée,  $I$  fixe.

Le système offre ensuite la possibilité de mesurer un spectre en un point donné, que l'utilisateur désigne en temps réel, ou bien plusieurs spectres à des positions préalablement programmées avant le début de l'image. Ce dernier mode de mesure a pour nom, lorsque les spectres correspondent à des  $I(V)$  : mode CITS (current imaging tunneling spectroscopy) [3.10].

Comme cela a été souligné en introduction, la conductance apporte plus d'informations que le courant sur les densités d'états de la surface. La conductance peut être calculée numériquement à partir de la mesure d'un  $I(V)$ , mais le rapport signal sur bruit est amélioré si elle est directement mesurée. Par suite, il peut s'avérer utile d'ajouter une modulation aux différentes tensions délivrées par le système de commande : tension  $V$  appliquée à l'échantillon ou tension  $V_Z$  appliquée sur le piézo  $Z$ . La modulation est produite par un

générateur de fonctions indépendant. Elle a une amplitude faible par rapport à  $V$  et  $V_Z$ . Sa fréquence est choisie après avoir pris en compte les facteurs suivants :

- rayonnement du signal modulé, si le signal est appliqué sur l'échantillon,
- fréquence de résonance de la tête STM ( $\sim 5,3$  kHz),
- pôle dominant de la boucle d'asservissement, inférieur au kHz.

Par suite, la fréquence est généralement comprise entre 1 et 3 kHz.

Grâce aux tops d'horloge fournis par le système de commande et à l'ajout d'interrupteurs électroniques, la modulation peut être déclenchée uniquement pendant la mesure des spectres. A la sortie du préamplificateur, le signal est envoyé vers le système de commande, qui l'injecte à l'entrée d'une détection synchrone, par l'intermédiaire de filtres, si cela est nécessaire. La détection synchrone, donne alors la dérivée du spectre. Ce signal est lu par une entrée externe du système de commande. Nous obtenons ainsi, en temps réel, une mesure du spectre et de sa dérivée. Si, au cours de mesures de spectres, la détection synchrone montre que la phase de la dérivée varie de manière inattendue, alors la voie Y de la détection synchrone peut être enregistrée par un oscilloscope numérique. Ne disposant pas encore de la possibilité de lire plus de deux voies simultanément avec le système de commande, la voie Y de la détection synchrone est ensuite lue par un PC. En reliant ce dernier au système de commande, la dérivée complète peut être reconstituée.

Il arrive, pendant la mesure de spectres en boucle ouverte, que nous souhaitons faire varier le paramètre fixe  $I$ ,  $V$  ou  $Z$ . Ceci est notamment le cas pour les spectres  $I(V)$ . Bien que la boucle soit ouverte, nous désirons, par exemple, déplacer le piézo  $Z$ , paramètre fixe, suivant un contour prédéterminé. Nous superposons alors au signal constant  $Z$ , délivré par le système de commande, un signal produit par un générateur de fonctions, cette fois-ci, programmables. Ce signal doit être le moins bruité possible. Comme dans le cas de la modulation, il est déclenché au début de la mesure du spectre.

Le temps est un paramètre très important pour la mesure en spectroscopie. A cause du gain de la boucle d'asservissement, de l'état de la jonction tunnel et des variations faibles mais brusques des paramètres variables en spectroscopie (paliers d'une rampe en tension, par

exemple), le signal mesuré n'est pas toujours très stable. Il s'avère donc nécessaire d'avoir des temps de stabilisation. Le système de commande dispose de 5 temps de stabilisation :

-T1 est un premier temps de stabilisation en boucle fermée. Il sert, par exemple, à stabiliser le scanner après avoir amené la pointe jusqu'au point de mesure du spectre.

-T2 est un temps de stabilisation en boucle ouverte. Il précède la mesure du spectre. Il est utile lorsque la modulation est déclenchée à l'ouverture de la boucle et que la détection synchrone n'est pas encore stabilisée. Il peut aussi servir à stabiliser les paramètres I, V, Z, si leurs valeurs en début de spectre diffèrent de celles imposées par la boucle d'asservissement.

-T3 est un temps de stabilisation en boucle ouverte, placé à la fin de la mesure du spectre. Comme T2, il permet de stabiliser I, V, et Z, si leurs valeurs varient fortement entre la fin du spectre et la fermeture de la boucle.

-T4 permet de stabiliser le scanner en boucle fermée à la fin d'un spectre.

-Delay est un temps utilisé pendant la mesure du spectre. Durant ce temps, le signal n'est pas mesuré. Par exemple, lors d'un  $I(V)$ , à chaque petite variation de la tension durant la rampe en tension, le courant varie brusquement. Delay sert à attendre le temps nécessaire jusqu'à ce que le préamplificateur soit stabilisé.

Outre les temps de stabilisation, le temps pendant lequel le signal est mesuré et échantillonné peut être plus ou moins long suivant le type d'instrument utilisé. Ainsi, lorsque nous désirons effectuer une mesure de la dérivée du signal, ce qui requiert l'emploi de la détection synchrone, la durée d'un spectre peut atteindre 4 secondes. Ceci demande une électronique capable de stabiliser, en boucle ouverte, le piézo Z pendant 8-10 secondes maximum, à une distance pointe-surface constante (environ 9 secondes en ce qui concerne le système Scala).

Enfin, une grande attention doit être portée aux problèmes de décalages en tension des amplificateurs et des convertisseurs analogiques numériques par lesquels s'effectue la mesure du spectre. De même, il faut prendre garde aux signaux rayonnés qui peuvent perturber la mesure. Ceci est d'autant plus vrai si l'échantillon est un semi-conducteur qui ne possède pas d'états électroniques dans la bande interdite. En bord de bande, les variations du signal utile peuvent devenir bien plus faibles que le signal rayonné. Elles sont donc noyées dans ce signal et ne sont plus mesurables par la détection synchrone. Tel est le cas de certaines surfaces (110) de semi-conducteurs III-V.

III.2.2 MESURE D'UN I(Z)

Les mesures  $I(Z)$  furent les premières mesures spectroscopiques effectuées en STM [3.11]. Binnig et al désiraient à l'époque vérifier la dépendance exponentielle du courant en fonction de la séparation pointe-surface,  $s$ , et ainsi remonter au travail de sortie des électrodes de la jonction tunnel. En effet, à faible polarisation, le courant dépend de la distance pointe-surface  $s$  de manière exponentielle :

$$I \propto V \times \exp(-2\kappa s) \quad (3.9)$$

$$\text{avec : } \kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (3.10)$$

$\phi$  étant la hauteur de barrière effective locale. Au chapitre 1, dans la théorie de Tersoff et Hamann, cette hauteur de barrière effective locale correspond au travail de sortie de la surface métallique.

Reprenant l'équation (3.9), il est donc possible de déduire des mesures du courant en fonction de la distance  $s$  un facteur de croissance du courant. Celui-ci peut être assimilé à une hauteur de barrière locale apparente  $\phi_A$  :

$$\phi_A = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I}{ds} \right)^2 \quad (3.11)$$

Le terme "apparent" est employé parce que  $\phi_A$  ne correspond pas tout à fait à la hauteur de barrière  $\phi$ . Par exemple, lorsque  $s$  est faible, des électrons à  $k_{//}$  non nul ont une certaine probabilité de traverser la barrière. Dans ce cas,  $\phi_A$  est supérieur à  $\phi$ . D'autre part, quand la séparation pointe-surface est comprise entre 5 et 10 Å,  $\phi_A$  reste constant quelque soit la distance [3.12, 3.13]. Aussi,  $\phi_A$  ne semble pas tenir compte du potentiel image au premier ordre. En effet, pour une barrière rectangulaire de hauteur  $\phi_0$ , le potentiel image modifie la hauteur de barrière de la manière suivante [3.14] :

$$\phi(s) = \phi_0 - \frac{9,97}{d} \quad (3.12)$$

$d$  et  $\phi$  sont respectivement exprimés en Å et eV.  $d$  est la distance entre deux plans images, ( $d = s - 1,5 \text{ Å}$  [3.15]).

L'équation (3.11) devient alors [3.16]:

$$\frac{d \ln I}{ds} = -\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \phi_0^{1/2} \left[ 1 + \frac{9,97^2}{8\phi_0^2 d^2} + o\left(\frac{1}{d^3}\right) \right] \quad (3.13)$$

Le terme du premier ordre  $1/d$  n'apparaît pas dans cette équation. Ainsi, au premier ordre,  $\frac{d \ln I}{ds}$  est constant en fonction de  $s$  et  $\phi_A = \phi_0$ .

$\phi_A$  est déterminé en ouvrant la boucle d'asservissement et en maintenant la polarisation de la jonction constante. Durant la mesure du spectre, la distance pointe-surface varie. Le courant tunnel est mesuré en fonction de la distance, comme le montre la figure 3.2 :

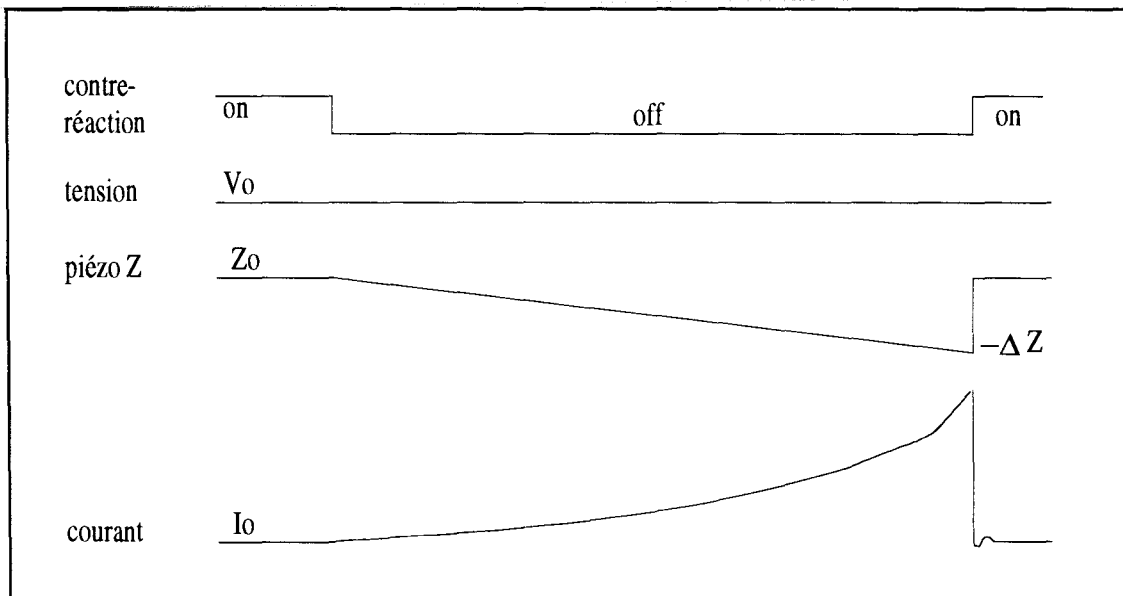


Figure 3.2 : Schéma des variations des signaux pour la mesure d'un spectre  $I(Z)$ .



En première approximation, pour des variations de la distance pointe-surface inférieures à 4 ou 5 Å, le courant croît de façon exponentielle. Nous ajustons alors la courbe du courant à une fonction exponentielle et obtenons ainsi  $\kappa$  puis  $\phi_A$ . Nous préférons cette méthode pour trouver  $\phi_A$ , plutôt que l'utilisation de la dérivée de la courbe du courant donnée par la formule (3.11). En effet, certaines courbes  $I(Z)$  comportent une part de bruit trop importante pour que leur dérivation permette une lecture correcte de  $\phi_A$ . Cependant cette approche se révèle fautive, lorsque la pointe se rapproche à moins de 4 Å de la surface, car le courant croît moins rapidement avec la distance [3.12, 3.13], si aucune précaution n'est prise quant à la variation possible de la tension aux bornes de la jonction tunnel [3.17]. Une autre méthode pour mesurer  $\kappa$  doit donc être mise en oeuvre pour de tels rapprochements.

En se plaçant à nouveau à faibles polarisations, nous reprenons l'expression (3.9) du courant et la dérivons. En divisant ce résultat par le courant, nous avons :

$$\frac{dI / ds}{I} = \frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\phi_A} \quad (3.14)$$

Par conséquent, en appliquant une modulation sur le piézo Z et en mesurant simultanément le courant et les variations induites sur le courant, par la modulation, à l'aide d'une détection synchrone, nous obtenons  $\phi_A$  [3.18]. Généralement, l'amplitude de la modulation se situe autour de 0,1 Å.

Il est à noter que si  $\phi_A$  est proche de 4,5 eV, le courant varie très rapidement en fonction de la distance. Pour des rapprochements pointe-surface supérieurs à seulement quelques angströms, le courant tunnel peut dépasser 50 nA ou 5 nA, selon le gain d'amplification du courant. A partir de ces valeurs, l'électronique qui sert à amplifier le courant tunnel sature. Aussi, à moins d'avoir une hauteur de barrière très faible ou de diminuer la résistance du préamplificateur, les variations de  $\phi_A$  ne sont pas étudiées quand la pointe et la surface sont séparées de moins de 3 à 4 Å.

III.2.3 MESURE D'UN  $Z(V)$ 

Lors d'une mesure  $I(Z)$ , si la pointe est trop rapprochée de la surface, elle peut se trouver en forte interaction ou même entrer en contact avec cette dernière. Il en résulte une modification de la pointe. Pour éviter ce changement de l'apex, il est intéressant d'effectuer des mesures  $Z(V)$ . Celles-ci sont accomplies avec la boucle d'asservissement fermée. Le courant est donc maintenu constant, pendant que la tension augmente linéairement. Ceci conduit à un éloignement de la pointe par rapport à la surface (figure 3.3). Le régime où l'interaction est forte entre les deux électrodes est ainsi évité.

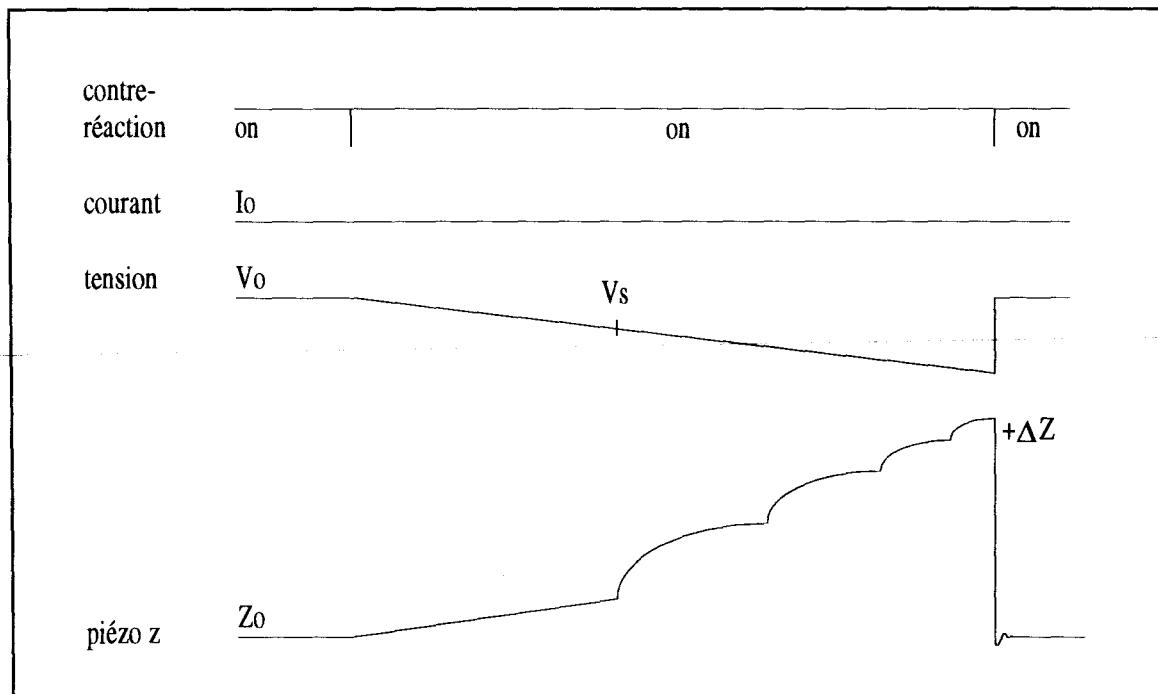


Figure 3.3 : Schéma des variations des signaux pour la mesure d'un spectre  $Z(V)$ .

Cette variation de la distance pointe-surface avec la tension présente des paliers à partir d'une tension seuil  $V_s$ . Plus la tension est élevée, moins ceux-ci sont clairement visibles [3.19, 3.20]. Par suite, pour mieux délimiter ces plateaux, nous pouvons utiliser une modulation superposée à la rampe en tension et mesurer les variations induites de la conductance  $dI/dV$  à l'aide d'une détection synchrone. La courbe  $dI/dV$  en fonction de  $V$  montre une série de pics

dont l'amplitude décroît quand la tension augmente. Ces pics sont situés aux tensions pour lesquelles la pointe s'éloigne plus fortement de la surface, c'est à dire aux extrémités des paliers. Ils correspondent à des résonances électroniques qui n'apparaissent que lorsque la polarisation de la jonction dépasse la hauteur de barrière. Elles sont localisées dans la région située entre la pointe et la surface où l'énergie cinétique des électrons devient positive (figure 3.4). Dans cette zone, la probabilité de transmission s'écrit, pour une jonction plane unidimensionnelle, en supposant une barrière rectangulaire :

$$T = \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa}{q} - \frac{q}{\kappa}\right)^2 \sin^2(kd)\right)^{-1} \quad (3.15)$$

$$\text{avec : } \forall x \in [0, d], \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(U_B - E_{FS})}}{\hbar}$$

$$\forall x < 0, \quad q = \frac{\sqrt{2m(E_{FS} - U_0)}}{\hbar}$$

$$\forall x \in [d, w], \quad k = \frac{\sqrt{2m(E_{FS} - U_B)}}{\hbar}$$

$w$  est l'épaisseur totale de la barrière,  $d$  est l'épaisseur de la barrière située au-dessus du niveau de Fermi de la surface.

L'équation (3.15) montre que pour certaines épaisseurs,  $d$ , égales à un nombre entier de fois  $\lambda/2$ ,  $T$  vaut 1, ce qui explique les résonances observées.

La position et l'amplitude des résonances électroniques sont liées à la structure de la barrière de potentiel. Par conséquent, la superposition des mesures  $Z(V)$  et  $dI(V)/dV$  avec des résultats théoriques du calcul du courant tunnel à travers une jonction métal/vide/semi-conducteur peut conduire à la connaissance de la hauteur de barrière. Il faut tout de même prendre garde à introduire dans les calculs la contribution du potentiel image qui modifie sensiblement la position des résonances [3.19].



III.2.4 MESURE D'UN I(V)

Comme nous l'avons vu de manière théorique, la mesure du courant en fonction de la tension permet de déterminer les variations de la densité électronique de la surface. Ceci est réalisé en boucle ouverte, en faisant varier la tension de l'échantillon. Généralement, la distance pointe-surface est maintenue constante. Le diagramme de la figure 3.5 présente les variations des différents signaux avant, pendant et après la mesure d'un I(V).

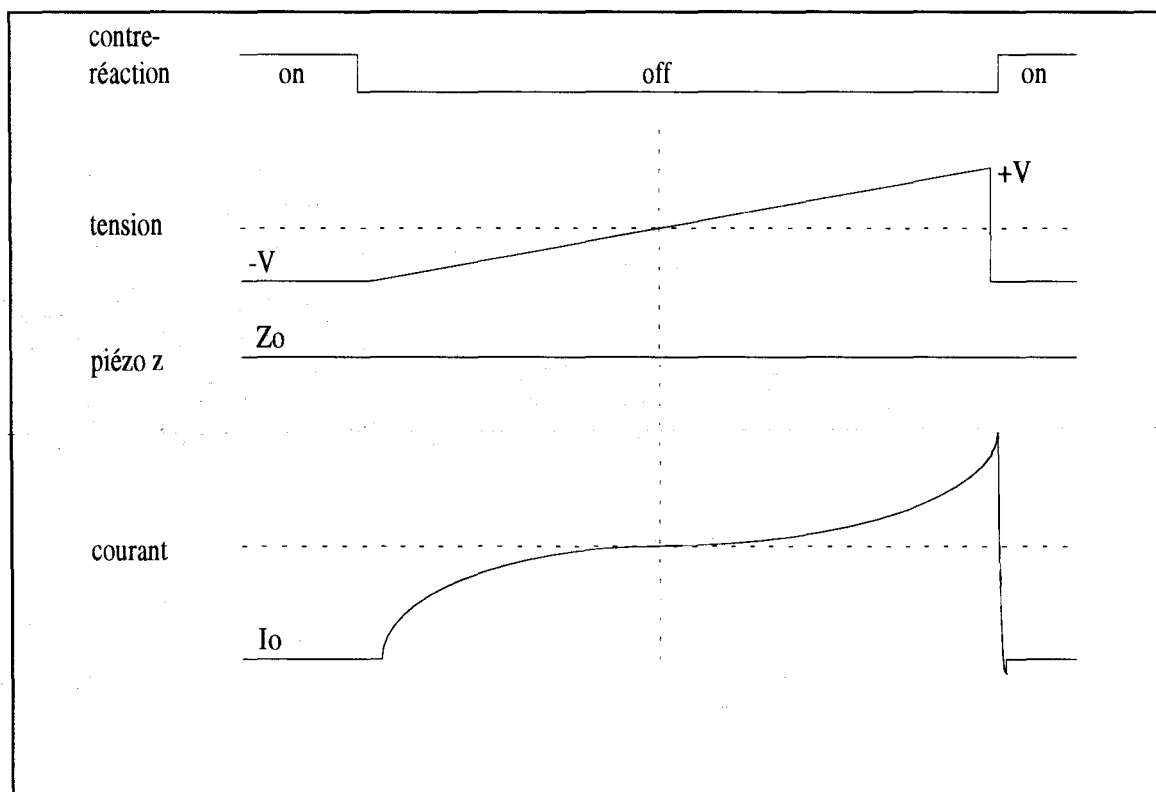


Figure 3.5 : Schéma des variations des signaux pour la mesure d'un spectre I(V).

La densité électronique de la surface s'obtient en dérivant le courant. D'après l'étude théorique brève en début de chapitre, dans le cas des semi-conducteurs, la probabilité de transmission intervient dans l'expression de la dérivée du courant. Pour supprimer son importance, il est préférable de calculer le rapport  $(dI/dV)/(I/V)$ .

Pour déterminer  $dI/dV$ , une simple dérivation de la courbe  $I(V)$  peut suffire [3.3]. Cependant, il est fréquent d'avoir une certaine part de bruit dans le spectre. La dérivée d'un tel spectre s'en trouve donc dégradée. La dérivée logarithmique est elle aussi fortement altérée et finalement, seule une forte variation de la densité électronique de la surface peut être détectée. Par conséquent, pour améliorer le rapport signal sur bruit de la dérivée, nous additionnons à la rampe en tension une modulation. La dérivée  $dI/dV$  est mesurée par l'intermédiaire d'une détection synchrone. La modulation a généralement une amplitude comprise entre 25 et 50 mV (la fréquence est fixée autour de 2 kHz).

La mesure de la dérivée  $dI/dV$  permet d'avoir un rapport signal sur bruit semblable à celui de la mesure du courant. Par suite, le rapport de la conductance sur le courant possède un rapport signal sur bruit meilleur que celui pour lequel la conductance est obtenue par dérivation numérique du courant.

Cette normalisation  $d\ln(I)/d\ln(V)$  fonctionne bien pour des surfaces semi-conductrices à bande interdite petite, par exemple pour les surfaces de silicium (111) et (100) [3.21, 3.22]. Toutefois, pour des surfaces semi-conductrices ne possédant pas d'états dans la bande interdite (surface GaAs (110), par exemple), la dérivée logarithmique diverge en bord de bande [3.23]. En effet, à ces énergies, le courant tend plus rapidement vers zéro que la conductance. Les deux pics visibles en bords de bande dans le calcul de la dérivée logarithmique n'ont donc aucune relation avec la densité électronique de la surface. Pour les supprimer, il est nécessaire de modifier le courant en convoluant la fonction  $I(V)$  avec une fonction appropriée. Une telle fonction doit faire tendre la fonction  $I(V)$  beaucoup plus lentement vers zéro en bord de bande ("broadening"). La convolution peut être réalisée de différentes manières : addition d'une petite valeur constante sur tout ou partie du spectre  $I(V)$ , convolution par une fonction gaussienne, ou convolution par une fonction exponentielle [3.23, 3.24]. C'est cette dernière méthode qui est choisie :

$$\frac{I}{V} = \int_{-\infty}^{+\infty} (I(V')/V') \exp\left(-\frac{|V'-V|}{\Delta V}\right) dV' \quad (3.16)$$

L'intégrale s'étend de  $-\infty$  à  $+\infty$ . Or, les valeurs inférieures et supérieures de la rampe en tension dépassent rarement  $|3|$  volts. En pratique, nous étendons les bornes d'intégration à quelques volts. Entre ces deux bornes et les valeurs des deux extrémités de la rampe, le courant n'est pas connu. Par suite, nous le supposons égal à la valeur qu'il a pour les dernières valeurs de la rampe en tension. Cette approximation est valable à chaque extrémité de la rampe. D'autre part, l'intégrale comprend le paramètre  $\Delta V$ , qui sert à élargir plus ou moins  $I/V$ . Ce paramètre est normalement choisi égal à la largeur de la bande interdite [3.23]. Enfin, il est à noter qu'en dehors de la bande interdite, cette convolution ne modifie pas l'effet de la probabilité de transmission  $T$  sur le courant. Celui-ci varie toujours de manière exponentielle avec la distance. Par conséquent, la normalisation de  $dI/dV$  par  $I/V$ , pour atténuer le rôle de  $T$ , reste toujours valable. Les énergies auxquelles le rapport  $d\ln(I)/d\ln(V)$  présente des pics relatifs aux variations des densités d'états restent inchangées, seule l'amplitude de ces pics change.

Malgré le calcul de  $d\ln(I)/d\ln(V)$  et l'amélioration du rapport signal sur bruit en utilisant une détection synchrone, il arrive fréquemment que la mesure d'un spectre  $I(V)$  à  $Z$ -constant ne permette pas de déceler suffisamment de courant en bord de bande. Ceci est notamment vrai pour les semi-conducteurs à bande interdite sans état de surface. Un moyen facile à mettre en oeuvre pour détecter les densités d'états en bord de bande consiste à rapprocher la pointe de la surface en boucle d'asservissement fermée. Ceci s'effectue en augmentant le courant de contre réaction ou bien en diminuant la tension de polarisation. Comme la pointe est plus proche de la surface à l'ouverture de la boucle, le courant est plus important en tout point de la rampe en tension, pendant la mesure  $I(V)$ .

$\kappa$  étant le facteur de décroissance de la fonction d'onde de la surface dans la barrière, il est considéré constant quelque soit la distance pointe-surface et la polarisation de la jonction. Soit  $I_0(V)$  le spectre mesuré pour une distance absolue pointe échantillon  $Z_0$ . La modification des paramètres de contre-réaction pour le spectre suivant,  $I_1(V)$ , peut entraîner un rapprochement de la pointe vers la surface de  $-\Delta Z$ . Le spectre  $I_1(V)$  se déduit alors du spectre  $I_0(V)$  par la relation :

$$I_1 = I_0 \times \exp(2\kappa\Delta Z) \quad (3.17)$$

En bord de bande,  $I_0$  n'est plus significatif alors que le spectre  $I_1$  l'est toujours et d'autant plus que la pointe a été positionnée proche de la surface. Relevant plusieurs spectres  $I_i$  pour différentes épaisseurs de la jonction, chaque spectre  $I_i$  est normalisé par  $\exp(2\kappa\Delta Z)$ . En superposant les spectres  $I_i$  normalisés, un unique spectre est finalement obtenu. Ce spectre possède une gamme étendue de valeurs du courant (plus de 5 décades). Avec une telle méthode, il est ainsi possible de définir les densités d'états en bord de bande [3.25].

Cependant, cette procédure présente quelques inconvénients. Premièrement, il est difficile de rapprocher fortement la pointe de la surface en modifiant les paramètres d'asservissement. En effet, la polarisation de contre-réaction ne peut pas être réduite en dessous des valeurs correspondant aux bords de bande au risque de détruire la pointe, qui ne détecterait plus de courant. De même, un courant de contre-réaction trop important peut modifier la surface et ainsi donner des spectres très différents de ceux observés avant la détérioration de cette dernière. Cette méthode exige aussi un temps d'acquisition élevé, pendant lequel la pointe ne doit pas dériver. Enfin, pendant tout ce temps, il ne faut pas que la pointe et la surface soient modifiées malgré les brusques variations de tensions entre les rampes et les fermetures de la boucle.

Par conséquent, il est préférable de développer une technique qui offre la possibilité de mesurer un unique  $I(V)$  et sa dérivée avec une large gamme de valeurs (plus de 5 décades). Pour des rapprochements pointe-surface,  $s$ , inférieures à quelques angströms, le courant varie de manière exponentielle avec  $s$  en raison de la probabilité de transmission. Si nous parvenons à utiliser cette dépendance, en modifiant la distance pointe-surface *pendant* le spectre, alors nous pouvons espérer accroître la gamme des valeurs significatives du courant et de sa dérivée. D'après l'équation (3.5),  $T$  est maximum pour :

$$T(V) = \exp\left[-2s\left(\frac{2m}{\hbar^2}\left(\phi - \frac{|V|}{2}\right)\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (3.18)$$

$T$  dépend de la polarisation de la jonction. Comme cette polarisation varie pendant le  $I(V)$ , il est possible de choisir un contour  $Z(V)$  de telle manière à ce que ce contour rende  $T$  constant tout au long du spectre. La variable  $Z$  est introduite car c'est le système de commande qui



modifie la distance  $s$  en fonction de la tension. Pour obtenir  $T$  constant durant le spectre, le contour  $Z(V)$  doit avoir pour expression :

$$Z(V) \times \left(1 - \frac{|V|}{2\phi}\right)^{\frac{1}{2}} = s_0 \quad (3.19)$$

$s_0$  est une constante égale à la distance pointe échantillon à zéro volt. Pour des polarisations inférieures à  $\phi$ , le contour  $Z(V)$  devient :

$$Z(V) = s_0 \left(1 + \frac{|V|}{4\phi}\right) \quad (3.20)$$

$Z(V)$  varie donc linéairement avec la tension. D'une manière générale, la pente a pour valeur  $s_0/4\phi = 0,6 \text{ \AA/V}$ , si  $s_0 = 10 \text{ \AA}$  et  $\phi = 4 \text{ eV}$  [3.26]. Cependant, nous trouvons bien souvent des hauteurs de barrière plus faibles, ce qui nous oblige à employer des rampes en tension sur le piézo  $Z$  plus raides. Suivant la surface étudiée, il arrive que le piézo  $Z$  s'étende au maximum de  $8 \text{ \AA}$  vers la surface au cours d'une mesure. Le schéma 3.6 montre les variations des signaux en ajoutant une rampe sur le piézo  $Z$  pendant la mesure du spectre. Le courant  $I$  ne varie plus de manière exponentielle avec la tension.

Une autre façon d'obtenir une gamme de courant étendue consiste à laisser l'asservissement au début du spectre, jusqu'à ce que le piézo se soit rapproché d'une certaine distance de la surface. Le courant reste donc constant à la valeur  $I_0$ . La boucle de contre-réaction est alors ouverte. Quand la tension change de signe et le courant atteint à nouveau la valeur  $|I_0|$ , la boucle est refermée jusqu'à la fin du spectre [3.27]. Ne disposant pas de la possibilité d'ouvrir et fermer la boucle d'asservissement à tout instant au cours d'un spectre, cette méthode n'est pas utilisée.

Quelque soit la manière choisie pour accroître le courant et sa dérivée au cours d'un spectre, le calcul de  $I/V$  et du rapport  $d\ln(I)/d\ln(V)$  reste toujours valable. La détermination des densités d'états et des bords de bande en fonction de l'énergie est toujours correcte. Par contre l'intensité des variations du spectre ne contient pas d'information quantitative.

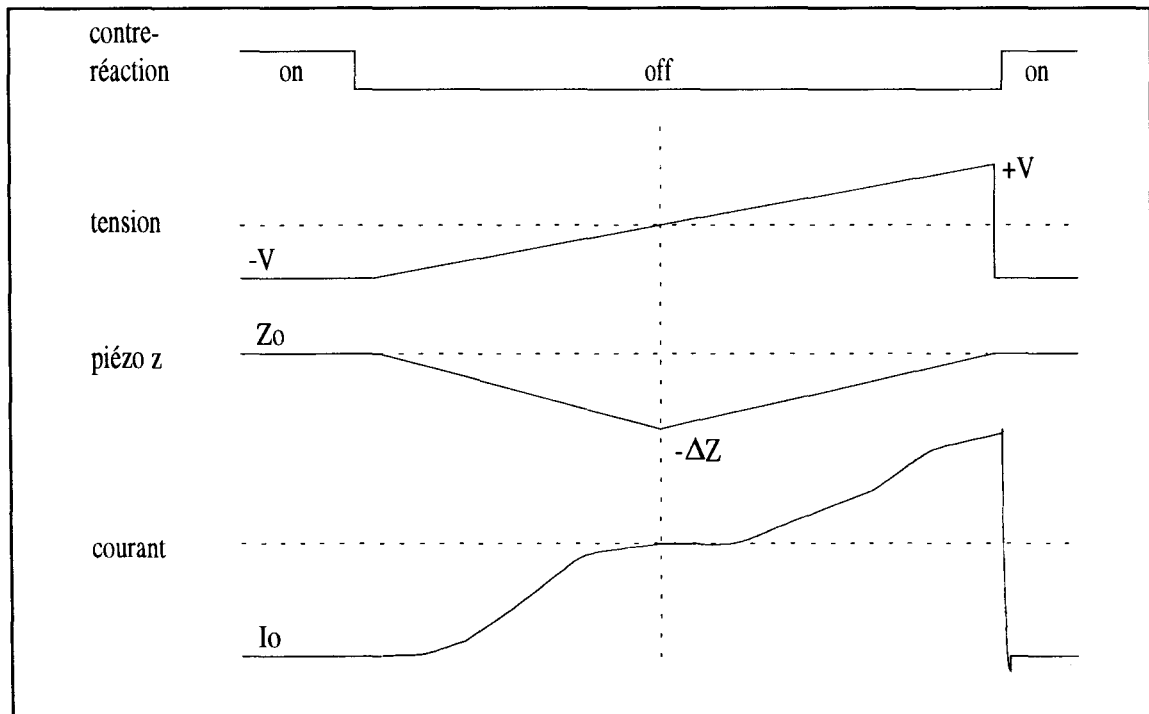


Figure 3.6 : Schéma des variations des signaux pour la mesure d'un spectre avec une rampe en tension sur le piézo z.

Il semble cependant intéressant de pouvoir comparer les mesures d'un spectre à Z-variable avec celles d'un spectre à Z-constant [3.27]. Par conséquent, il faut mettre en oeuvre une procédure de normalisation des mesures du courant, de la conductance et du calcul de la dérivée logarithmique à Z-variable. Cette normalisation repose sur la dépendance exponentielle du courant en fonction de la séparation pointe-surface. Soient  $I_s$  le courant normalisé à Z-constant et  $I_m$  le courant mesuré à Z-variable. Procédant identiquement pour la conductance, le courant et la conductance à Z-constant sont respectivement liés au courant et à la conductance à Z-variable de la manière suivante :

$$I_s(V) = I_m(V) \times \exp(2\kappa\Delta Z) \quad (3.21)$$

$$(dI(V)/dV)_s = (dI(V)/dV)_m \times \exp(2\kappa\Delta Z) \quad (3.22)$$

Pour calculer  $\underline{I_s/V}$ , se pose à présent le problème de la variation exponentielle du courant en fonction de la tension, qui donne trop d'importance aux valeurs du courant pour les polarisations les plus élevées. Il faut donc introduire un facteur qui harmonise le poids de chaque valeur du courant dans l'intégration (3.16). Après le calcul de l'intégrale, la procédure inverse doit être appliquée.  $\underline{I_s/V}$  se calcule ainsi [3.28] :

$$\underline{I_s / V} = \exp(2\kappa p|V|) \int_{-\infty}^{+\infty} (I_s(V') / V') \times \exp\left(\frac{-|V' - V|}{\Delta V}\right) \times \exp(-2\kappa p|V'|) dV' \quad (3.23)$$

Le facteur  $\exp(2\kappa p|V|)$  contient le paramètre  $p$  qui correspond en fait à la pente de la rampe en  $Z$ . Le calcul de la dérivée logarithmique devient  $(dI/dV)_s / (\underline{I_s/V})$ . En divisant l'équation (3.22) par l'équation (3.21), les rapports  $\ln(I)/\ln(V)$  à  $Z$ -constant et à  $Z$ -variable sont égaux. Par conséquent le calcul des densités d'états peut s'effectuer à l'aide des deux méthodes. R.M. Feenstra affirme cependant que le rapport signal sur bruit de  $(dI/dV)_s / (\underline{I_s/V})$  à  $Z$ -constant est généralement meilleur que le rapport signal sur bruit de  $(dI/dV)_m / (\underline{I_m/V})$  calculé directement à partir des signaux mesurés [3.28]. Mais la dérivée logarithmique à  $Z$ -constant suppose le facteur  $\kappa$  constant quelque soit  $Z$  et  $V$ . Cela est-il toujours vérifié ? Le paragraphe suivant s'attache en partie à discuter cette hypothèse.

### III.3. SPECTROSCOPIE STM D'UNE SURFACE GaAs (110) DOPEE N

#### III.3.1 INTRODUCTION

Pour mieux comprendre les outils et calculs utilisés en spectroscopie, décrits au paragraphe précédent, nous présentons les résultats spectroscopiques obtenus sur une surface GaAs(110) dopée n.

##### a) Conditions expérimentales

Les échantillons analysés sont dopés n en volume avec une concentration égale à  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ils sont clivés in situ pour exposer une face (110). Les mesures sont effectuées dans un vide inférieur à  $5 \times 10^{-11}$  torr. Pendant toute la durée de l'expérience, les spectres sont relevés sur une surface propre et généralement à des endroits ne présentant pas de défauts ou d'impuretés.

Quant aux pointes, elles sont principalement fabriquées avec la méthode décrite chapitre 2. Certaines fois, des pointes préparées autrement sont aussi utilisées. Comme l'a souligné l'introduction, plus le rayon de courbure de la pointe est grand, meilleure est la résolution en spectroscopie. Par suite, certaines pointes sont seulement chauffées fortement pour améliorer leur propreté et accroître leur rayon de courbure. D'autres sont laissées en émission de champ à des courants supérieurs à  $10 \mu\text{A}$ . A un moment donné, elles sont brusquement surchauffées, en augmentant la tension d'émission. L'apex fond et peut exposer, en microscopie à émission de champ, une symétrie A2, caractéristique d'une pointe cristallisée et propre.

Enfin, une attention particulière doit être portée sur le problème du bruit : le bruit électronique et les décalages en tension des composants électroniques sont réduits au maximum. Le bruit observé en STM résulte alors de l'état de la jonction tunnel. Une analyse spectrale du bruit montre que celui-ci varie en  $1/f$  avec la fréquence [3.29, 3.30]. Une telle analyse peut renseigner sur la stabilité de l'interaction pointe-surface et, lorsque la surface est propre, sur l'état de l'apex.

b) Spectroscopie d'une surface GaAs(110) dopée n : aspect théorique

La surface GaAs(110) ne présente pas d'états de surface dans la bande interdite du volume. Elle est naturellement passivée. La figure 3.7 montre un diagramme en énergie d'une jonction semi-conducteur/vide/métal. Le semi-conducteur est dopé n.  $\chi$  représente l'affinité électronique du semi-conducteur,  $\Phi$  la courbure de bande à la surface du semi-conducteur et  $\phi_m$  le travail de sortie du métal. Dans le cas d'une surface GaAs,  $\chi$  vaut 4,07 eV. Pour une électrode métallique en tungstène,  $\phi_m$  est égal à 4,5 eV. Les bande de conduction et de valence sont respectivement notées BC et BV.

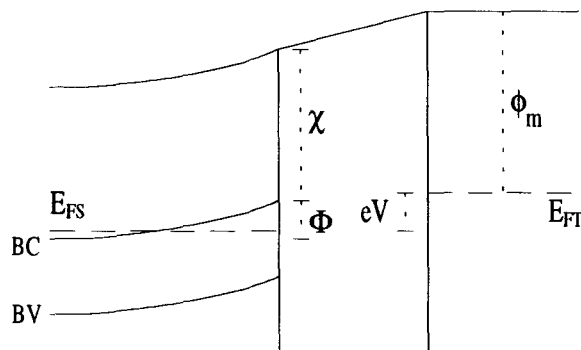


Figure 3.7 : Diagramme en énergie d'une jonction semi-conducteur/vide/métal à polarisation positive.

Pour un dopage de type n égal à  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , le semi-conducteur est dégénéré. Le niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction. Par suite, pour une polarisation positive de la surface, le courant doit croître rapidement avec la tension. Les électrons de la pointe remplissent les états vides du semi-conducteur (figure 3.8a). Pour une polarisation négative de la surface, les électrons quittent les états pleins du semi-conducteur et remplissent les états vides de la pointe. Ceci se fait en deux temps. Lorsque la polarisation est faible, seuls les électrons de la bande de conduction participent au courant (figure 3.8b). Puis, pour des polarisations négatives plus élevées, le niveau de Fermi de la pointe se trouve à peu près à des énergies égales ou inférieures à la bande de valence. Les électrons de la bande de valence contribuent alors, eux aussi, au courant tunnel (figure 3.8c).

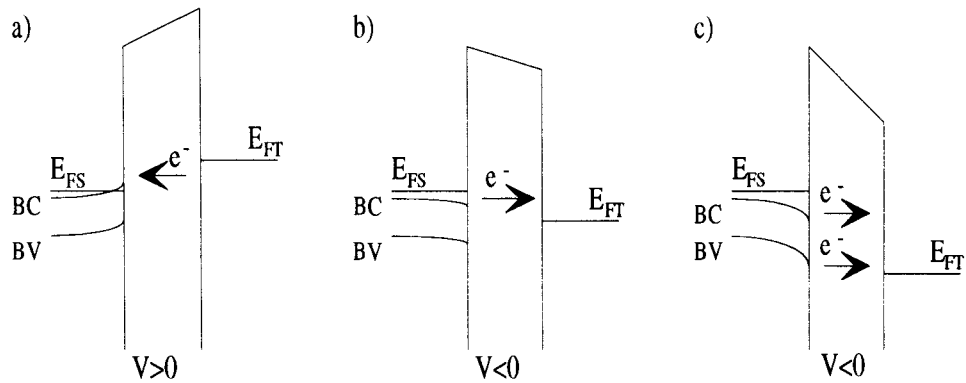


Figure 3.8 : Etats électroniques participant au courant tunnel suivant la polarisation.

Le diagramme 3.7 montre que la courbure de bande a une influence sur les variations du courant tunnel. Pour mieux comprendre son rôle sur le courant, nous avons simulé le courant tunnel d'une jonction semi-conducteur/vide/métal. La simulation est accomplie par un programme développé par le département du DHS à l'EMN. Ce programme calcule le profil du potentiel, la probabilité de transmission et le courant tunnel pour une jonction semi-conducteur/vide/métal uni-dimensionnelle [3.31]. Figure 3.9, le diagramme en énergie de la jonction est tracé pour une polarisation nulle. Le résultat est obtenu pour une concentration de type n égale à  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La courbure de bande s'établit à 0,16 eV. Par conséquent, à polarisation positive de l'échantillon, une zone d'une certaine longueur dans le semi-conducteur se trouve déplétée. Lorsque cette longueur n'est pas trop importante, les électrons de la pointe passent par effet tunnel à travers le vide et la zone déplétée du semi-conducteur. Il est à remarquer, que la spectroscopie STM peut sonder une région de l'échantillon située non plus à la surface mais dans le volume [3.25]. A polarisation négative (figure 3.10), la condition de bande plate s'obtient lorsque le niveau de Fermi de la pointe est positionné 0,55 eV sous le niveau de Fermi de la surface. Ce n'est donc que pour une polarisation négative de -0,55 V, que le courant tunnel commence à augmenter sensiblement en valeur absolue avec la tension.

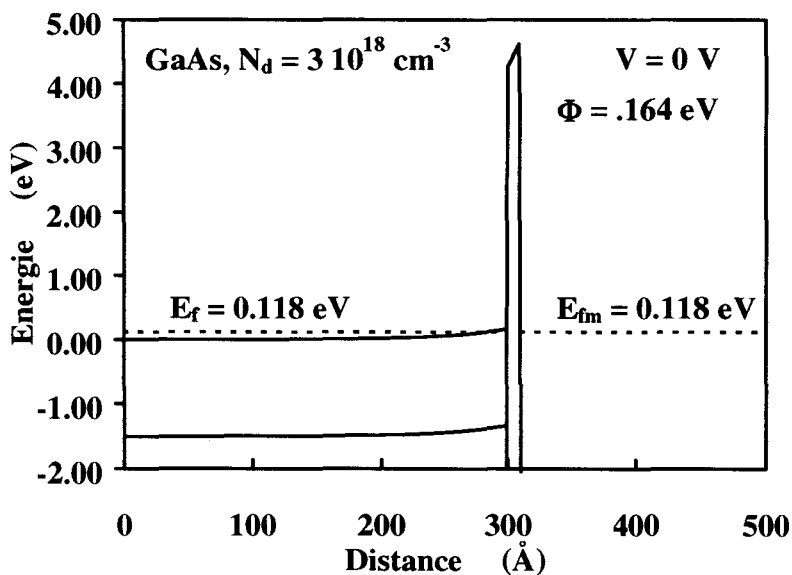


Figure 3.9 : Diagramme en énergie d'une jonction GaAs/vide/Tungstène à polarisation nulle.

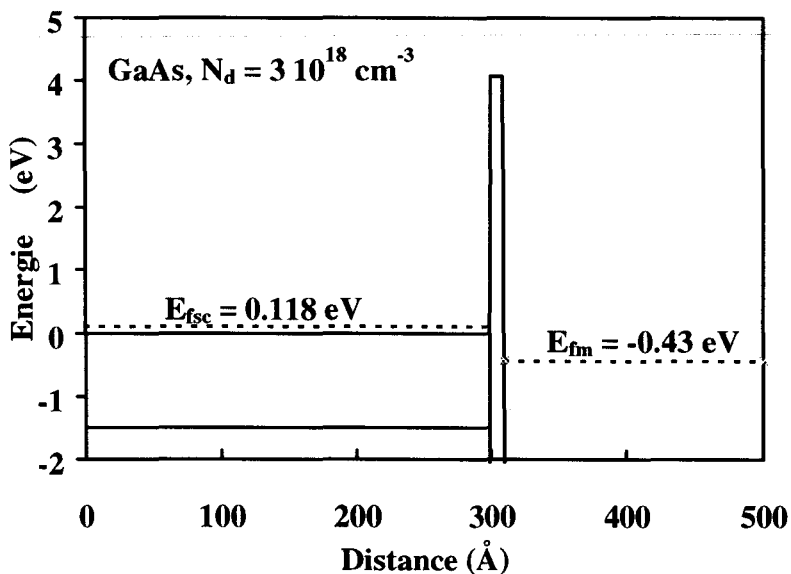


Figure 3.10 : Condition de bande plate pour la même jonction.

Enfin, bien que la surface (110) ne présente pas d'états de surface dans la bande interdite du volume, elle en possède tout de même à l'extérieur de cette bande interdite. Ainsi, des études théoriques et en photoémission inverse donnent plusieurs densités d'états distinctes dans la bande de conduction [3.32, 3.33, 3.34].

### c) Caractéristique I(V) de la surface GaAs(110) dopée n

Habituellement, sur une surface clivée GaAs (110) dopée n, la mesure d'un I(V) donne la caractéristique suivante (figure 3.11) :

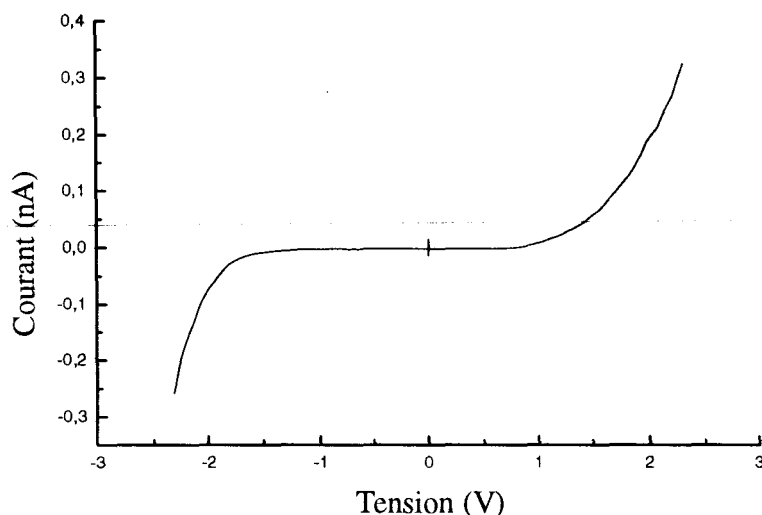


Figure 3.11 : Caractéristique I(V) d'une surface GaAs(110) dopée n.

(Conditions de contre-réaction :  $V = -2,3$  volts,  $I_0 = 260$  pA)

Le niveau de Fermi se trouve au zéro volt. Cette courbe met en évidence une dissymétrie dans la croissance du courant suivant le signe de la polarisation. Le courant commence à augmenter pour des tensions plus faibles à polarisation positive qu'à polarisation négative. L'échantillon est donc bien de type n. Cependant une telle courbe n'apporte aucun renseignement sur la densité d'état des donneurs, la courbure de bande et les densité d'états de surface.



Pour obtenir ces informations, le courant d'asservissement peut être augmenté, ce qui entraîne un rapprochement de la pointe par rapport à la surface. La figure 3.12 montre une caractéristique  $I(V)$  pour un courant de contre-réaction égal à 700 pA.

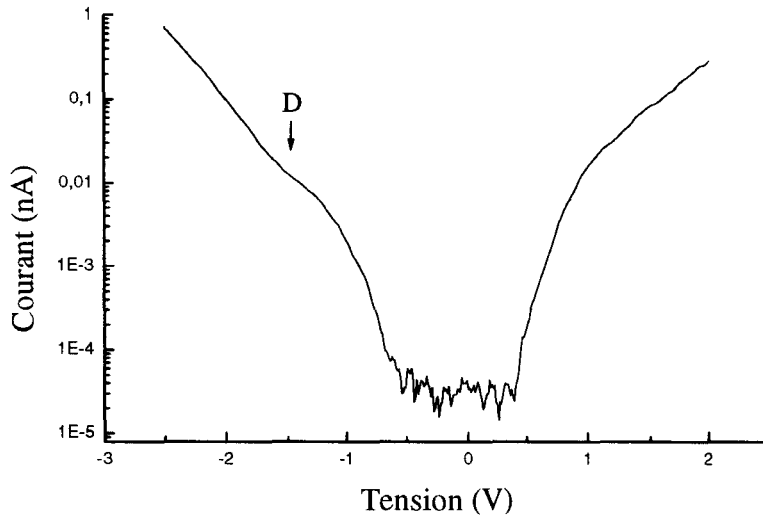


Figure 3.12 : Caractéristique  $I(V)$  d'une surface GaAs(110) dopée n pour un courant de contre-réaction important.

(Conditions de contre-réaction :  $V = -2,5$  volts,  $I_0 = 700$  pA)

Cette fois-ci, la courbe  $I(V)$  est tracée en utilisant une échelle logarithmique pour mieux distinguer les variations du courant en fonction de la tension. Entre -1 et -1,5 V, nous observons une bosse. Cette bosse D correspond à la contribution des électrons provenant des niveaux donneurs situés dans la bande de conduction, comme cela est expliqué au paragraphe III.3.1.b Rapprocher la pointe de la surface en contre-réaction permet par conséquent une meilleure définition des densités électroniques de la surface. Mais un fort courant de contre-réaction peut endommager une des deux électrodes. En outre, les densités d'états électroniques de l'échantillon sont déterminées à l'aide du rapport  $d\ln(I)/d\ln(V)$ . La figure 3.13 montre la courbe  $d\ln(I)/d\ln(V)$ , calculée à partir du spectre  $I(V)$ , figure 3.12. Bien que la densité d'états des donneurs soit observable, la dérivée ainsi calculée apparaît très bruitée.

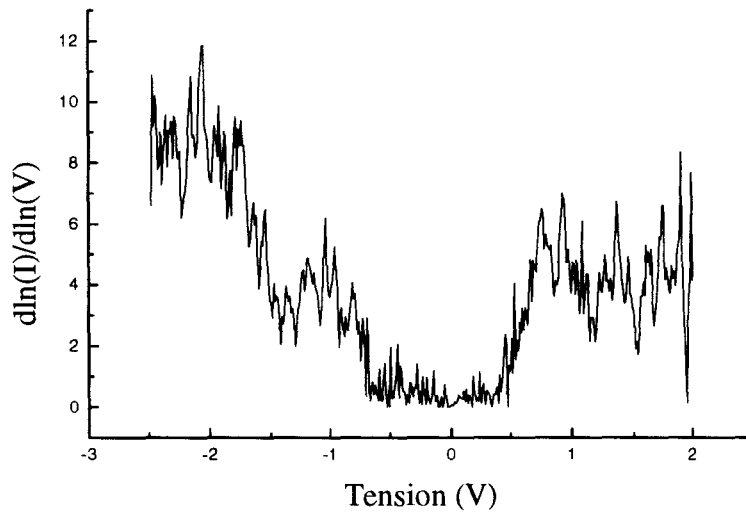


Figure 3.13 : Calcul numérique de  $d\ln(I)/d\ln(V)$  à partir du  $I(V)$  de la figure 3.12.

Pour améliorer les mesures en spectroscopie, la courbe  $I(V)$  doit être mesurée simultanément avec la conductance, tout en utilisant une technique de mesure à Z-variable. Toutefois, l'emploi d'une telle technique suppose la connaissance à priori de la hauteur de barrière de la jonction.

### III.3.2 DENSITES ELECTRONIQUES DE LA SURFACE CLIVEE GaAs (110)

La hauteur de barrière apparente détermine l'importance de la variation du courant en fonction de la distance pour la mesure d'un spectre  $I(V)$ . Lorsque la barrière est trop faible, une gamme de courant sur plusieurs décades nécessite un grand rapprochement de la pointe vers la surface. Mais ceci se fait au détriment de la pointe qui risque de s'abîmer lorsqu'elle se trouve en interaction forte avec la surface. Par conséquent, pour éviter d'endommager la pointe, il est nécessaire d'avoir une hauteur de barrière suffisante avant d'effectuer des mesures  $I(V)$  à Z-variable. Dans le cas d'une surface GaAs (110) dopée n avec une concentration égale à  $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , pour des déplacements en Z inférieurs ou égaux à 6 Å pendant le  $I(V)$ , une hauteur de barrière supérieure à 2 eV est requise. Elle permet ainsi une variation du courant

sur 5 ou 6 décades. La figure 3.14 montre une courbe  $I(Z)$  mesurée au même endroit que les courbes  $I(V)$  présentées dans la suite de ce paragraphe. Après ajustement à une courbe exponentielle, nous en déduisons une hauteur de barrière apparente égale à 2,3 eV ( $\kappa = 0,77 \text{ \AA}^{-1}$ ).

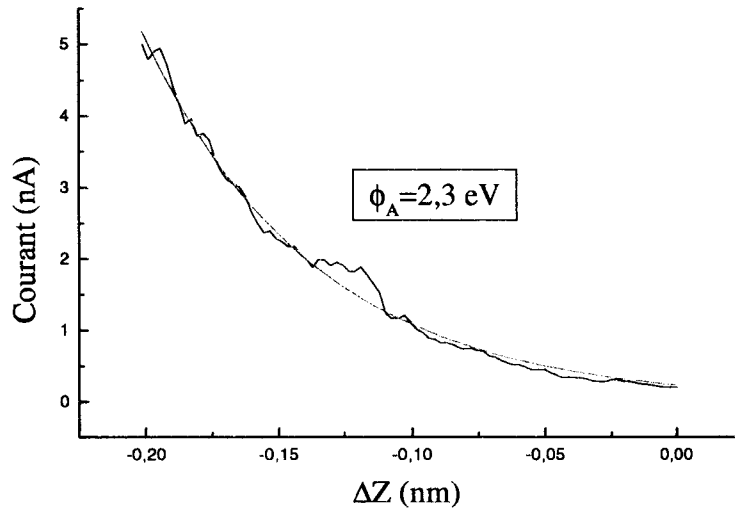


Figure 3.14 : Mesure d'un  $I(Z)$  sur une surface GaAs (110) dopée n.  
(Conditions de contre-réaction :  $V = +2,3$  volts,  $I_0 = 200$  pA)

$\kappa$  étant suffisamment élevé, la mesure du courant et de la conductance avec une rampe en  $Z$  peut être effectuée. Les figures 3.15, 3.16 et 3.17 montrent respectivement le déplacement de la pointe vers la surface pendant le relevé des spectres, le spectre  $I(V)$  et le spectre de la conductance  $\sigma(V)$ . Les conditions de contre-réaction sont :  $V = +2,3$  volts,  $I_0 = 200$  pA.

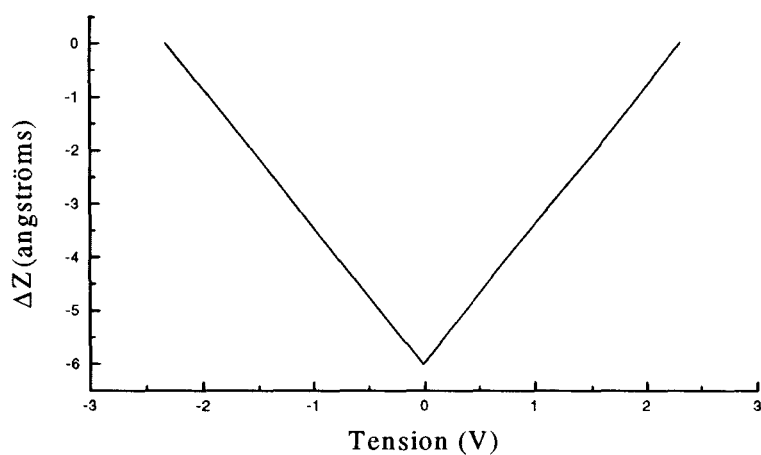


Figure 3.15 : Rampe en Z pendant la mesure des spectres.

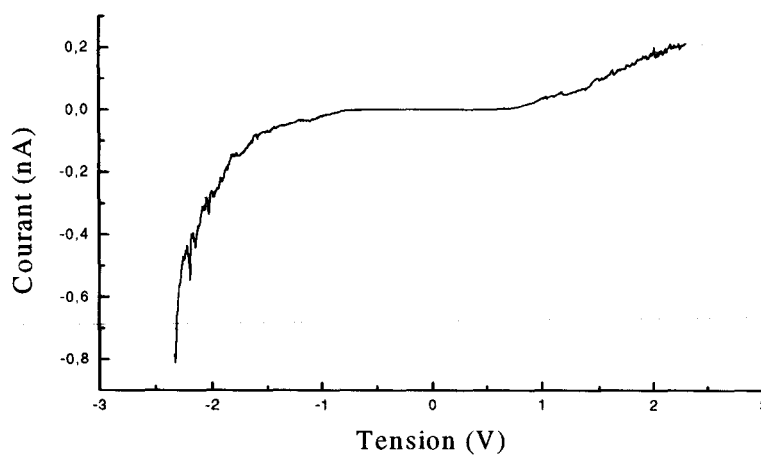
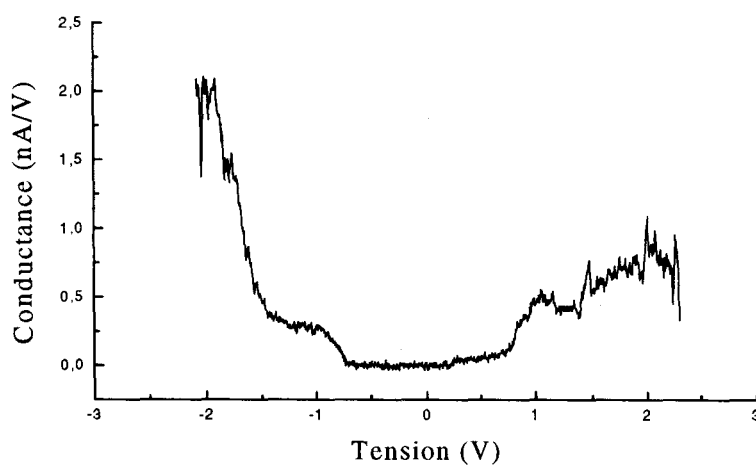


Figure 3.16 : Caractéristique I(V).

Figure 3.17 : Caractéristique  $\sigma(V)$ .

Pour se rendre compte de l'effet de la rampe en  $Z$ , il est intéressant de tracer en échelle logarithmique (figure 3.18) la courbe  $I(V)$  de la figure 3.16, normalisée à  $Z$ -constant avec  $\kappa=0,77 \text{ \AA}^{-1}$ , et une courbe  $I(V)$  identique à celle de la figure 3.11, qui correspond à une mesure sans déplacement en  $Z$ . La figure 3.18 montre que le rapport signal sur bruit est supérieur lorsque la pointe est rapprochée de la surface au cours du spectre. Dans ce cas, nous notons une variation du courant avec la tension d'environ 6 décades, alors qu'elle ne dépasse pas 2 à 3 décades pour un spectre à  $Z$ -constant.

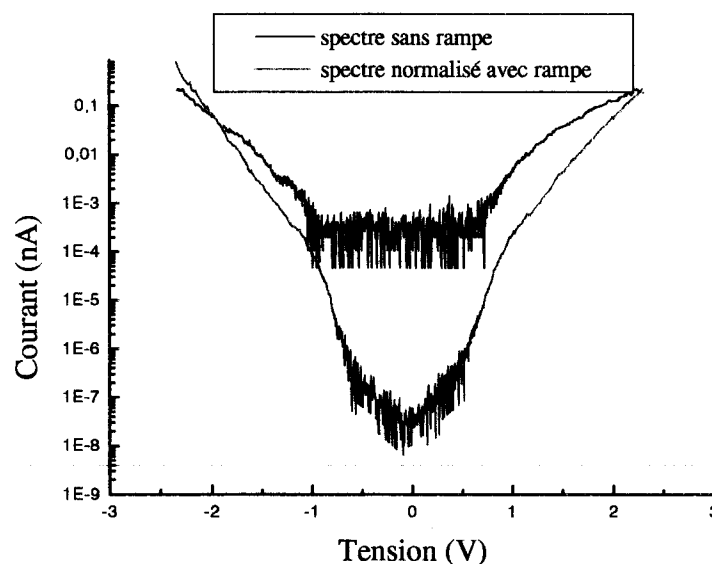


Figure 3.18 : Effet d'une rampe en tension sur les variations en amplitude du courant. Le courant normalisé  $I_s(V)$  est égal à  $I_m(V) \times \exp(2 \times 0,77 \times \Delta Z)$ .

L'examen des densités d'états de la surface requiert le calcul du rapport  $d \ln(I) / d \ln(V)$ . Cependant, celui-ci ne s'obtient qu'après élargissement du spectre  $I(V)$  sans quoi il diverge en bord de bande. La figure 3.19 présente la courbe  $I/V$  calculée à partir du spectre  $I(V)$  de la figure 3.16. Le paramètre d'élargissement  $\Delta V$  égal à 1,4 V. Pour pouvoir comparer l'effet du "broadening", cette figure contient aussi le spectre  $I(V)$ .

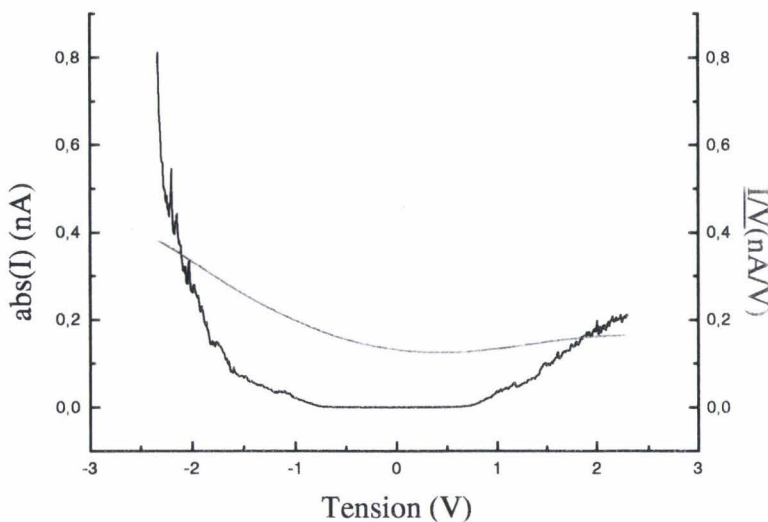


Figure 3.19 : Elargissement d'un I(V) par un filtre passe-bas de Fourier.

$I/V$  déterminé, le rapport  $(dI/dV)_m / (I/V)$  est calculé. Pour s'assurer du bon choix du paramètre  $\Delta V$ , ce rapport est tracé pour un  $\Delta V$  égal à 0,3 V (figure 3.20). La courbe est fortement bruitée à proximité des bords de bande. La bande interdite est difficile à délimiter. Au contraire, si le paramètre  $\Delta V$  est proche de la largeur de la bande interdite, le bruit dans la bande interdite est beaucoup plus faible et le spectre bien mieux défini en bord de bande (figure 3.21).

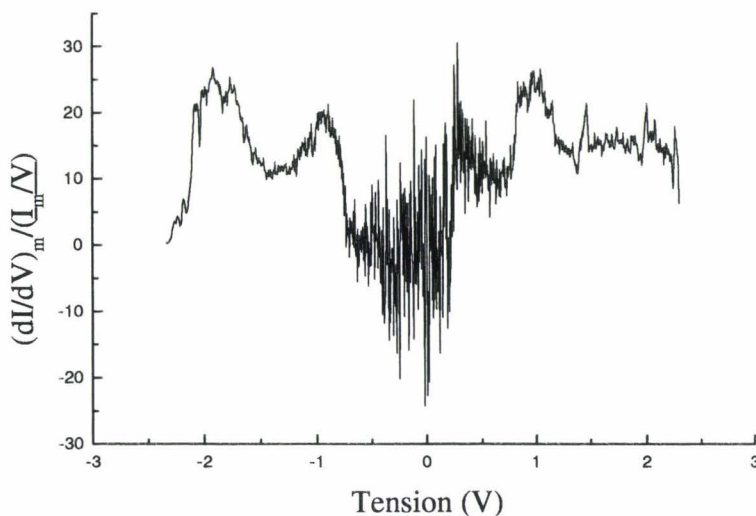


Figure 3.20 : Rapport  $d \ln(I)/d \ln(V)$  pour  $\Delta V = 0,3$  V.

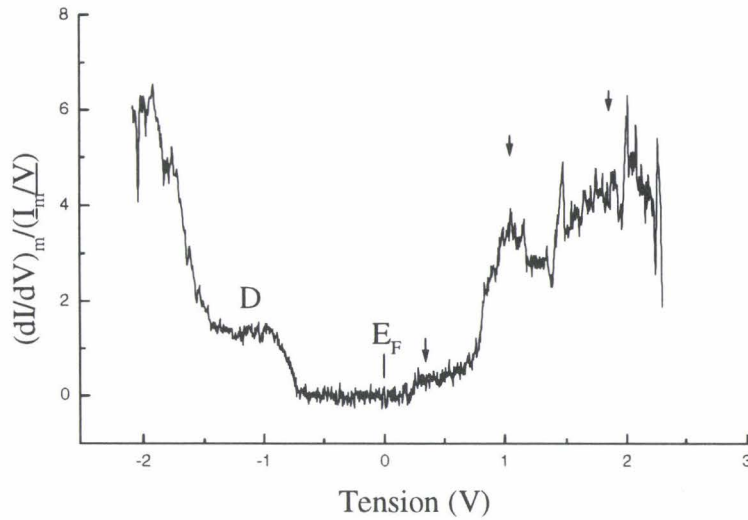


Figure 3.21 : Densités électroniques de la surface GaAs (110) en spectroscopie STM.

( $\Delta V = 1,4 \text{ V}$ )

Pour améliorer encore le rapport signal sur bruit, il est préférable de calculer  $d \ln(I) / d \ln(V)$  à  $Z$ -constant. Dans ce cas, le courant et la conductance sont normalisés par  $\exp(2\kappa\Delta Z)$ . Le facteur  $\kappa$  est déterminé en analysant la courbe  $I(Z)$  de la figure 3.14. Il est égal à  $0,77 \text{ \AA}^{-1}$ .  $\underline{I_s/V}$  est ensuite calculé à partir de la formule (3.23), en fixant  $\Delta V$  à  $1,4 \text{ V}$ .

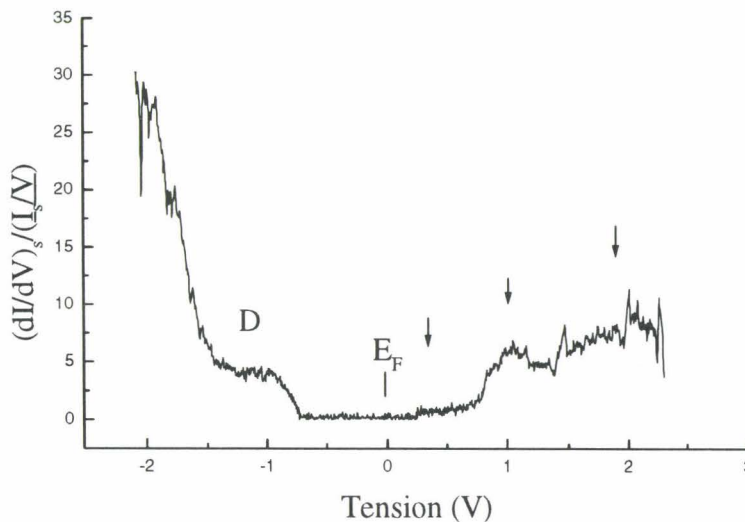


Figure 3.22 : Dérivée logarithmique à  $Z$ -constant.

La figure 3.22 présente la courbe  $d\ln(I)/d\ln(V)$  à  $Z$ -constant. La comparaison des figures 3.21 et 3.22 donne bien un meilleur rapport signal sur bruit, particulièrement en bord de bande, quand  $d\ln(I)/d\ln(V)$  est obtenu à  $Z$ -constant.

L'analyse, soit de la courbe 3.21, soit de la courbe 3.22, donne les résultats suivants :

Le niveau de Fermi correspond à une polarisation nulle de la jonction. En raison de la concentration du dopage, il est positionné juste au-dessus de la bande de conduction. La densité électronique induite par les états liés aux dopants se trouve dans la bande interdite. Elle apparaît lorsque le niveau de Fermi de la pointe est situé à peu près 0,7 eV sous le niveau de Fermi de la surface. Ceci confirme l'affirmation du paragraphe 3.1.2 : le courant tunnel et la conductance n'augmentent fortement qu'une fois la condition de bande plate atteinte. La simulation théorique prédit une valeur de 0,55 eV pour obtenir les bandes plates (cf. § III.3.1b). Cette valeur est donc légèrement inférieure à celle trouvée expérimentalement. Le rapprochement de la pointe pendant la mesure des spectres peut ne pas avoir été suffisant. Le niveau du signal provenant des extrémités des bords de bande est resté inférieur au bruit et n'a pas été détecté, ce qui explique l'écart observé entre la théorie et l'expérience.

Lorsque la polarisation de la jonction continue à abaisser le niveau de Fermi de la pointe, les états liés aux dopants participent seuls au courant tunnel jusqu'à ce que le niveau de Fermi de la pointe se situe au niveau de la bande de valence de la surface. Ceci arrive pour une polarisation de l'ordre de 1,45 V. Nous trouvons donc une largeur de bande interdite de 1,43 eV (1,45 - 0,164), en accord avec celle la bande interdite du GaAs.

Pour des polarisations positives de l'échantillon, la pointe sonde les densités d'états vides de la bande de conduction. Les premières densités d'états apparaissent pour une énergie de 0,3 eV au-dessus du niveau de Fermi de la surface. D'après les résultats des simulations du paragraphe III.3.1.b, la bande de conduction se trouve 0,16 eV sous ce niveau. Par conséquent, ces densités d'états sont situées 0,46 eV au-dessus de  $E_c$  (bas de la bande de conduction). Des analyses en photoémission inverse révèlent un pic de densité d'états à 0,6 eV au dessus de la bande de conduction, associés à des états de surface [3.33]. Nous attribuons donc ces états à la première sous-bande des états de surface dans la bande de conduction. Ces résultats sont en



accord avec les conclusions de R. Feenstra, qui trouve un pic 0,45 eV au-dessus du niveau de Fermi pour une concentration de type n égale à  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . De même, J. Bass et C. Matthai indiquent théoriquement l'existence d'un tel pic situé 0,6 eV au-dessus de  $E_c$ .

Pour des énergies de 1,2 eV et 2,0 eV au-dessus de  $E_c$ , nous notons un second et un troisième pic. La comparaison avec d'autres travaux expérimentaux montrent que ces pics ont à nouveau pour origine deux densités d'états de surface. La position de ces pics par rapport au bas de la bande de conduction est résumée dans le tableau 3.1. Ce tableau contient aussi les résultats d'autres études de la même surface avec des techniques identiques ou différentes.

EXPERIENCES	1 <sup>er</sup> pic	2 <sup>nd</sup> pic	3 <sup>ème</sup> pic
STM	0,46	1,2	2,0
STM [3.28]	0,6	1,15	1,72
Photoémission inverse [3.33]	0,6	1,4	2
Théorie [3.32]	0,6	0,98	1,55

Tableau 3.1 : Comparaison avec d'autres travaux des positions des densités d'état de surface dans la bande de conduction. Les densités d'états sont référencées par rapport à  $E_c$ .

Nos résultats sont donc en accord avec ceux d'autres expériences. D'autre part, en observant les courbes 3.21 et 3.22, l'amplitude des densités de la bande de conduction est semblable à celle du pic des densités induites par les dopants et inférieure à celle de la bande de valence. Ceci confirme la remarque établie au paragraphe 2.4 : l'intensité des variations du spectre ne

doit pas être regardée avec exactitude, seule la position énergétique de ces variations a un sens.

### III.3.3 MESURE DE $\tilde{\kappa}(Z,V)$ A PARTIR DE LA CONDUCTANCE

Le calcul de la dérivée logarithmique à Z-constant s'obtient en considérant un  $\kappa$  constant. Pourtant, il se peut que  $\phi_A$  varie au cours de la mesure. D'après la définition donnée par Tersoff et Hamann,  $\kappa$  est le facteur de décroissance de la fonction d'onde de la surface dans la barrière. Cette définition est valable à faible polarisation et pour deux électrodes sans interaction. Aussi, pour bien différencier le facteur  $\kappa$  défini par Tersoff et Hamann ( $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$ ) du facteur  $\kappa$  apparent, nous notons ce dernier  $\tilde{\kappa}(Z,V)$ .

Pour examiner les variations de  $\tilde{\kappa}(Z,V)$ , nous nous basons sur les travaux de R. Feenstra et al. [3.35]; le but recherché étant de déterminer la conductance à Z-constant sans utiliser la normalisation à  $\kappa$  constant.

Soit :

$$g = \frac{\left(\frac{dI}{dV}\right)}{I} \quad (3.24)$$

L'introduction de ce chapitre montre que le rapport  $(dI/dV)/(I/V)$  est à peu près indépendant de la probabilité de transmission (équation (3.8)). Ceci reste toujours vrai, si la division par  $1/V$  au dénominateur est omise. Par conséquent, la fonction  $g$  est, elle aussi, pratiquement indépendante de la probabilité de transmission, donc de la distance pointe-surface. En utilisant une mesure des spectres  $I$  et  $\sigma$  à Z-variable,  $g_m$  s'écrit :

$$g_m(Z(V), V) = \frac{\sigma_m(Z(V), V)}{I_m(Z(V), V)} \quad (3.25)$$

Soit  $Z'=Z(V')$ , où  $V'$  correspond à une polarisation quelconque du spectre. Si des spectres  $I$  et  $\sigma$  sont mesurés pour une distance pointe-surface constante égale à  $Z'$ , la relation suivante s'avère vraie, puisque  $g$  ne dépend pas de la distance pointe-surface :

$$g(Z', V) \approx g_m(Z(V), V) \quad (3.26)$$

En reprenant la définition de  $g$ , nous avons alors :

$$g(Z', V) = \frac{\sigma(Z', V)}{I(Z', V)} = \frac{d \ln(I(Z', V))}{dV} \quad (3.27)$$

Par suite, la conductance à  $Z$ -constant pour la valeur  $Z'$  est égale à :

$$\sigma(Z', V) = I_m(Z', V') g_m(Z(V), V) \exp\left(\int_{V'}^V g_m(Z(E), E) dE\right) \quad (3.28)$$

Ce résultat est valable quelque soit la valeur de  $V'$ . Cependant, pour obtenir une normalisation correcte, il faut prendre garde à choisir une valeur  $V'$  qui donne la même distance relative pointe-surface à polarisation négative et positive.

Nous en déduisons finalement  $\tilde{\kappa}(Z, V)$  :

$$\tilde{\kappa} = \frac{1}{2} \frac{d}{dZ} \ln\left(\frac{\sigma(Z', V)}{\sigma_m(Z(V), V)}\right) \quad (3.29)$$

Reprenant les spectres mesurés  $I(V)$  (figure 3.16) et  $\sigma(V)$  (figure 3.17),  $g_m(Z(V), V)$  est d'abord calculée. En raison de la divergence de  $g_m$  en bord de bande,  $g_m$  n'est pas déterminée dans l'intervalle d'énergie où les densités électroniques deviennent très faibles ou inexistantes. Nous choisissons pour valeur de  $Z'$  la distance pointe-surface fixée par la boucle de contre-réaction. Elle correspond donc à la distance pointe-surface pour la tension située à l'une des extrémités du spectre ( $\Delta Z=0 \text{ \AA}$ ).  $\sigma(Z', V)$  est ensuite obtenue. Elle est représentée figure 3.23.

Elle est bien définie sur deux intervalles discontinus. Sur cette même figure, la conductance  $\sigma_{0,77}$  normalisée à Z-constant avec un  $\kappa$  constant égal à  $0,77 \text{ \AA}^{-1}$  est aussi tracée.

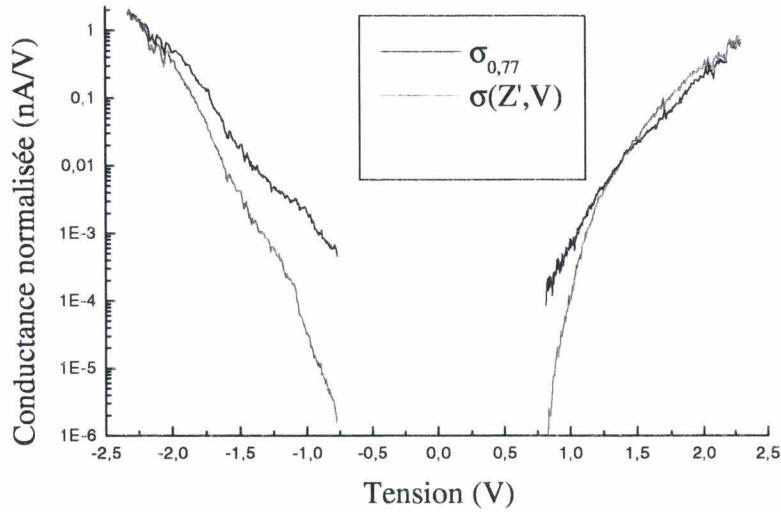


Figure 3.23 : Comparaison des méthodes de normalisation de la conductance à Z-constant.

Le rapport  $\ln(\sigma(Z', V)/\sigma_m(Z(V), V))$  est finalement calculé (figure 3.24). A polarisation négative, la courbe peut se décomposer en deux parties. La première comprise entre 1,3 V et 2,3 V peut se superposer à une droite dont la pente donne  $\tilde{\kappa}(Z(V), V)$ .  $\tilde{\kappa}$  est constant et égal à  $1,14 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette valeur est très proche de la hauteur de barrière d'une jonction plane GaAs/vide/tungstène ( $\kappa=1,09 \text{ \AA}^{-1}$ ). Par suite, dans cet intervalle de tensions,  $\tilde{\kappa}(Z(V), V)$  correspond à  $\kappa$ .

Pour des polarisations plus faibles, c'est à dire des distances pointes-surfaces plus petites,  $\tilde{\kappa}$  augmente pour atteindre  $2,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Plus la distance pointe-surface diminue, plus des électrons possédant un vecteur d'onde grand ont la probabilité de traverser la barrière par effet tunnel. Par conséquent, l'augmentation de  $\tilde{\kappa}$  résulte de la participation au courant tunnel d'électrons ayant un  $k_{//}$  important. En soustrayant les valeurs de  $\tilde{\kappa}$  obtenus pour chaque intervalle de tensions, nous avons une estimation de la valeur du  $k_{//}$  :  $k_{//} = 1,06 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond pratiquement au vecteur d'onde en bord de la zone de Brillouin  $k=\pi(a^{-2}+b^{-2})^{1/2}=0,94 \text{ \AA}^{-1}$ .

Cette petite différence peut s'expliquer par la forte interaction pointe-surface, lorsque la pointe ne se trouve plus qu'à quelques angströms de la surface (3 à 5 Å). En effet, pour de telles distances, la force d'attraction entre les deux électrodes n'est plus négligeable. Elle a alors tendance à augmenter la hauteur de barrière apparente [3.18].

A polarisation positive, le même phénomène est observable. Entre 1,3 V et 2,3 V,  $\tilde{\kappa}$  est constant et égal à  $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ , valeur proche de celle donnée par la mesure  $I(Z)$ ,  $0,77 \text{ \AA}^{-1}$ , qui fut mesurée à polarisation positive (figure 3.17). Pour des valeurs inférieures de la tension,  $\tilde{\kappa}$  devient plus important ( $\tilde{\kappa} = 2,3 \text{ \AA}^{-1}$ ), valeur qui s'explique par les mêmes arguments que ceux invoqués à polarisation négative.

Ces résultats semblent prouver, à nouveau, que le potentiel image n'intervient pas au premier ordre dans la détermination de la hauteur de barrière apparente. En effet, le potentiel image a tendance à diminuer  $\tilde{\kappa}$ , alors que  $\tilde{\kappa}$  semble resté constant puis augmente, plus la pointe se rapproche de la surface.

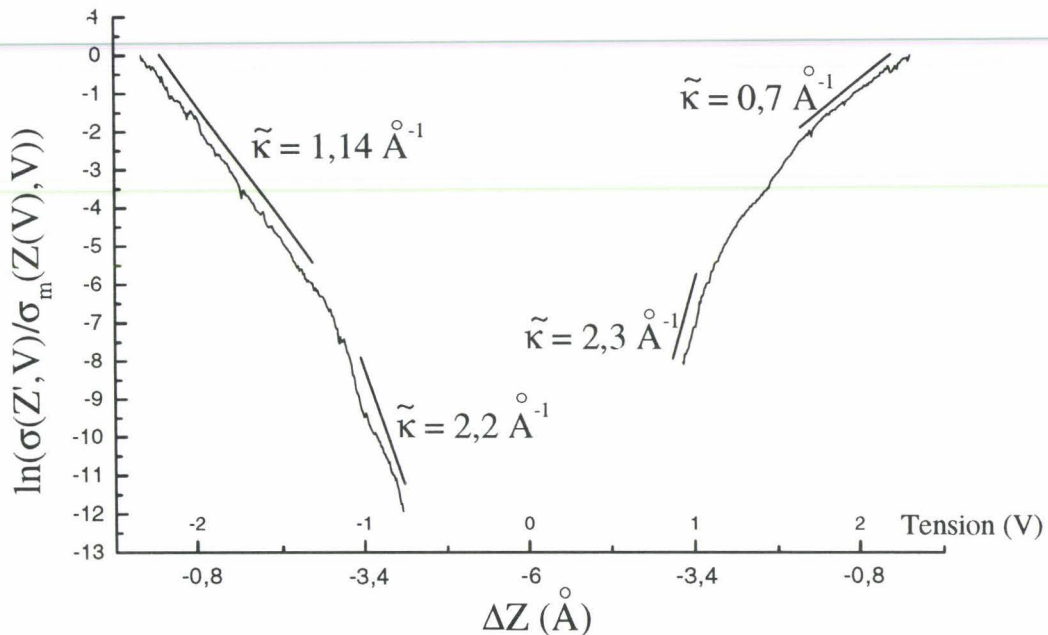


Figure 3.24 : Détermination de  $\tilde{\kappa}$  ( $Z, V$ ).

Les droites correspondent aux parties linéarisées des courbes. Leur pente donne  $\tilde{\kappa}$ .

En conclusion, pour une surface semi-conductrice, cette étude montre que  $\tilde{\kappa}$  varie en fonction de la tension et de la distance pointe-surface. A distance et polarisation élevées,  $\tilde{\kappa}$  est égal à  $\kappa$ . Au contraire, quand la distance et la pointe sont proches et la polarisation faible,  $\tilde{\kappa}$  et  $\kappa$  sont différents.  $\tilde{\kappa}$  tient compte de la composante parallèle du vecteur d'onde et probablement de l'interaction forte pointe-surface.

Par conséquent, figure 3.23, pour des polarisations positives inférieures à 1,2 V, les courbes des conductances  $\sigma(Z,V)$  et  $\sigma_{0,77}(V)$  ne se superposent plus. Le même phénomène se produit à polarisation négative. Normaliser à Z-constant par un  $\kappa$  constant obtenu à partir d'une mesure  $I(Z)$  tend donc à sous-estimer les variations en amplitude des densités d'états en bords de bande. Un tel phénomène est observable en comparant les figures 3.21 et 3.22. La densité d'états associée au gallium au bord de la bande de conduction apparaît moins bien figure 3.22. Ce résultat justifie une nouvelle fois l'aspect relatif de l'intensité spectrale du rapport  $d\ln(I)/d\ln(V)$ .

### III.4. ROLE DE LA POINTE EN SPECTROSCOPIE

Au paragraphe précédent, la jonction tunnel comportait une hauteur de barrière importante. Dans ce cas, la pointe ne semble pas jouer un quelconque rôle sur les variations des densités d'états. Par contre, lorsque la barrière est plus petite, les spectres diffèrent sensiblement. Nous présentons un exemple en effectuant de la spectroscopie STM avec plusieurs pointes sur un réseau GaAs/GaAsP. Comme le réseau est observé à la résolution atomique et qu'il ne contient pas d'impuretés, l'affinité électronique de la surface est proche de 4 eV. Par suite, la pointe semble responsable de la faible hauteur de barrière observé expérimentalement.

Disposant de plusieurs techniques de mesure de la hauteur de barrière, des caractéristiques  $I(Z)$  et  $Z(V)$  sont relevées sur plusieurs surfaces semi-conductrices présentant toutes la résolution atomique. Pour certaines pointes, les mesures  $I(Z)$  peuvent donner des hauteurs de barrière très faibles, autour de 1 eV. Par contre, quelque soit la pointe, la première résonance électronique des caractéristiques  $Z(V)$  se produit pour des polarisations supérieures à 4 eV. Cette valeur suppose une hauteur de barrière proche des travaux de sortie de la pointe en tungstène et des surfaces étudiées (entre 4 et 5 eV), en contradiction avec les mesures  $I(Z)$ . Ce point est discuté à la fin de cette partie

#### III.4.1 SPECTROSCOPIE SUR UN RESEAU GaAs/GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>

##### a) Spectroscopie à $\phi_A$ supérieure à 2,0 eV

Le réseau GaAs/ GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub> est schématisé figure 3.25. Le substrat et les différentes couches ne sont pas dopés.

Les spectres effectués sur ces surfaces sont à nouveau mesurés à Z-variable, avec une modulation de la tension sur l'échantillon. Ils sont relevés au milieu des puits ou des barrières. Chaque spectre est moyenné cinq fois. Les spectres sont reproductibles d'un échantillon à l'autre. Ils restent inchangés pour la grande majorité des pointes. Enfin, ils ne varient pas pour les couches ayant la même composition atomique.

GaAs	4000 Å
GaAs <sub>0,7</sub> P <sub>0,3</sub>	100 Å
GaAs	200 Å
GaAs <sub>0,7</sub> P <sub>0,3</sub>	100 Å
GaAs	200 Å
GaAs <sub>0,7</sub> P <sub>0,3</sub>	100 Å
GaAs	200 Å
GaAs <sub>0,7</sub> P <sub>0,3</sub>	100 Å
GaAs	200 Å
GaAs <sub>0,7</sub> P <sub>0,3</sub>	100 Å
GaAs	3000 Å
Substrat GaAs	

Figure 3.25 : Structure du réseau GaAs/ GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>.

La figure 3.26 montre les caractéristiques  $d\ln I/d\ln V$  obtenues sur les différentes couches pour des hauteurs de barrière élevées ( $>2,2$  eV). Un substrat de GaAs non dopé a une concentration résiduelle de type p, ce que confirme la position du niveau de Fermi sur la figure 3.26. En effet, le niveau de Fermi, situé au zéro volt, se trouve plus proche de la bande de valence que de la bande de conduction. La détermination des bords de bande s'effectue en linéarisant la courbe  $d\ln(I)/d\ln(V)$  en bords de bande. Il en résulte deux droites dont l'intersection avec la droite  $y=0$  donne les bords des bandes de valence et de conduction. La figure 3.27 illustre cette méthode.



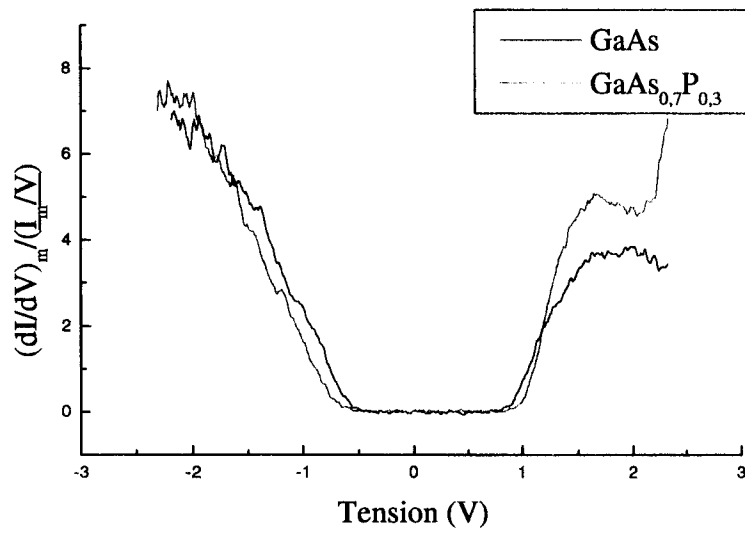


Figure 3.26 : Spectroscopie sur un réseau GaAs/GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>.  
 (Conditions de contre-réaction : V = -2,3 volts, I<sub>0</sub> = 300 pA)

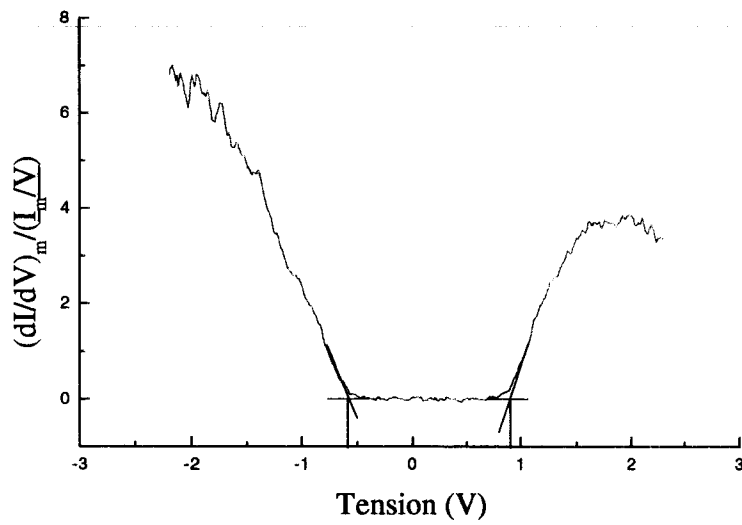


Figure 3.27 : Détermination des bords de bande.

La largeur de la bande interdite du GaAs est égale à 1,43 eV. La bande interdite des couches GaAsP est plus large : 1,68 eV. Comme la largeur de bande du GaAs et du GaP augmente plus la température diminue [3.36, 3.37], ceci reste vrai dans le cas du GaAsP. La valeur de 1,68 eV est donc en accord avec la valeur de 1,88 eV déterminée expérimentalement à 2 K [3.37]. Pour comparaison, le tableau 3.2 présente les résultats donnés par la spectroscopie STM et ceux obtenus en photoluminescence à 10 K, pour des structures identiques (largeurs des couches GaAs et GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub> égales respectivement à 200 Å et 100 Å) [3.38]. Les deux techniques donnent des décalages de bandes très proches. Ceux obtenus en STM sont cependant légèrement inférieurs.

EXPERIENCE	$\Delta E_v$ (meV)	$\Delta E_c$ (meV)
STM	135	115
PHOTOLUMINESCENCE	trou lourd : 145 trou léger : 168	159

Tableau 3.2 : Décalages des bandes de valence et de conduction entre les couches GaAs et GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>.

Cette différence de largeur des bandes interdites se retrouve sur l'image STM. La figure 3.28 montre une image STM du réseau, pour une polarisation négative de la surface. Cinq couches sombres sont visibles. Elles correspondent aux barrières GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>.

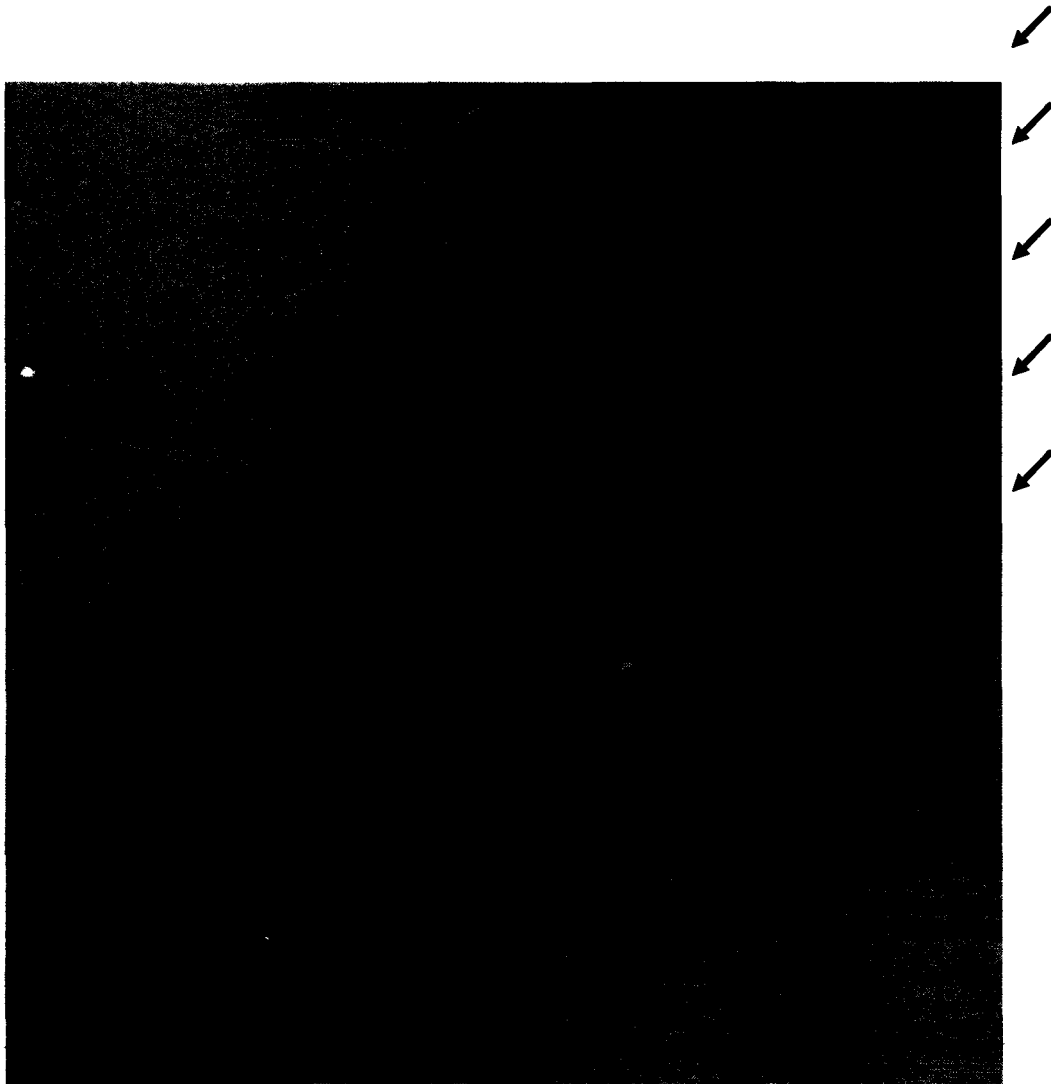


Figure 3.28 : Image STM d'un réseau GaAs/GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>.

← : Positions des barrières GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>

Pour vérifier la hauteur de la barrière de la jonction tunnel, le rapport  $\ln(\sigma(Z', V)/\sigma_m(Z(V), V))$  est tracé en fonction de la variation de distance pointe-surface et de la tension. Cette opération est réalisée pour les deux couches GaAs et GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>. A l'instar du paragraphe précédent, la pente des courbes donne  $\tilde{\kappa}(Z, V)$ . La figure 3.29 ressemble à la figure 3.24. Quelque soit le signe de la polarisation, les courbes peuvent être divisées en deux parties : à faible rapprochement de la pointe,  $\tilde{\kappa}$  est constant et compris entre 0,7 et 1,1 Å<sup>-1</sup>; à fort rapprochement, la distance pointe-surface est suffisamment petite pour que des électrons à  $k_{//}$  important contribuent au courant. La participation des électrons à  $k_{//}$  grand en fonction du rapprochement de la pointe varie suivant la couche. Dans le cas du GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>, ces électrons interviennent pour des rapprochements plus faibles de la pointe, en comparaison avec la

couche GaAs, comme l'indique les deux flèches sur la figure 3.29. Ceci est compréhensible, puisqu'avant d'ouvrir la boucle d'asservissement, l'image est réalisée à courant constant. Comme le GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub> a une bande interdite plus large, la pointe doit se trouver à une distance plus petite de la surface pour détecter une valeur du courant égale à celle demandée au-dessus d'une couche GaAs. A l'ouverture de la boucle, la pointe se trouve donc plus près de la surface au-dessus du GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub> que du GaAs. Les électrons à  $k_{//}$  non nul interviennent donc pour des  $\Delta Z(V)$  plus petits au-dessus d'une couche GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>.

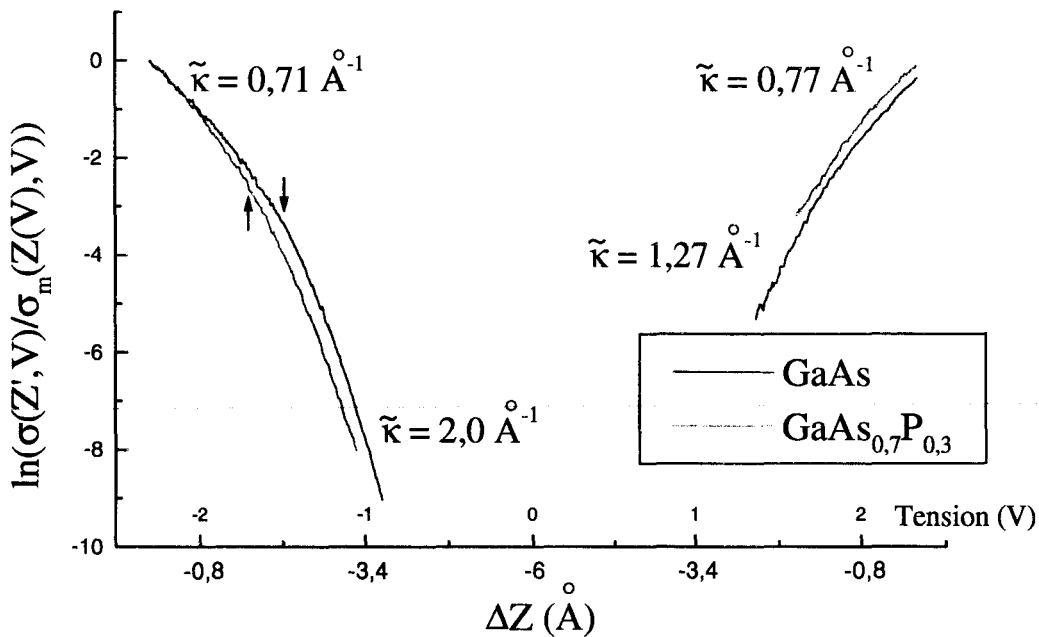


Figure 3.29 : Détermination de  $\tilde{\kappa}(Z, V)$  sur GaAs et GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>.

b) Spectroscopie à  $\phi_A$  faible

Il arrive que les spectres  $I(V)$  et  $\sigma(V)$  diffèrent de la figure 3.26, bien que les paramètres de mesure soient identiques (même courant et même polarisation en contre-réaction,  $\Delta Z$  égaux,...). La figure 3.30 illustre un tel cas. Chaque spectre sur cette figure est moyenné cinq fois.

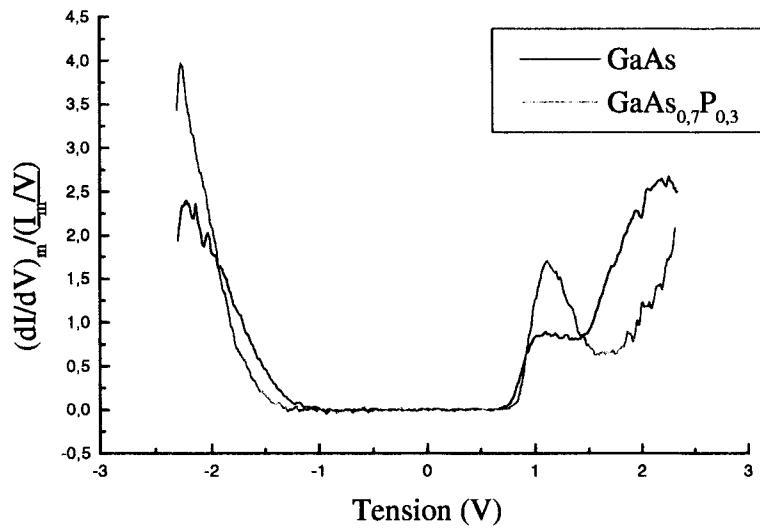


Figure 3.30 : Spectroscopie sur un réseau GaAs/GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub> pour un  $\phi_A$  petit.  
(Conditions de contre-réaction :  $V = -2,3$  volts,  $I_0 = 300$  pA)

Par rapport aux spectres de la figure 3.26, le niveau de Fermi est à présent proche de la bande de conduction, ce qui laisse supposer un échantillon dopé n. Ceci est en contradiction avec la concentration résiduelle de type p des échantillons. Ensuite, quelque soit la couche, la région du spectre, où le bruit devient plus important que le signal, est bien plus large que celle de la figure 3.26 (2,1 eV au lieu de 1,43 eV pour les couches GaAs, par exemple). Or les largeurs des bandes interdites des couches restent inchangées si la surface n'est pas polluée. Par conséquent, ce résultat semble indiquer une plus grande distance pointe-surface lorsque la boucle de contre réaction est fermée, puisqu'un  $\Delta Z$  de  $-6 \text{ \AA}$  ne suffit pas à détecter le courant provenant des bords de bande.

Pour mieux comprendre ces observations, la hauteur de la barrière de la jonction est analysée. Figure 3.31, le rapport  $\ln(\sigma(Z',V)/\sigma_m(Z(V),V))$  donne  $\tilde{\kappa}(Z,V)$  pour les mesures effectuées sur les couches GaAs. Sur la même figure est tracé le rapport  $\ln(\sigma(Z',V)/\sigma_m(Z(V),V))$  de la figure 3.29.

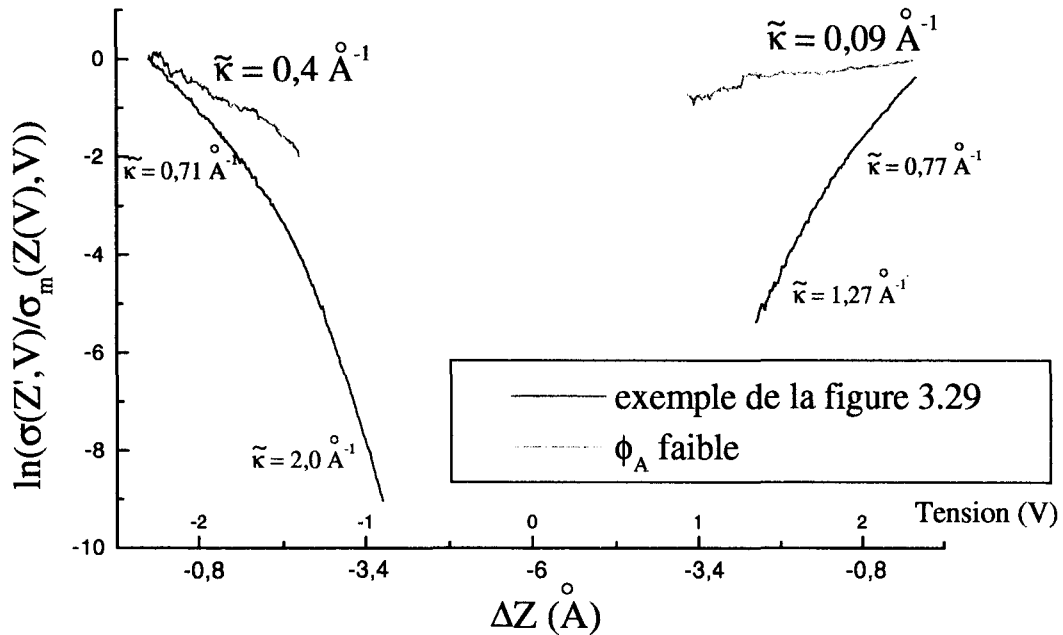


Figure 3.31 : Comparaison de  $\tilde{\kappa}(Z, V)$  sur les couches GaAs pour des hauteurs de barrières apparentes inférieures et supérieures à 2 eV.

L'observation de la figure 3.31 montre que la hauteur de barrière apparente  $\phi_A$  est à présent plus faible. Comme les atomes d'arsenic sont observés sans discontinuité dans les régions où sont relevés les spectres, la surface ne peut pas être mise en cause pour expliquer une hauteur de barrière faible. Par suite, cette différence de hauteur de barrière ne peut venir que de la pointe. Celle-ci peut avoir un travail de sortie plus faible que le travail de sortie d'une pointe en tungstène.

Pour comprendre l'effet de telles pointes, nous utilisons à nouveau le programme de simulation du DHS. Bien que celui-ci ne fonctionne pas pour des dopages de type p, il est intéressant de considérer des dopages de type n et d'observer les courbures de bande associées à deux pointes ayant des travaux de sortie différents. La densité de courant tunnel en contre-réaction est supposée égale pour les deux jonctions. Les diagrammes en énergie des deux jonctions à zéro volt sont dessinés figures 3.32a et 3.32b.

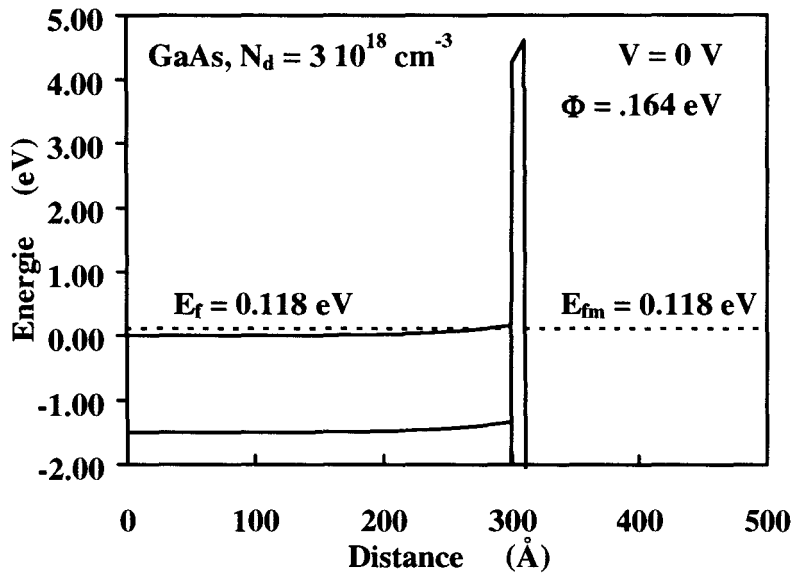


Figure 3.32a : Diagramme en énergie d'une jonction GaAs/vide/Tungstène pour un travail de sortie de la pointe de 4,5 eV. (Distance pointe-surface = 10 Å)

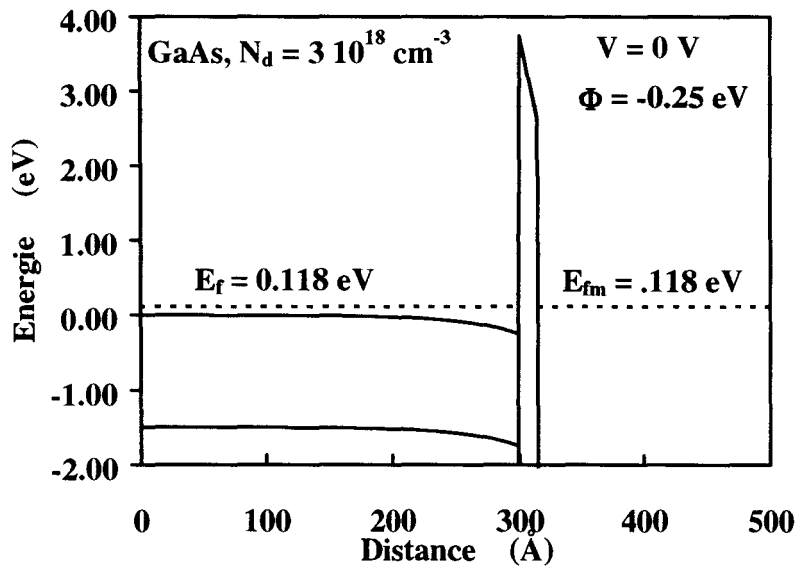


Figure 3.32b : Diagramme en énergie d'une jonction GaAs/vide/Tungstène pour un travail de sortie de la pointe de 2,5 eV. (Distance pointe-surface = 15 Å)

Figure 3.32a, lorsque la pointe possède un travail de sortie égal à 4,5 eV, la courbure de bande induite par la pointe est positive. Par contre, lorsque la pointe un travail de sortie égal à 2,5 eV, la courbure de bande induite par la pointe est négative, comme le montre la figure 3.32b. Le niveau de Fermi en surface se trouve à présent plus haut par rapport à la bande de conduction. Cette tendance confirme le déplacement observé du niveau de Fermi vers la bande de conduction, d'où l'impression d'un échantillon dopé de type n.

Les deux électrodes sont séparées de 10 Å sur la figure 3.31a. Cette séparation est supérieure figure 3.31b. Elle atteint 15 Å. Ce résultat est aussi en accord avec nos observations. Si la pointe est initialement plus éloignée de la surface, pour un  $\Delta Z$  identique, les densités en bords de bande ne sont pas visibles, car noyées dans le bruit. Dans ce cas, la bande interdite semble alors plus large. En fait, vu la position du niveau de Fermi dans le cas d'une pointe à faible travail de sortie, ceci s'applique surtout pour les bords de bande de valence. Par contre, les bords de conduction sont correctement décrits. En outre, la différence de la distance absolue pointe-surface entre les figures 3.26 et 3.30 n'est pas aussi grande que celle simulée. Ceci explique pourquoi les densités d'états de surface associées au gallium sont plus prononcées sur la figure 3.30 que sur la figure 3.26. En boucle ouverte, pour une rampe de -6 Å en Z, la pointe se trouve plus près de la surface pour des énergies situées aux bords de la bande de conduction sur la figure 3.30 que sur la figure 3.26, à cause de la position du niveau de Fermi. Il en résulte des variations des densités d'états plus fortes.

En conclusion, un travail de sortie de la pointe inférieur à 4,5 eV n'a pas pour seul effet d'abaisser la hauteur de barrière, il modifie aussi en surface la position du niveau de Fermi du semi-conducteur par rapport aux bandes de conduction et de valence. D'autre part, plus le travail de sortie est faible, plus la pointe est distante de la surface en contre-réaction. Pour bien délimiter les bords de bande, les mesures à Z-variable nécessitent des rapprochements plus importants de la pointe. Enfin, l'analyse des figures 3.24, 3.31 montrent que  $\phi$  n'est pas toujours symétrique suivant le signe de la polarisation.  $\phi$  semble supérieur lorsque les électrons sont émis de la surface ( $V < 0$ ). Cette dissymétrie de la hauteur de barrière peut être expliquée par la variation du potentiel image. En effet, en fonction du signe de la polarisation,



le potentiel image n'intervient pas de la même manière sur la hauteur de barrière lorsqu'une des deux électrodes est semi-conductrice.

### III.4.2 CONFIRMATION DE HAUTEURS DE BARRIÈRE FAIBLES

Les paragraphes précédents ont montré que la mesure de la dérivée du courant permet de déterminer la hauteur de barrière apparente. Or celle-ci s'obtient aussi par l'intermédiaire des techniques  $I(Z)$  et  $Z(V)$ . Comme une hauteur de barrière faible peut entraîner des erreurs dans l'analyse des spectres STM, nous nous proposons d'utiliser ces techniques pour mieux caractériser les pointes de tungstène à l'origine de faibles hauteurs de barrière. Ainsi, les spectres décrits dans toute la suite de ce paragraphe sont obtenus avec des pointes qui induisent des hauteurs de barrière apparentes inférieures à 2 eV.

Travaillant avec des surfaces clivées GaAs (110) dopée n, nous relevons la caractéristique  $I(Z)$  pour différentes polarisations de la jonction. Celles-ci ne sont pas inférieures à  $|1,2|$  V, car en dessous de cette valeur, en raison de la bande interdite, le courant est trop faible pour être détecté correctement. Elles ne dépassent pas  $|2,8|$  V, car au-dessus de cette valeur, la jonction devient souvent instable. D'autre part, les mesures  $I(Z)$  sont effectuées à des endroits de la surface propres et plats, pour éviter de tenir compte de la géométrie de la surface dans le calcul de  $\phi_A$  [3.39]. La figure 3.33 illustre une courbe  $I(Z)$  dans le cas d'une barrière dont la hauteur est inférieure à 2 eV. Le courant croît toujours de façon exponentielle, seul le facteur de croissance varie d'une courbe à l'autre. Comme le montre la figure 3.33, l'ajustement de cette courbe par une courbe exponentielle, donne  $\kappa$ , puis  $\phi_A$ .

Dans le cas de la figure 3.33, la hauteur de barrière apparente est égale à 1,67 eV. Celle-ci fait donc partie des hauteurs de barrière considérées comme faibles. Répétant cette expérience avec différentes pointes et plusieurs échantillons, des valeurs de  $\phi_A$  aussi petites que 0,8 eV sont obtenues. En moyenne,  $\phi_A$  se situe autour de 1 eV.

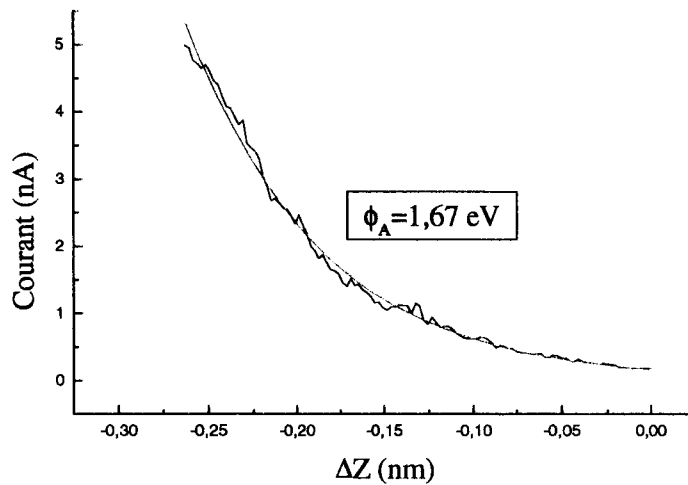


Figure 3.33 : Mesure  $I(Z)$  sur une surface GaAs (110) dopée n.  
(Conditions de contre-réaction :  $V = 2$  volts,  $I_0 = 200$  pA)

Pour vérifier si la barrière présente une hauteur faible, une autre technique est disponible en STM : la mesure de  $Z(V)$ . La figure 3.34 présente une courbe  $Z(V)$  typique, réalisée, avec les mêmes pointes, sur une surface GaAs (110) dopée n. Les résonances décrites au paragraphe 2.3 sont observées. Sur cette exemple, la première résonance se situe entre 5 et 6 V. Par conséquent, la barrière a une hauteur proche de 5 eV, ce qui ne correspond ni aux résultats donnés par les mesures  $I(Z)$ , ni aux résultats obtenus à partir de la mesure de la conductance (§ III.4.1.b).

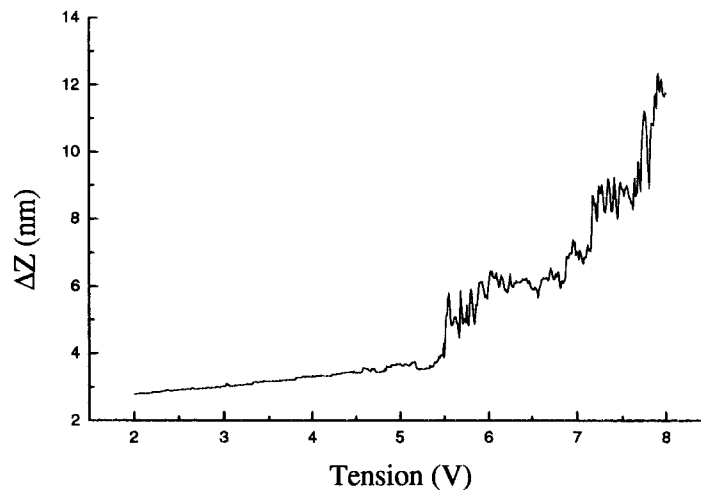


Figure 3.34 : Mesure  $Z(V)$  sur une surface GaAs (110) dopée n.  
(Conditions de contre-réaction :  $V = 2$  volts,  $I_0 = 200$  pA)

Une meilleure compréhension de cette différence nous incite à mesurer des  $I(Z)$  et des  $Z(V)$  sur d'autres surfaces semi-conductrices. Les figures 3.35, 3.36 montrent les courbes typiques obtenues avec les deux techniques pour des surfaces GaAs (110) dopée p et Si (111)  $7\times 7$  dopée n.

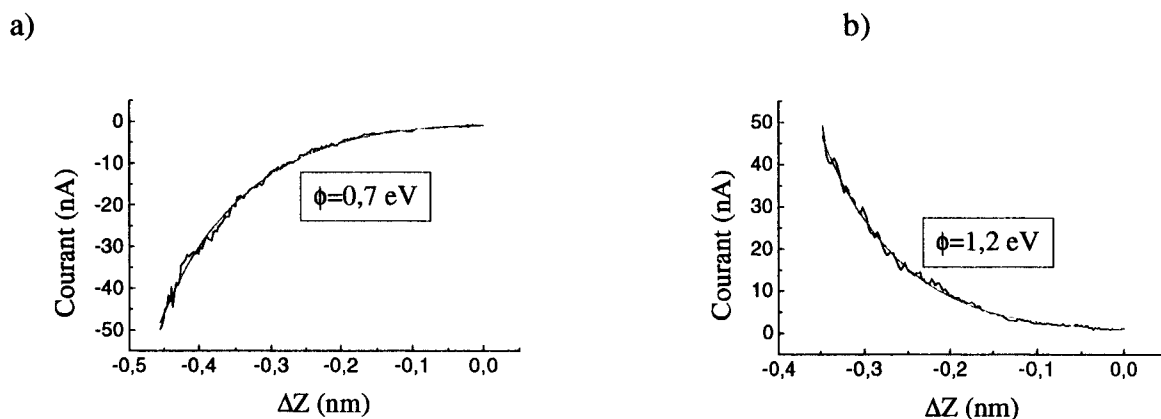


Figure 3.35 : Mesures  $I(Z)$  sur une surface Si (111)  $7\times 7$ .

Conditions de contre-réaction : a)  $V = -1,5 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 1 \text{ nA}$   
 b)  $V = 1,5 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 1 \text{ nA}$

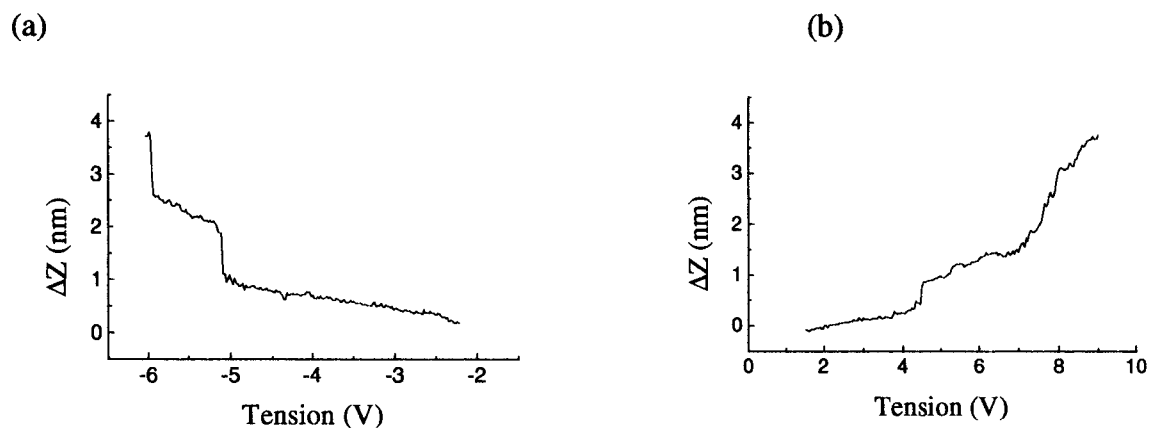


Figure 3.36 : Mesures  $Z(V)$  sur une surface :

a) GaAs (110) dopée p ( $V = 2,2 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 100 \text{ pA}$ )  
 b) Si (111)  $7\times 7$  dopée n ( $V = 1,5 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 1 \text{ nA}$ )

En ajustant les courbes  $I(Z)$  à des courbes exponentielles, les hauteurs de barrière apparente sont comprises entre 0,6 eV et 1,5 eV pour chaque surface. A l'inverse les mesures  $Z(V)$  effectuées aux mêmes endroits toujours avec les mêmes pointes donnent une hauteur de barrière supérieure à 4 eV. La différence, entre les deux méthodes de mesures, observée dans le cas d'une surface GaAs (110) dopée n est ainsi reproductible.

La vérification de l'électronique ne permet pas d'attribuer cette différence au système de mesure. L'explication des résultats réside donc dans une meilleure compréhension du courant tunnel entre une surface et l'apex d'une pointe.

La littérature donne des exemples de pointes, analysées en émission de champ, dont la hauteur de barrière est plus élevée ou plus faible. Une des raisons peut provenir des densités d'états induites par le dernier atome ou la nanopointe à l'apex [3.40, 3.41]. Ainsi, des expériences en microscopie à effet de champ montrent qu'une nanopointe de tungstène se finissant par un seul atome, créée à l'apex d'une pointe de tungstène (111), introduit une densité d'états environ 1 eV sous le niveau de Fermi [3.41]. Ceci a pour conséquence d'augmenter la hauteur de barrière et peut expliquer des hauteurs comprises entre 5 et 6 eV [3.42]. Des hauteurs de barrière plus petites sont aussi observées en émission de champ, par exemple, quand l'apex d'une pointe de tungstène adsorbe des atomes de césium [3.43, 3.44] ou de zirconium [3.45]. Ces résultats s'apparentent à nos observations. Il se peut donc que, pendant le balayage au-dessus d'une surface, les pointes STM adsorbent un ou plusieurs atomes de silicium, d'arsenic ou de gallium à leur apex, provoquant une réduction de la hauteur de barrière.

### **III.5. CONCLUSION**

Ce chapitre a montré que la spectroscopie STM dépend fortement de l'état de la pointe. Il n'a jamais été possible d'obtenir des spectres stables et reproductibles avec des pointes non préparées alors que ces dernières donnent parfois la résolution atomique. Bien que préparées, certaines pointes peuvent entraîner des erreurs dans la lecture des résultats. L'interprétation des spectres STM demande donc une grande attention.

Cependant une fois les artefacts engendrés par les pointes, connus et compris, la spectroscopie STM se révèle être un outil nécessaire à l'étude des propriétés électroniques des surfaces. En prenant certaines précautions, la largeur des bandes interdites des semi-conducteurs peut-être obtenue. En effet, dans la plupart des cas, un rapprochement de la pointe vers la surface est nécessaire. Son amplitude est déterminée dès que la largeur des bandes interdites ne varie plus alors que l'amplitude maximale de rapprochement  $\Delta Z$  continue à augmenter. Suivant les semi-conducteurs, pour des rapprochements importants, il faut tout de même prendre garde à ne pas introduire de nouveaux états dans la bande interdite, états engendrés par l'interaction forte pointe-surface.

De la même manière, il est possible de caractériser des densités d'états de surface ou des densités électroniques du volume, comme les densités électroniques provenant des donneurs dans du GaAs de type n. Cet exemple sera d'une grande utilité pour la suite de ce mémoire, qui étudie les plans  $\delta$  dopés Si dans GaAs. A cette occasion, la spectroscopie va nous permettre de mieux caractériser électriquement les plans  $\delta$  et d'observer l'effet des atomes de silicium très localement (sites donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  ou sites accepteurs  $\text{Si}_{\text{As}}$ ).

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [3.1] N. Lang, *Phys. Rev.* B34, 5947 (1986)
- [3.2] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. Chen, *Phys. Rev.* B31, 2602 (1985)
- [3.3] R. Feenstra, J. Stroscio, A. Fein, *Surf. Sci.* 188, 295 (1987)
- [3.4] R. Hamers, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCH Publishers, 51 (1993)
- [3.5] C.J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford university press (1993)
- [3.6] Ph. Avouris, R. Wolkow, *Phys. Rev.* B39, 5091 (1989)
- [3.7] Ph. Avouris, I. Lyo, F. Bozso, *J. Vac. Sci. Technol.* B9, 424 (1991)
- [3.8] A. Vaterlaus, R. Feenstra, P. Kirchner, J. Woodall, G. Pettit, *J. Vac. Sci. Technol.* B11, 1502 (1993)
- [3.9] OMICRON, Idsteiner Str. 78, D-65232 Taunusstein, Allemagne
- [3.10] R. Hamers, R. Tromp, J. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* 56, 1388 (1986)
- [3.11] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* 40, 178 (1982)
- [3.12] Y. Kuk, P. Silverman, *J. Vac. Sci. Technol.* A 8, 289 (1990)
- [3.13] J. Gimzewski, R. Möller, *Phys. Rev.* B36, 1284 (1987)
- [3.14] C.J. Chen, *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Verlag (1992)

- [3.15] N. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 3, 1215 (1971)
- [3.16] G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer, J. Soler, F. Flores, *Phys. Rev. B* 30, 4816 (1984)
- [3.17] L. Olesen, M. Brandbyge, M. Sorensen, K. Jacobsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Basenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1485 (1996)
- [3.18] C. Chen, R. Hamers, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9(2), 503 (1991)
- [3.19] R. Becker, J. Golovchenko, B. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.* 55, 987 (1985)
- [3.20] G. Binnig, K. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, A. Williams, *Phys. Rev. Lett.* 55, 991 (1985)
- [3.21] R.A. Wolkow, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1049 (1988)
- [3.22] R.J. Hamers, Ph. Avouris, F. Bozso, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 508 (1988)
- [3.23] P. Martensson, R.M. Feenstra, *Phys. Rev. B* 39, 7744 (1989)
- [3.24] M. Prietsch, A. Samsavar, R. Ludeke, *Phys. Rev. B* 43, 11850 (1991)
- [3.25] R. Feenstra, J. Stroscio, *J. Vac. Sci. Technol. B* 5, 923 (1987)
- [3.26] R. Feenstra, *J. Vac. Sci. Technol. B* 7, 925 (1989)
- [3.27] C.K. Shih, R. Feenstra, P. Martensson, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8, 3379 (1990)
- [3.28] R. Feenstra, *Phys. Rev. B* 50, 4561 (1994)
- [3.29] S. Park, C. Quate, *Appl. Phys. Lett.* 48, 112 (1986)

- [3.30] T. Tiedje, J. Varon, H. Deckman, J. Stokes, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6(2), 372 (1988)
- [3.31] O. Vanbésien, communications privées
- [3.32] J. Bass, C. Matthai, *Phys. Rev.* B52, 4712 (1995)
- [3.33] D. Straub, M. Skibowski, F.J. Himpsel, *Phys. Rev.* B32, 5237 (1985)
- [3.34] B. Reihl, T. Riesterer, M. Tschudy, P. Perfetti, *Phys. Rev.* B38, 13456 (1988)
- [3.35] C. Shih, R. Feenstra, G. Chandrashekar, *Phys. Rev.* B43, 7913 (1991)
- [3.36] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, J. Wiley & Sons (1981)
- [3.37] O. Madelung, R. Poerschke, *Data in Science and Technology*, Springer-Verlag (1991)
- [3.38] J. Lampin, F. Mollot, Communications privées
- [3.39] J. Gomez-Herrero, J. Gomez-Rodriguez, A. Baro, *Surf. Sci.* 220, 152 (1989)
- [3.40] G. Doyen, *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Verlag (1992)
- [3.41] Vu Thien Binh, S. Purcell, N. Garcia, J. Doglioni, *Phys. Rev. Lett.* 69, 2527 (1992)
- [3.42] J. Gomez-Herrero, J. Gomez-Rodriguez, R. Garcia, A. Baro, *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 445 (1990)
- [3.43] W. Stocker, H. Fink, R. Morin, *Ultramicroscopy* 31, 379 (1989)
- [3.44] H. Heinzelmann, F. Watanabe, G. McClelland, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3611 (1993)
- [3.45] L. Swanson, L. Crouser, *J. App. Phy.* 40, 4741 (1969)



## **CHAPITRE IV**

# **ETUDE STM DE PLANS $\delta$ DOPES SILICIUM DANS GaAs**

## CHAPITRE IV

# ETUDE STM DE PLANS $\delta$ DOPES SILICIUM DANS GaAs

### IV.1 INTRODUCTION

Les propriétés électroniques et optiques des structures semi-conductrices dépendent de la concentration des porteurs libres qu'elles renferment. Celle-ci varie suivant la distribution et la nature des dopants introduits dans ces structures. Dès le début des années 70, des super réseaux comportant une succession de couches minces dopées furent développés [4.1]. Ils permirent la mise au point de détecteurs, de modulateurs, de composants optiques non linéaires, etc [4.2]. Depuis, ces couches ont vu leurs dimensions diminuées; la limite étant le confinement des dopants dans un seul plan atomique ou deux plans atomiques [4.3]. Un tel plan est appelé plan delta. Il se compose, par exemple, d'une fraction de monocouche de silicium (plan  $\delta$  de type n), ou de béryllium (plan  $\delta$  de type p), introduite en épitaxie par jets moléculaires pendant une interruption de croissance de semi-conducteurs III-V. Il peut être

placé devant un puits quantique pour augmenter le nombre d'électrons dans le puits. Il sert aussi dans les structures à dopage modulé.

Lorsque le confinement d'atomes de type IV dans des semi-conducteurs III-V est réalisé dans un biplan, il est prévu l'apparition de dipôles (un plan de donneurs ionisés juxtaposé à un plan d'accepteurs ionisés)[4.4]. Ces dipôles placés le long d'interfaces de semi-conducteurs III-V provoquent une modification de la discontinuité des bandes. De tels biplans semblent offrir la possibilité de régler les décalages de bandes avec plus de liberté [4.5].

Bien que fort utilisés, les plans de dopage ne sont pas encore totalement maîtrisés. Ainsi, on ne connaît pas bien la valeur à partir de laquelle la densité en porteur libre sature pour une certaine concentration en dopants. D'autre part, les dopants tendent à diffuser dans la direction (001) au cours de la croissance [4.6, 4.7]. En ce qui concerne les biplans, certains travaux prévoient aussi la formation de dipôles de signes opposés qui affaibliraient sensiblement le champ électrique produit par le biplan [4.8]. De nombreuses études sont donc menées pour observer ces facteurs limitatifs et les réduire. Les techniques expérimentales couramment utilisées comprennent les mesures C-V et la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS). Cependant, aucune d'entre elles ne possède une résolution capable d'observer la distribution des dopants à l'échelle atomique.

Les chapitres précédents ont montré l'aptitude du STM à étudier la structure atomique des surfaces. En observant la face (110) de semi-conducteurs III-V dopés, il est possible de distinguer les dopants à la résolution atomique [4.9, 4.10, 4.11]. Par conséquent, le STM semble l'outil idéal pour examiner des plans  $\delta$  ou des biplans à la résolution atomique, pour déterminer la distribution des dopants et mesurer leurs propriétés électroniques grâce à la spectroscopie STM. Jusqu'à présent, une seule étude a été menée sur des plans  $\delta$  dopés béryllium [4.12]. Celle-ci a permis d'apprécier la largeur des plans  $\delta$  en fonction de la concentration des plans. Nous nous proposons donc d'examiner en microscopie à effet tunnel des plans  $\delta$  dopés silicium dans GaAs.

Dans un premier temps, nous donnons une description de la préparation des échantillons III-V pour observer une face (110) à la résolution atomique. Pour faciliter la recherche des plans  $\delta$ ,

la spectroscopie STM est utilisée. L'extension électronique des plans étant délimitée, des observations à courant constant sont effectuées à la résolution atomique. Les dopants Si sont alors caractérisés à l'échelle atomique. Nous limitons cette étude à la reconnaissance des plans  $\delta$  et des dopants; nous ne donnons pas de résultats sur la distribution des dopants en fonction des conditions de croissance.

## IV.2 CONTEXTE EXPERIMENTAL

### IV.2.1 PRESENTATION DU BATI

Notre bâti se divise en quatre chambres. Il est présenté figure 4.1.

La première chambre renferme l'outil essentiel de cette thèse, le microscope à effet tunnel. Ce microscope est un microscope Omicron [4.13], piloté par l'unité de commande Scala. La tête STM est une tête STM1. Son scanner, sur lequel se trouve fixée la pointe, autorise des déplacements de  $1,5 \mu\text{m}$  au plus, dans les trois directions. Les échantillons peuvent être translatisés dans les directions X et Z par deux moteurs inertiels. La polarisation est appliquée sur l'échantillon. Le courant est détecté sur la pointe. La résistance de contre-réaction du préamplificateur est égale à  $100 \text{ M}\Omega$ . La tension de sortie du préamplificateur est ensuite multipliée par 2 ou 20, ce qui donne finalement une sensibilité de lecture du courant tunnel égale à 5 ou  $0,5 \text{ nA/V}$ .

La chambre comprend en outre un carrousel, qui offre huit places pour accueillir les pointes et les échantillons. Deux autres aires supplémentaires de stockage, comportant chacune quatre places, sont installées à proximité. Généralement, cinq à six pointes sont stockées dans cette chambre; le reste des places étant destiné aux échantillons. La chambre renferme une station de clivage, de chauffage des échantillons par contact, et de chauffage des pointes par bombardement électronique. Deux systèmes de pompage garantissent un vide inférieur à  $5 \times 10^{-11}$  torr : une pompe ionique et un sublimateur de titane.

Cette chambre est connectée à deux autres chambres : le sas d'introduction et la chambre de préparation des pointes. Le sas d'introduction permet de rentrer dans la chambre STM au maximum 4 supports d'échantillons ou de pointes à la fois. Il est pompé par une pompe turbomoléculaire mise en série avec une pompe primaire. Au cours des transferts, le vide de la chambre STM reste généralement inférieur à  $5 \times 10^{-10}$  torr.

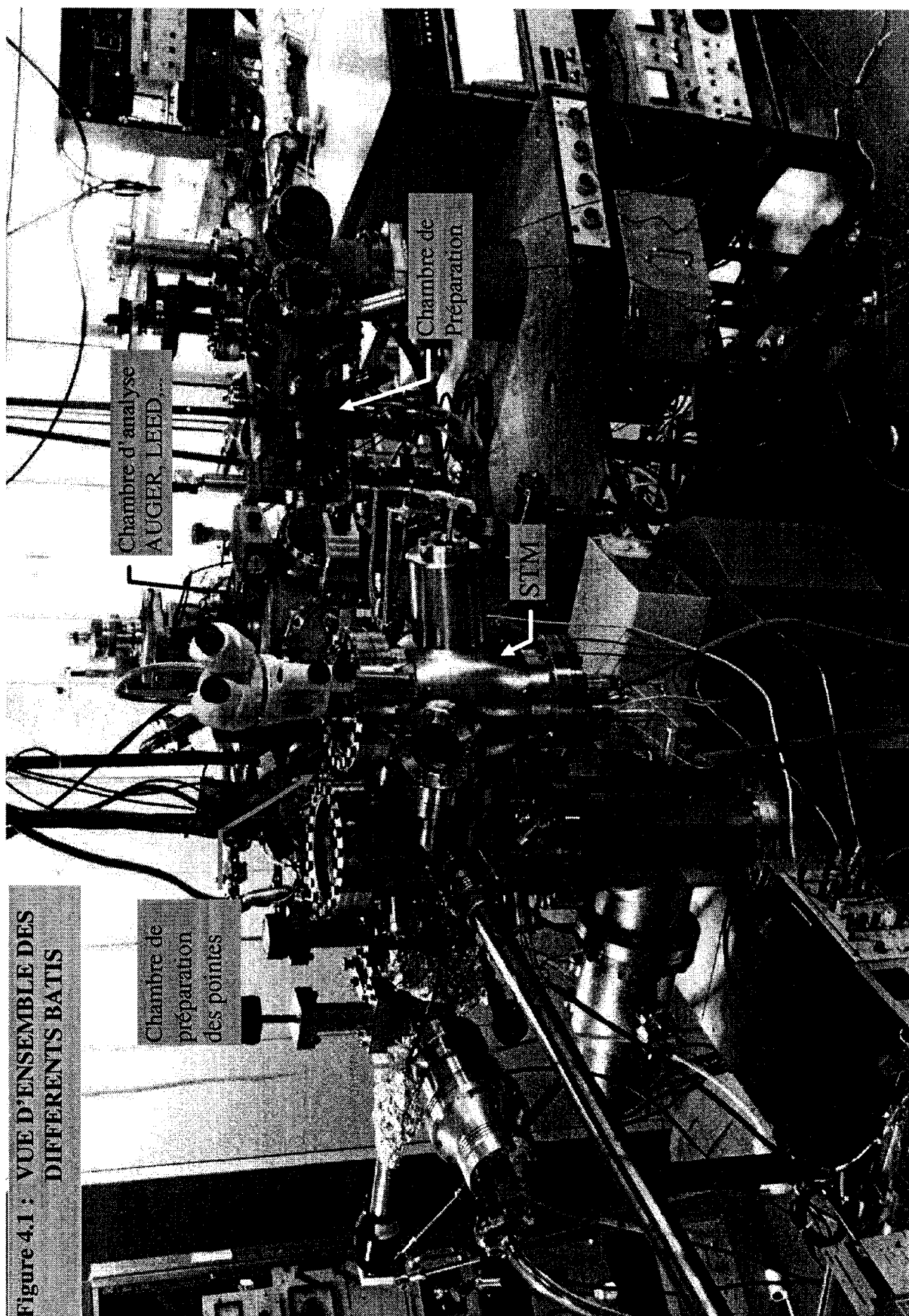


Figure 4.1: VUE D'ENSEMBLE DES DIFFERENTS BATIS

Quant à la chambre à pointe, sa description est donnée au second chapitre. En plus de sa liaison avec la chambre STM, elle est connectée au sas d'introduction pour pouvoir utiliser le pompage de la pompe turbomoléculaire. La chambre à pointe se trouve aussi en relation avec une chambre d'analyse. Celle-ci comprend un analyseur LEED-AUGER, un canon à électrons et un canon à ions. Lors des expériences en STM, ces éléments peuvent être utilisés préalablement pour préparer ou analyser une surface. Cette chambre offre en outre la possibilité de chauffer les échantillons. Le vide, inférieur à  $2 \times 10^{-10}$  torr, est réalisé par l'intermédiaire d'une pompe ionique et d'un sublimateur de titane.

La chambre d'analyse a son propre sas d'introduction, qui permet le transfert de deux échantillons STM à la fois. Elle communique aussi avec la dernière chambre du bâti : une chambre de préparation des échantillons. Dans cette chambre, les échantillons peuvent être chauffés, ou préparés sous atmosphère d'hydrogène ou d'oxygène. Son système de pompage comprend une pompe ionique, un sublimateur de titane et une pompe turbomoléculaire.

Toutes ces chambres ont été conçues de telle manière à pouvoir accueillir les supports d'échantillons propres au STM. Par conséquent, pour mettre au point des méthodes de préparation de surface, nous disposons d'un large éventail de traitements des surfaces.

#### IV.2.2 PREPARATION D'UNE SURFACE (110) DE SEMI-CONDUCTEURS III-V

Les structures III-V, observées en STM, sont épitaxiées par jets moléculaires dans la direction (001). Pour étudier leurs propriétés à l'échelle atomique, il nous faut donc observer un plan perpendiculaire à la direction (001). Par chance, les semi-conducteurs III-V se clivent de manière préférentielle dans la direction (110), qui est bien perpendiculaire à la direction (001). Comme nous l'avons vu aux chapitres 1 et 3, le clivage selon cette direction (110) conserve un arrangement atomique et une structure électronique quasi-identiques à ceux du volume pour le GaAs. Ceci reste valable pour la plupart des composés III-V. Par conséquent, l'observation du plan (110) rend possible la connaissance des propriétés volumiques des différents matériaux

III-V épitaxiés. Un exemple a été donné au troisième chapitre concernant un réseau GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>/GaAs.

L'empilement de couches III-V atteint généralement une épaisseur de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Il est épitaxié sur des substrats dont l'épaisseur peut varier entre 350  $\mu\text{m}$  et 550  $\mu\text{m}$ . Les échantillons ont généralement pour dimensions une longueur égale à 1 cm et une largeur égale à 3 mm. Cliver manuellement de tels échantillons donne souvent une face lisse comme un miroir à l'échelle macroscopique. A l'échelle microscopique, nous observons de multiples marches parallèles. L'observation au STM d'un tel plan révèle un grand nombre de marches à proximité de la face épitaxiée (001). Ces marches ont souvent des hauteurs de plusieurs nanomètres. Il est alors très rare de localiser les structures recherchées. Par conséquent, il faut faciliter le clivage, en diminuant par exemple la contrainte provoquée par l'épaisseur du substrat.

Dans un premier temps, nous traçons une entaille, sur la face épitaxiée, avec une pointe diamantée à l'endroit où nous désirons accomplir le clivage. Cette entaille s'étend dans la direction (110) sur une longueur de 400  $\mu\text{m}$  environ. Ensuite, l'échantillon est aminci face arrière. Une épaisseur du substrat est enlevée de telle sorte que l'épaisseur finale de l'échantillon soit inférieure à 120  $\mu\text{m}$ . Cet amincissement peut être mécanique. Dans ce cas, nous utilisons de la pâte diamantée avec des grains, de diamètre compris entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Cependant, pour des raisons de fragilité de l'échantillon, nous préférons l'amincissement chimique. L'échantillon est plongé dans une solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (1:8:1). La vitesse de décapage est normalement égale à 8  $\mu\text{m}$  par minute. Une fois aminci, l'échantillon est nettoyé en utilisant un cycle classique de nettoyage : trichloroéthylène, acétone, alcool, eau déionisée.

L'échantillon est ensuite fixé sur son support, puis introduit sous ultravide. Si l'échantillon est clivé sans prendre d'autres précautions de propreté, nous obtenons, à quelques dizaines de nanomètres du bord, une face (110) pratiquement sans marche, mais très polluée. Pour exemple, nous montrons un substrat de GaAs sur lequel une simple couche de GaAlAs a été épitaxiée. Quelques minutes après le clivage, dans un vide inférieur à  $5 \times 10^{-11}$  torr, l'observation STM d'une telle couche révèle une surface complètement polluée (figure 4.2). Le nombre de tâches blanches, attribuées à des impuretés, est beaucoup plus important sur la couche GaAlAs, car l'aluminium s'oxyde très rapidement. Malgré un taux de pollution très



élevé, nous remarquons tout de même en arrière plan un fond plus sombre pour la couche GaAlAs. Ceci s'explique par une bande interdite plus large (1,8 eV pour  $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$  contre 1,4 eV pour GaAs). Pour maintenir le courant tunnel constant, la pointe se rapproche donc de la surface au-dessus du GaAlAs.

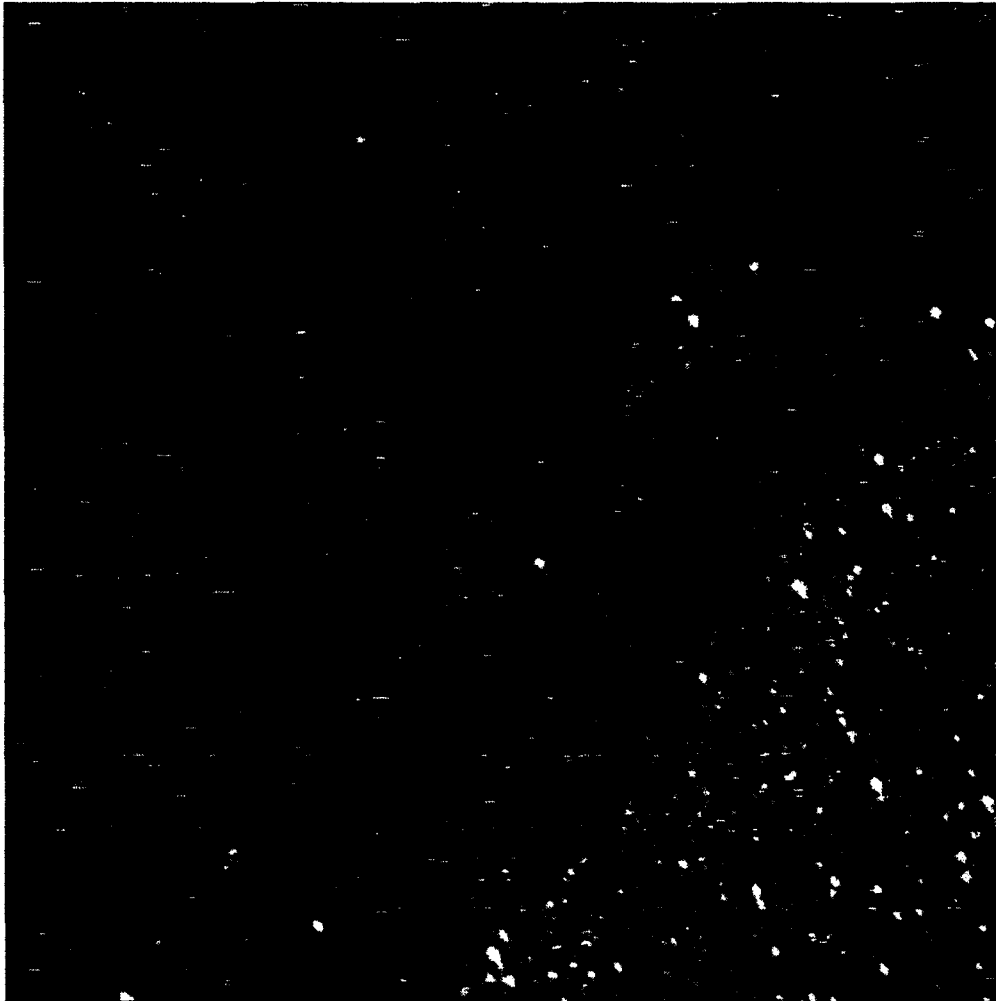


Figure 4.2 : Image STM d'une couche  $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$  épitaxiée sur du GaAs, où le taux de pollution est très élevé ( $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ).  
Conditions expérimentales :  $V = 2$  volts,  $I_0 = 60 \text{ pA}$

Cette forte concentration d'impuretés empêche d'étudier la disposition des atomes dans GaAlAs et la rugosité de l'interface GaAs/GaAlAs. Par suite, nous procédons au préalable à un bombardement ionique à l'Argon de la face (001) épitaxiée. Une telle précaution améliore fortement la propreté des surfaces clivées. La figure 4.3 montre à nouveau une couche GaAlAs insérée dans du GaAs, imagée à la résolution atomique, deux heures après avoir clivé l'échantillon. Le taux de pollution est beaucoup plus faible. Il n'existe pratiquement aucune pollution sur le GaAs, et les rangées atomiques dans GaAlAs sont encore discernables.

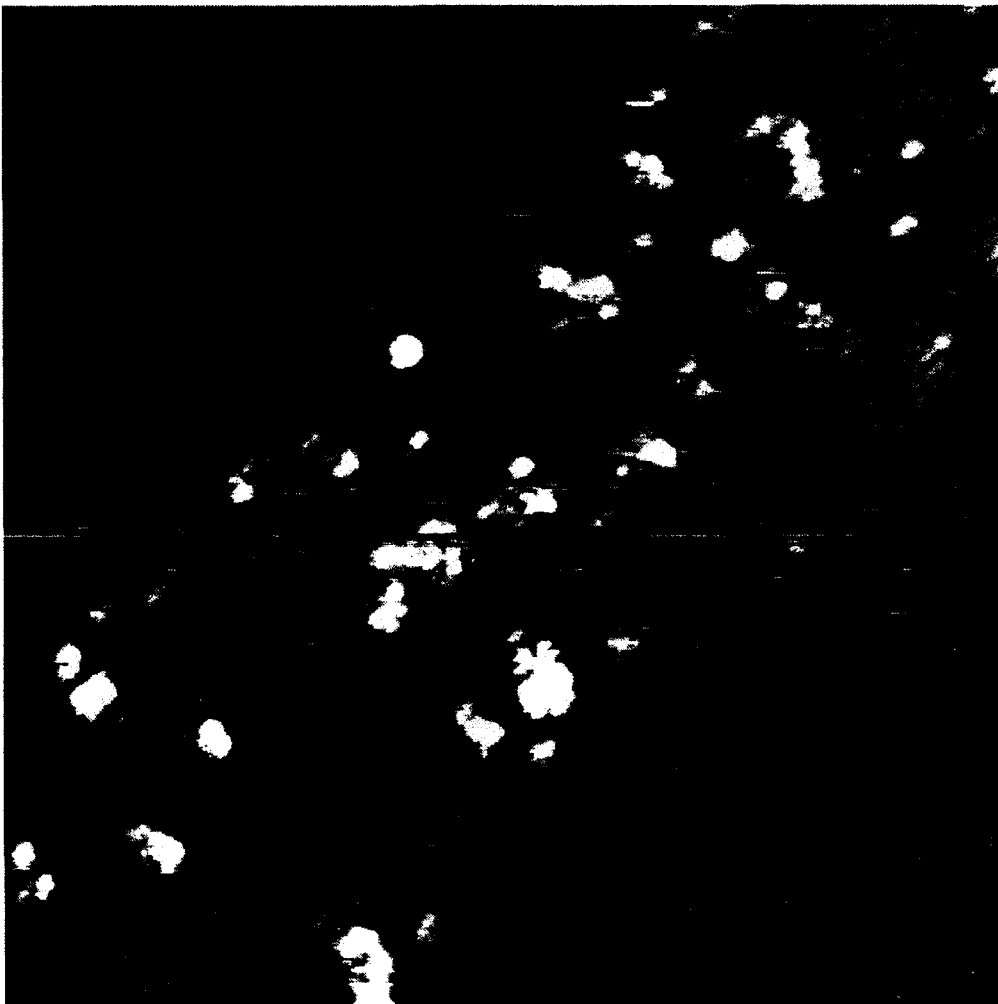


Figure 4.3 : Image STM d'une couche  $\text{Ga}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{As}$  épitaxiée sur GaAs ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ).

L'échantillon a subi avant clivage un bombardement ionique.

Conditions expérimentales :  $V = -2,3 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 200 \text{ pA}$

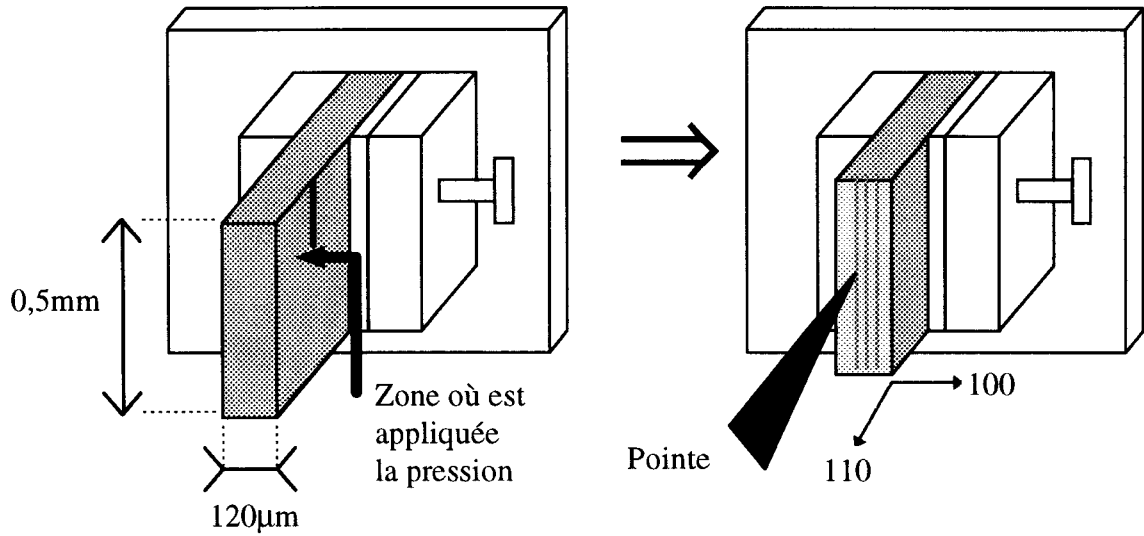


Figure 4.4 : Représentation schématique de la technique de clivage.

Le clivage est accompli en poussant doucement sur la face épitaxiée à quelques millimètres de l'entaille (figure 4.4). Une fois clivé, l'échantillon est installé sur la tête du microscope. Commence alors la recherche des structures. Le microscope n'étant pas combiné avec un microscope à balayage électronique, la technique d'approche est basée sur la détection du bord de l'échantillon. En effet, les premières structures sont souvent placées à 300 nm du bord. Pour trouver l'extrémité de l'échantillon, nous procédons de la manière suivante :

- 1) Nous positionnons la pointe à environ 10  $\mu\text{m}$  du bord en utilisant un microscope optique et détectons un courant tunnel entre la pointe et la surface.
- 2) Nous rétractons la pointe et déplaçons l'échantillon d'environ 2  $\mu\text{m}$ , dans la direction +X, pour rapprocher la pointe du bord. Ce mouvement est effectué par un moteur inertiel.
- 3) Le piézo Z est ensuite étendu afin que la pointe détecte un courant tunnel.

4) Si le courant demandé est détecté, les opérations 2 et 3 sont répétées. Si la pointe s'étend complètement sans détecter de courant, la pointe a dépassé le bord de l'échantillon. Elle est rétractée en Z et l'échantillon déplacé dans la direction  $-X$  de  $3 \mu\text{m}$ .

5) La pointe est rapprochée de la surface jusqu'à détection du courant et nous commençons à imager avec des balayages  $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ . Si les structures ne sont pas trouvées, la pointe est déplacée dans la direction  $+X$  par pas de  $200 \text{ nm}$ . Lorsque l'allongement maximal du piézo X est atteint, la pointe est rétractée et l'échantillon est déplacé dans la direction  $+X$ . La pointe est à nouveau étendue. La recherche des structures se poursuit ainsi en alternant les déplacements de la pointe et de l'échantillon.

Pour plus de clarté vu les dimensions de l'échantillon par rapport à la pointe, la figure 4.5 présente un déplacement de la pointe pour rechercher les structures épitaxiées au bord de l'échantillon. En fait, sur la tête STM1, c'est bien l'échantillon qui est déplacé et la pointe reste immobile dans la direction X; cela jusqu'à ce que la pointe ne détecte plus la surface de l'échantillon.

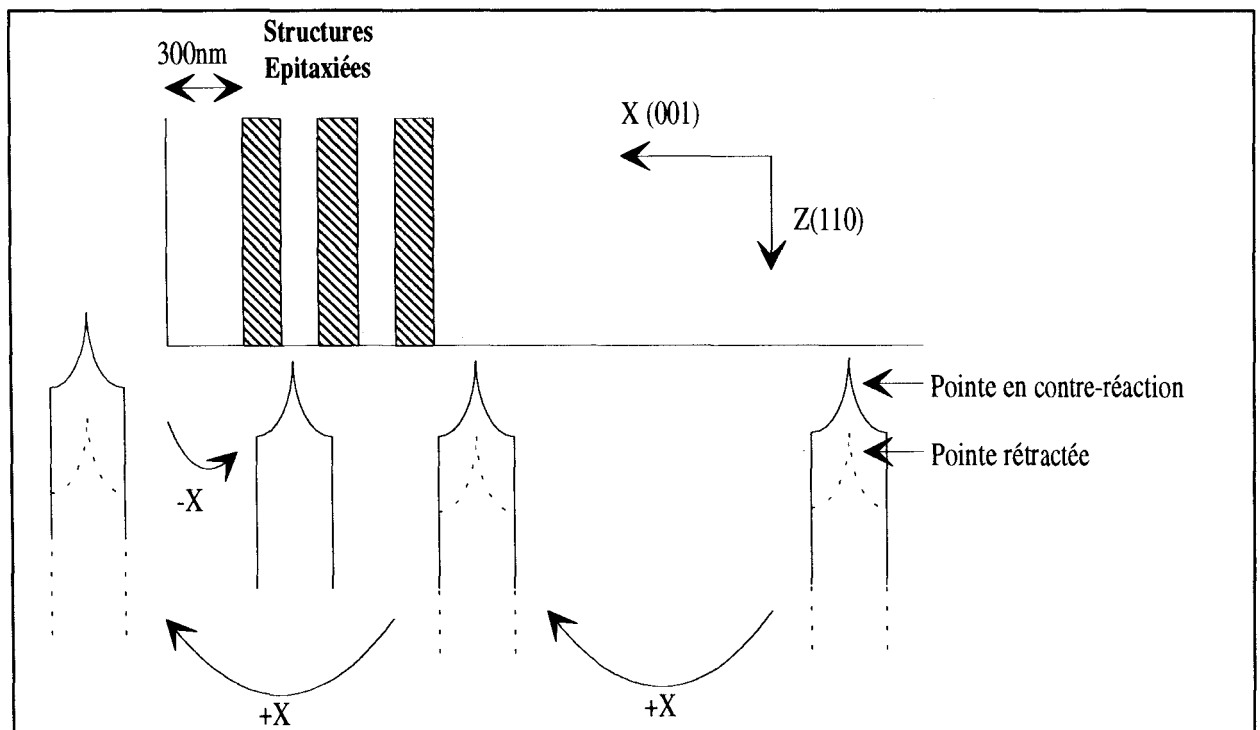


Figure 4.5 : Recherche du bord de l'échantillon, puis des structures épitaxiées sur une face clivée.

La recherche dure généralement quelques minutes. Il est rare d'endommager la pointe à moins d'avoir des structures situées trop près du bord, auquel cas l'extrémité de la pointe se tord. En effet, à l'aller, après avoir dépassé le bord, la pointe plonge dans le vide ne détectant plus de courant. Au retour, en revenant vers l'échantillon, la pointe se cogne alors contre le rebord et, vu sa finesse, se courbe. La figure 4.6 montre l'image d'une telle pointe observée en microscopie à balayage électronique.

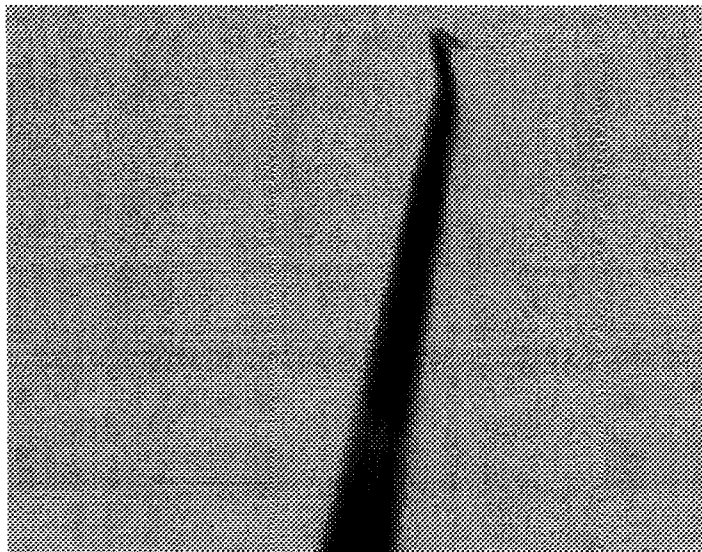


Figure 4.6 : Pointe STM endommagée lors de la recherche d'une structure, au cours de la procédure décrite figure 4.5. La structure était située à l'extrémité de l'échantillon. (Grossissement :  $\times 50\,000$ , 500 nm : -----)

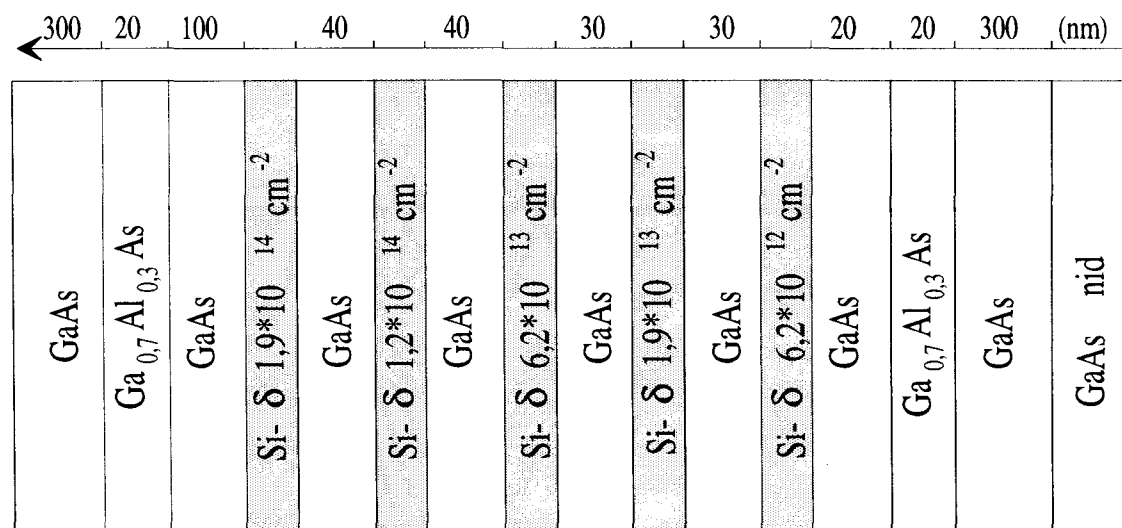
### IV.3 PLANS $\delta$ DOPES SILICIUM DANS GaAs

#### IV.3.1 DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Les échantillons sont réalisés par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats non dopés. Deux températures de croissance différentes sont adoptées : 480 °C et 580 °C. Les plans  $\delta$  sont réalisés sous flux d'arsenic en interrompant la croissance du GaAs. La durée d'interruption varie de 30 secondes à 30 minutes suivant la concentration bi-dimensionnelle du plan. Les concentrations des plans  $\delta$  sont données en monocouche (ML), où une monocouche correspond pour un plan atomique GaAs (001) à une densité d'atomes égale à  $6,25 \times 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Cinq plans  $\delta$  sont ainsi formés avec différentes concentrations : 0,01 ML; 0,03 ML; 0,1 ML; 0,2 ML; 0,3 ML.

La structure des échantillons comprenant les cinq plans  $\delta$  est donnée figure 4.7a.

a)



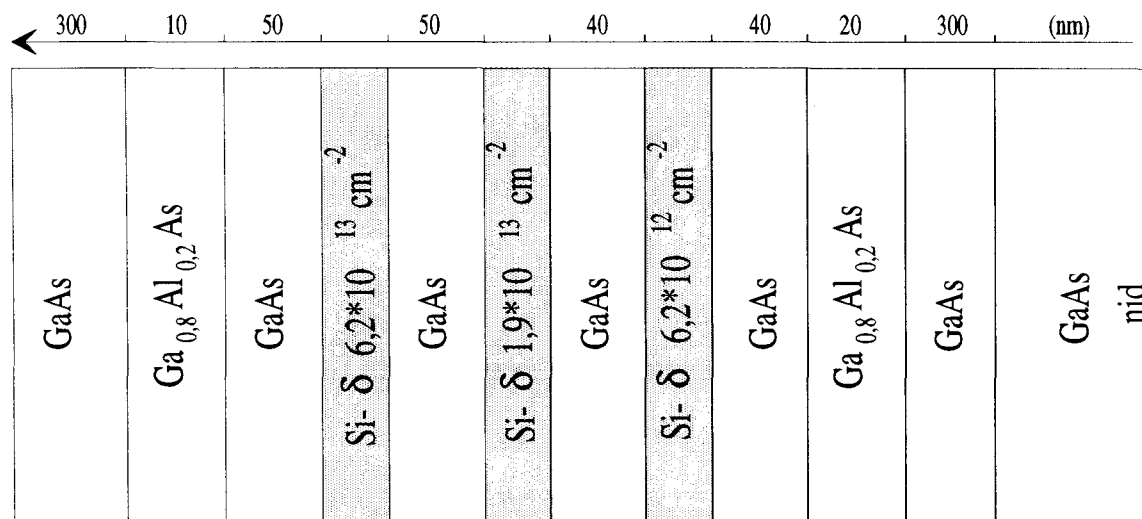
480°C, 580°C

Figure 4.7a : Schéma de la structure épitaxiée avec 5 plans  $\delta$ .

Malgré de grandes précautions lors du clivage, l'échantillon réalisé à 580 °C ne s'est jamais correctement clivé pour donner une face parfaitement lisse au niveau des plans  $\delta$ . D'autre part, les couches GaAlAs se polluent rapidement et au bout de deux heures, le nombre élevé

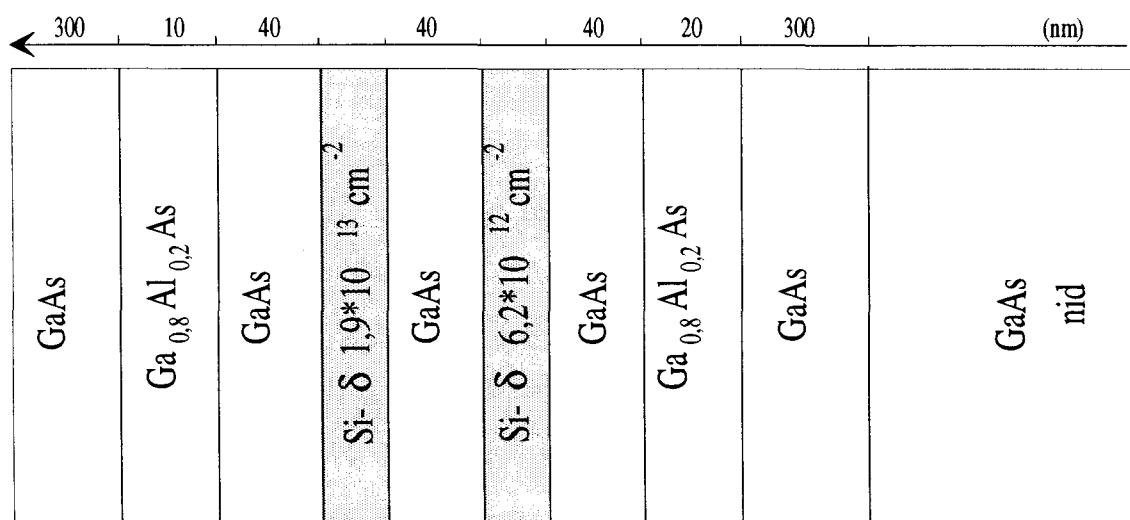
d'impuretés perturbe la stabilité de la pointe à proximité de ces couches. Le plan  $\delta$ , qui a pour concentration 0,01 ML, ne se trouve qu'à 20 nm de la couche GaAlAs. Il est alors très difficile de l'imager. Pour ces deux raisons, de nouveaux échantillons ont été réalisés en enlevant les plans  $\delta$  comportant les concentrations les plus élevées et en espaçant davantage les différentes couches. Les structures de ces échantillons sont présentées figures 4.7b et 4.7c.

b)



480°C, 580°C

c)



580°C

Figure 4.7 : Schéma des structures épitaxiées avec 2 ou 3 plans  $\delta$  seulement pour faciliter le clivage.

La figure 4.8 présente une image STM où la structure complète de l'échantillon décrit figure 4.7a est visible. La croissance de la structure a été réalisée à 480 °C. Cette image est obtenue après avoir attendu assez longtemps pour que les cinq plans  $\delta$  soient décorés par la pollution. Ils sont ainsi observables à grande échelle ( $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ).

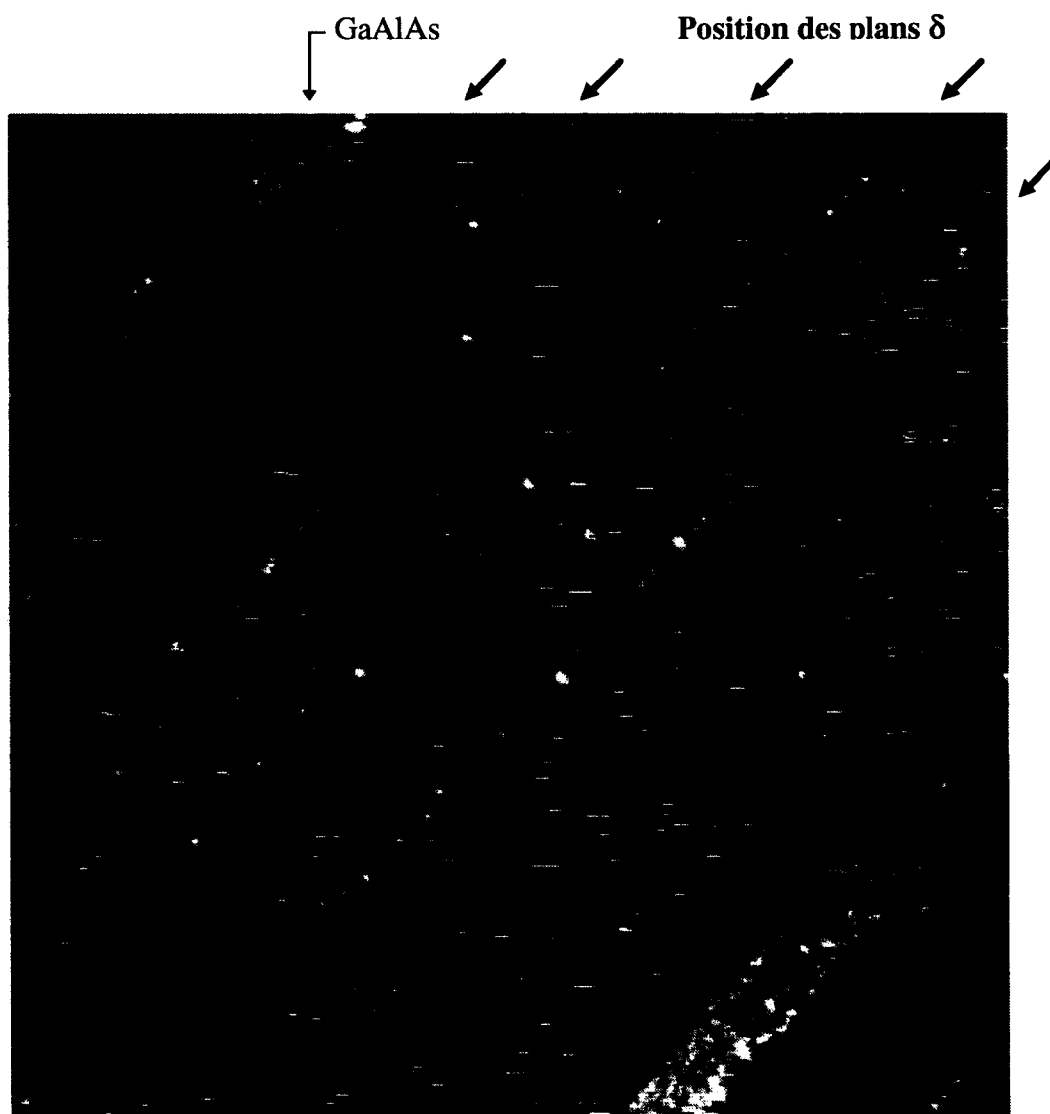


Figure 4.8 : Image STM des 5 plans  $\delta$  et des 2 couches GaAlAs. La structure de l'échantillon est schématisée figure 4.7a. ( $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ).  
Conditions expérimentales :  $V = 1,81 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 100 \text{ pA}$



### IV.3.2 MISE EN EVIDENCE DU DOPAGE PAR SPECTROSCOPIE

Dans notre cas, le plan  $\delta$  dopé silicium dans GaAs correspond à l'incorporation d'atomes de silicium avec une concentration égale à une fraction d'une monocouche ( $6,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ). Si les atomes de silicium dans GaAs sont observables en STM, ils ne doivent être compris que dans une bande très étroite perpendiculaire à la direction (001), une couche atomique dans le cas idéal, quelques couches atomiques en pratique. Malgré les deux couches GaAlAs qui aident à localiser la région qui contient les plans  $\delta$ , il ne semble pas évident a priori de trouver immédiatement les atomes de silicium à la résolution atomique. Cependant, ces atomes modifient les propriétés électroniques du matériau. En effet, comme dans le cas d'un échantillon dopé n, le niveau de Fermi sur un plan  $\delta$  dopé silicium est positionné à proximité ou dans la bande de conduction selon la concentration des dopants Si. Ceci contraste avec la position du niveau de Fermi dans le GaAs non dopé, qui se trouve plus proche de la bande de valence que de la bande de conduction (cf. chapitre III). Cette variation de la position du niveau de Fermi entre le GaAs non dopé et le plan  $\delta$  ne se fait pas de manière abrupte, l'écrantage étant faible. Par conséquent, l'extension électronique du plan  $\delta$  est plus large que son extension spatiale. Or, le troisième chapitre a montré l'efficacité de la spectroscopie STM pour déterminer les propriétés électroniques des semi-conducteurs III-V clivés dans la direction (110). Par suite, nous pouvons localiser les plans  $\delta$  en utilisant cette technique.

Dans ce paragraphe, nous présentons des spectres mesurés sur l'échantillon décrit figure 4.7c. Celui-ci comprend deux plans  $\delta$  ayant pour concentration surfacique respective  $6,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  et  $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Sa température de croissance est égale à  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les spectres, chacun étant la moyenne d'un certain nombre de mesures (entre 4 et 8), sont effectués à six endroits bien précis, comme le montre la figure 4.9 : a) sur la couche GaAs à droite de la couche GaAlAs d'épaisseur 20 nm, b) sur la couche GaAlAs d'épaisseur 20 nm, c) entre cette dernière couche et le plan  $\delta$  ayant pour concentration 0,01 ML, d) entre les deux plans  $\delta$ , e) entre le plan  $\delta$  ayant pour concentration 0,03 ML et la seconde couche GaAlAs, f) sur la couche GaAs à gauche de la couche GaAlAs.

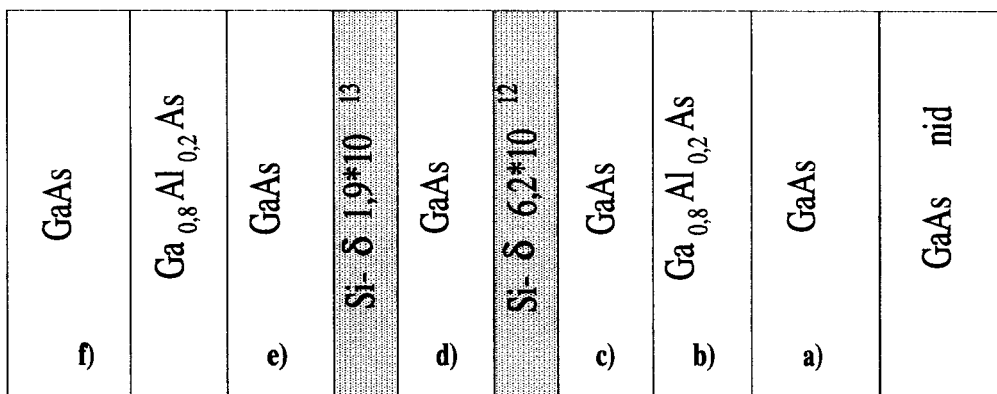


Figure 4.9 : Position des différents spectres le long de la structure contenant les 2 plans  $\delta$ .

Pour mieux caractériser l'effet des plans  $\delta$ , nous utilisons une rampe en Z d'amplitude  $-6 \text{ \AA}$  pendant le spectre. La figure 4.10 montre les différentes conductances obtenues en fonction de l'endroit où sont accomplies les mesures.

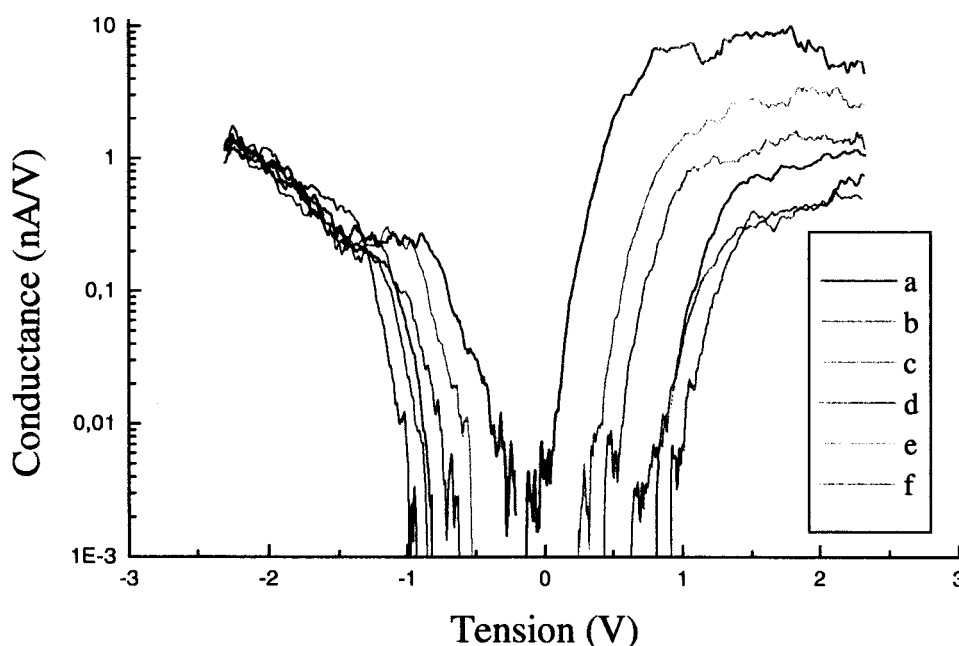


Figure 4.10: Conductances en fonction de la position des spectres le long de la direction (001)  
 Conditions de contre-réaction :  $V = -2,3 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 300 \text{ pA}$

Comme au chapitre III, pour mieux comprendre les variations entre les différents spectres, une structure semblable est simulée en utilisant le programme du DHS [4.14]. Le substrat et les couches GaAs sont dopés n avec une concentration de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . La largeur des deux plans  $\delta$  est fixée à  $10 \text{ \AA}$ . Leur concentration volumique respective d'atomes de silicium est égale à  $6,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $1,86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La figure 4.10 représente les variations du bas de la bande de conduction dans la direction (001). Les flèches sur cette figure sont placées aux positions où sont mesurés les différents spectres.

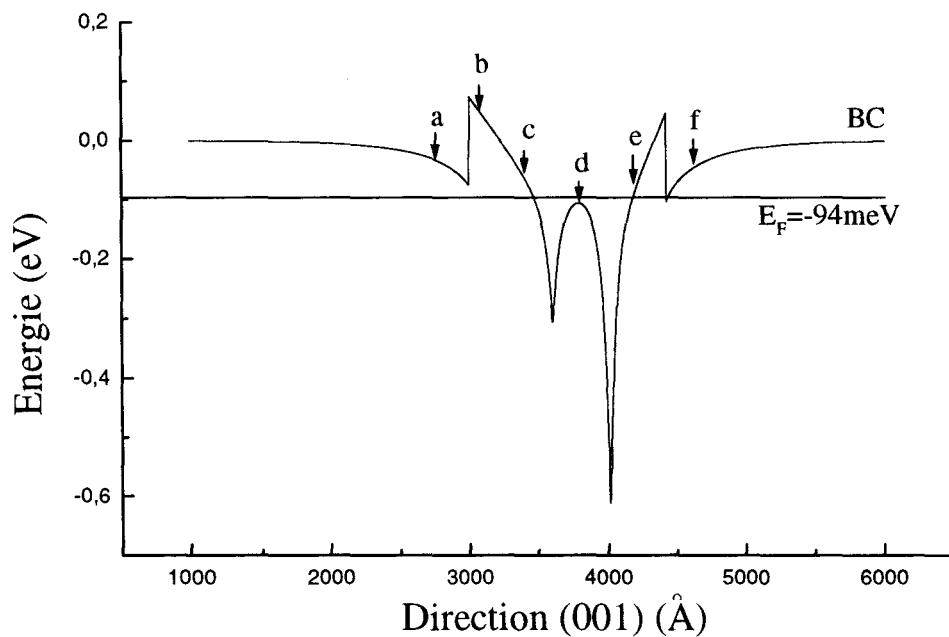


Figure 4.11 : Diagramme des variations de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi le long de la direction (001). Substrat de type n dopé  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Largeur supposée des plans  $\delta$  :  $10 \text{ \AA}$ .

Pour les spectres mesurés dans les couches GaAs, une bosse caractéristique d'un dopage apparent de type n est visible. Le niveau de Fermi se trouve donc proche de la bande de conduction ou dans la bande de conduction en fonction de l'endroit où sont relevés les spectres. Le semi-conducteur est donc de type n autour des plans  $\delta$ , sur une distance d'au

moins 800 Å. Comme le substrat est faiblement dopé p, la variation de la courbure de bande induite par les plans de dopage s'étend sur une telle distance.

A polarisation négative, l'apparition d'une bosse suivant la position des spectres varie avec la tension. En observant la figure 4.11, entre les deux plans  $\delta$ , le semi-conducteur est dégénéré. Par suite, bien que la pointe induit une courbure de bande positive, il suffit d'appliquer une faible polarisation négative pour vider les états occupés du semi-conducteur; d'où l'observation d'une variation importante de la conductance dès une tension de -0,3 V (spectre d). En ce qui concerne les autres spectres sur les couches GaAs, le niveau de Fermi se trouve sous la bande de conduction. Il faut alors atteindre une tension négative plus élevée pour commencer à courber la bande de conduction de telle manière à amener le bas de cette bande sous le niveau de Fermi, à la surface du semi-conducteur. Il y a alors formation d'une zone d'accumulation, qui permet aux électrons localisés dans cette zone de participer au courant tunnel. Ces électrons sont à l'origine de la bosse observée sur les spectres a, b, c, e. Son apparition est d'autant plus retardée que la différence entre le niveau de Fermi et la bande de conduction est grande à tension nulle. C'est pourquoi la bosse est d'abord observable sur le spectre e, puis sur le spectre c et enfin sur les spectres a et b en fonction de la polarisation.

Les mêmes arguments expliquent les variations de la conductance à polarisation positive en fonction de la position des spectres. Lorsque le semi-conducteur est dégénéré, la conductance croît très rapidement pour des tensions faibles (spectre d). Par contre, quand le niveau de Fermi du semi-conducteur est sous la bande de conduction, il faut atteindre une polarisation plus élevée pour amener le niveau de Fermi de la pointe en face de la bande de conduction du semi-conducteur (spectres a, b, c, e).

Finalement, la bosse n'apparaît pas dans la conductance mesurée sur la couche GaAlAs. En raison d'une largeur de bande interdite plus grande que dans le GaAs, le niveau de Fermi est très éloigné de la bande de conduction. Nous pensons que lorsque la bande de conduction commence à être courbée suffisamment pour passer sous le niveau de Fermi, à la surface du semi-conducteur, le niveau de Fermi de la pointe se trouve déjà en face des états occupés de la bande de valence, ce qui masque alors les densités d'états occupés de la bande de conduction.

Les effets associés aux variations de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi du semi-conducteur se retrouvent sur l'image STM à polarisation positive, figure 4.12. Sur cette figure, les variations en Z correspondent bien aux variations de la bande de conduction de la figure 4.11. Les plans  $\delta$  sont très clairs, signe d'une densité d'états importante dans la bande de conduction; les couches GaAlAs sont sombres, ce qui signifie une densité d'états plus faible. La figure 4.12 donne en outre une idée de l'extension électronique des plans  $\delta$ . Une image à polarisation positive nous permet ainsi de localiser précisément la zone où se trouvent les dopants. Nous pouvons à présent imager à la résolution atomique pour observer l'effet électronique induit par un dopant.

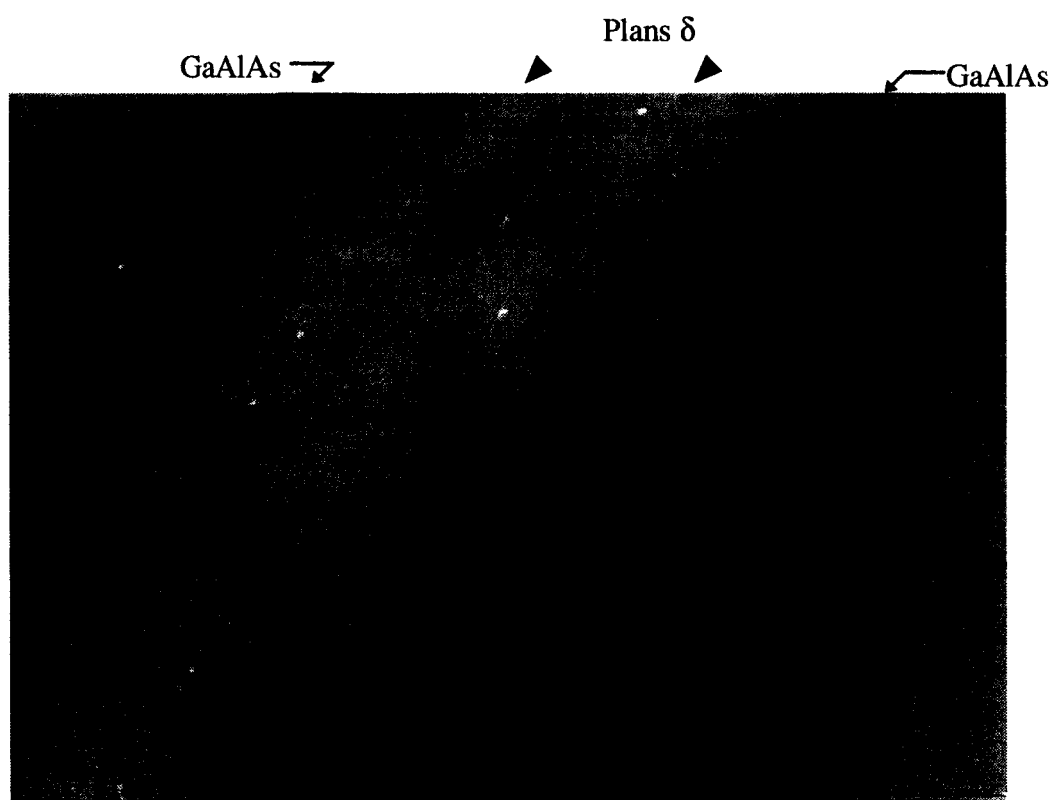


Figure 4.12 : Image STM de la structure décrite figure 4.7c, obtenue à polarisation positive. Les deux plans  $\delta$  correspondent aux deux bandes les plus claires. ( $300 \times 230 \text{ nm}^2$ )  
Conditions expérimentales :  $V = +2,5 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 150 \text{ pA}$

#### IV.4 OBSERVATION STM DE DONNEURS $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ET D'ACCEPTEURS $\text{Si}_{\text{As}}$

##### IV.4.1 IMAGES STM DE DONNEURS $\text{Si}_{\text{Ga}}$

Considérons un échantillon d'arséniure de gallium. Supposons qu'il comporte une certaine concentration d'atomes de silicium. Si cette concentration est inférieure à quelques  $10^{18}$  atomes/cm<sup>3</sup>, les atomes de silicium se substituent principalement aux atomes de gallium. Ils apportent chacun un électron au cristal et sont ainsi dénommés donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ . Le semi-conducteur est alors dopé n. Lorsque l'échantillon est clivé pour exposer une face (110), un certain nombre de donneurs peuvent se trouver en surface ou dans les quelques couches atomiques sous la surface. Nous nous proposons d'étudier leur effet sur l'image STM.

Au chapitre III, nous avons effectué de la spectroscopie sur des échantillons GaAs dopé n. A polarisation positive, la pointe induit une courbure de bande qui provoque la création d'une zone déplétée pour la partie de la surface située sous la pointe (diagramme 4.13a). Si un donneur silicium se trouve dans cette région déplétée, il est ionisé et ainsi chargé positivement. Il est à l'origine d'un potentiel de Coulomb local, qui tend à diminuer la courbure de bande, comme le montre le diagramme 4.13a. Il en résulte une augmentation de la densité d'états en bande de conduction. Lors d'une image à courant constant, la pointe s'éloigne donc de la surface au-dessus d'un atome de silicium. A polarisation positive, un donneur produit une protusion qui se superpose aux atomes de gallium.

A polarisation négative, les électrons passent par effet tunnel des états pleins de la bande de conduction et de la bande de valence vers les états vides de la pointe. Pour un échantillon de type n et pour des polarisations de contre-réaction comprises entre -1,6 eV et -3,0 eV, la courbure de bande est négative. Le potentiel de Coulomb créé par le donneur tend à renforcer la courbure de bande négative. Ceci engendre localement une augmentation de la densité d'états occupés en bande de conduction. En bande de valence, la courbure de bande négative entraîne une diminution de la densité d'états. Cependant, nous avons vu chapitre III, que la contribution du courant était principalement due aux états situés à proximité du niveau de

Fermi du semi-conducteur, pour une polarisation négative de l'échantillon. Dans notre cas, ces états correspondent aux états pleins de la bande de conduction. Par conséquent, les états occupés de la bande de conduction contribuent majoritairement au courant tunnel par rapport à ceux de la bande de valence. De façon quantitative, l'augmentation des états de la bande de conduction est plus grande que la diminution des états de la bande de valence. Pour maintenir un courant constant, la pointe doit donc s'éloigner de la surface au-dessus d'un donneur. A polarisation négative, un donneur se caractérise à nouveau par une protusion superposée cette fois-ci aux atomes d'arsenic.

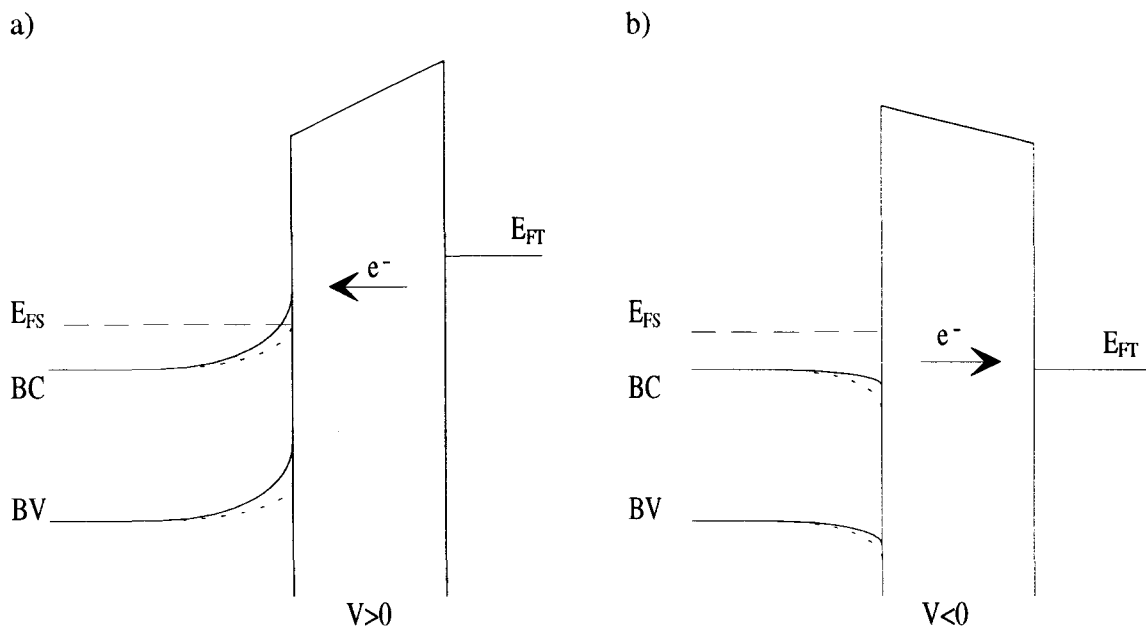


Figure 4.13 : Diagramme en énergie d'une jonction GaAs/vide/Tungstène en présence d'un donneur  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ . Les traits en pointillé reflètent la modification des courbures de bande provoquée par un potentiel de Coulomb local.

Au paragraphe IV.3.2, nous avons montré que la région où se trouvaient les plans  $\delta$  avait une concentration en dopants de type n. Par conséquent, l'analyse accomplie ci-dessus pour décrire l'effet des donneurs sur une image STM est valable dans notre cas. La figure 4.14 donne un exemple de deux donneurs situés sous la surface GaAs (110). L'image effectuée à polarisation négative présente deux protusions superposées aux atomes d'arsenic. L'extension spatiale des

protusions est égale à 25 Å. Cette extension est comparable à celle donnée par d'autres travaux [4.11, 4.15].

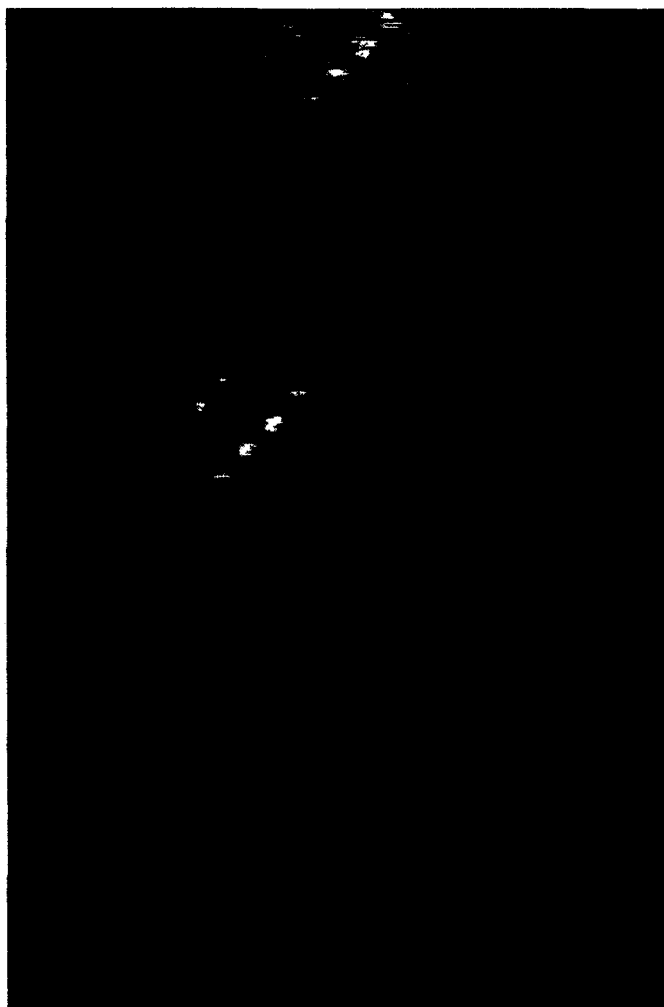


Figure 4.14 : Surface GaAs (110) comportant deux donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  ( $70 \times 100 \text{ \AA}^2$ ).  
Conditions de contre-réaction :  $V = -2,05$  volts,  $I_0 = 100$  pA

Une autre manière d'observer l'effet très local du potentiel de Coulomb induit par les donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  consiste à effectuer des spectres sur un donneur et autour du donneur à quelques angströms seulement de ce dernier. La figure 4.15 présente deux spectres, l'un réalisé sur le donneur, l'autre à 24 Å du donneur. Les spectres sont accomplis sans rampe.



La position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction montre que l'échantillon est bien dopé n. Comme il n'y a pas de rapprochement en Z pendant la mesure des spectres, la bosse induite par la densité d'états des donneurs n'est pas visible sur la conductance mesurée à 24 Å du dopant. De même, la dynamique de la conductance est trop faible pour voir une variation de la courbure de bande à polarisation positive. Nous observons tout de même un point de croisement entre les deux spectres autour de 0,8 V. Ceci laisse présager une courbure de bande positive plus grande pour le spectre mesuré à 24 Å du dopant, en accord avec la présence d'un potentiel de Coulomb. A polarisation négative, une forte densité électronique dans la bande interdite est observée au-dessus du dopant. L'atome de silicium donne bien naissance à un potentiel de Coulomb, qui courbe négativement la bande de conduction et permet ainsi à un plus grand nombre d'états de participer au courant tunnel.

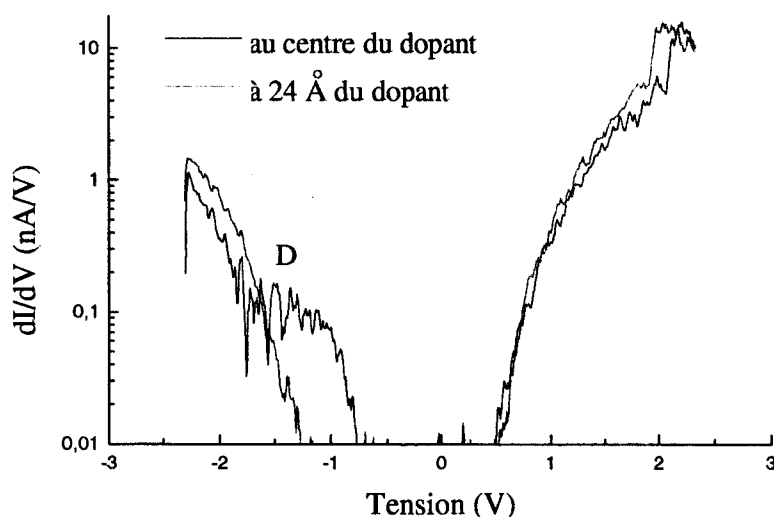


Figure 4.15 : Effet du potentiel de Coulomb induit par un donneur sur la conductance  
Conditions de contre-réaction :  $V = -2,3$  volts,  $I_0 = 300$  pA.

Finalement, la figure 4.16 présente un plan  $\delta$  à la résolution atomique. Le nombre d'atomes de silicium introduits dans ce plan a pour concentration  $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Ce plan appartient à l'échantillon décrit figure 4.7a. Sa croissance a été effectuée à une température de 480 °C. L'image 4.16 est réalisée à polarisation négative. Elle expose donc les densités d'états associées aux atomes d'arsenic. Neuf donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  sont visibles le long de la direction (110).

Ils sont signalés par la lettre D. Leur étalement dans la direction (001) est égale à 80 Å, en moyenne.

L'origine des tâches A est discutée dans la partie suivante.

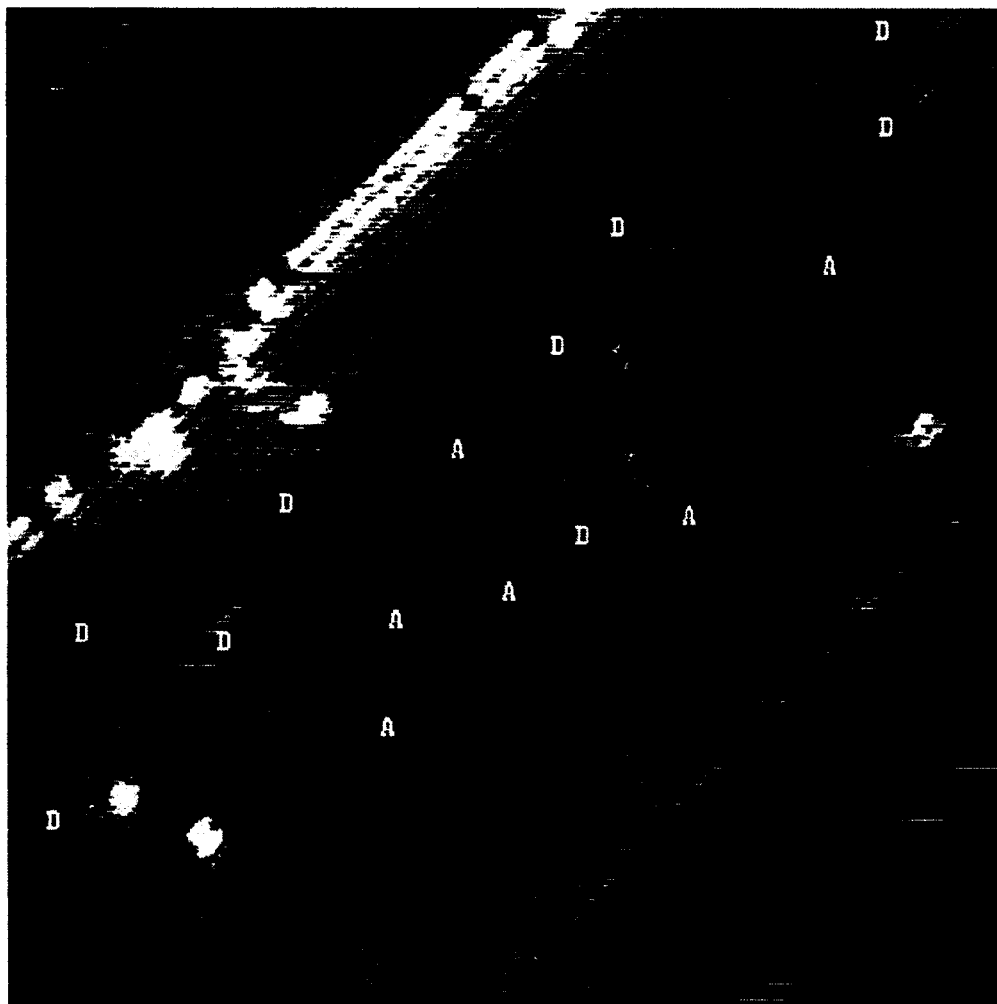


Figure 4.16 : Image STM d'un plan  $\delta$  dopé Si à la résolution atomique ( $44 \times 44 \text{ nm}^2$ ).  
Observation des donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  (D).  
Conditions expérimentales :  $V = -2,05 \text{ volts}$ ,  $I_0 = 100 \text{ pA}$

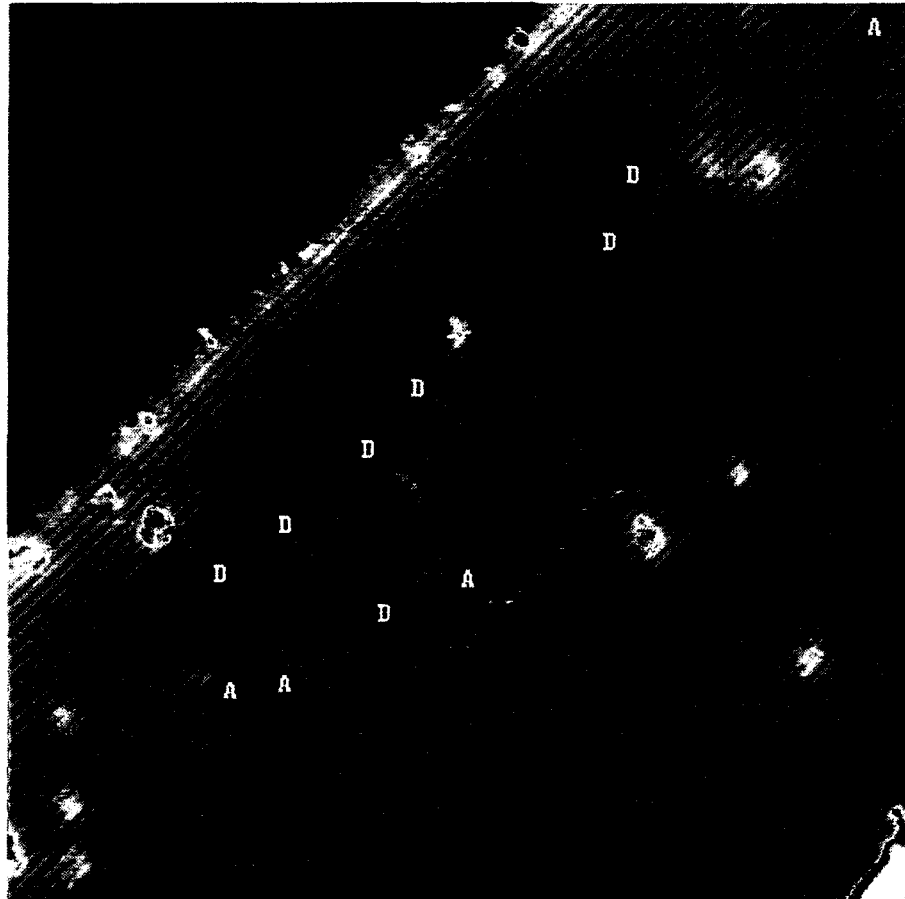
#### IV.4.2 IMAGES STM D'ACCEPTEURS Si<sub>As</sub>

En examinant attentivement la figure 4.16, nous distinguons aussi des tâches claires entourées d'une zone sombre superposée aux atomes d'arsenic. Elles sont dénotées par la lettre A. Leur zone sombre est un peu plus large que l'extension spatiale des donneurs Si<sub>Ga</sub>. Cependant leur nombre est inférieur au nombre de donneurs (6 contre 9).

Pour mieux les caractériser, il est intéressant de travailler en mode dual. Deux images sont réalisées simultanément à deux polarisations de signe opposé (figure 4.17). La figure 4.17a ressemble à la figure 4.16. Quelques tâches A sont observables. A polarisation positive, figure 4.17b, les couches atomiques contenant le plan  $\delta$  apparaissent plus claires que le GaAs non dopé, pour les raisons décrites au paragraphe IV.3.2. Dans ces couches, les tâches A sont à présent sombres. Les tâches A sont donc sensibles à la polarisation de la jonction tunnel. Leur étude fine par spectroscopie nous permet de les identifier à des accepteurs Si<sub>As</sub> dans un milieu de type n.

En effet, un accepteur introduit une charge négative. Cette charge donne naissance à un potentiel de Coulomb, qui produit une augmentation de la densité d'états en bord de valence et une diminution de la densité d'états en bande de conduction. A polarisation négative, la pointe sonde les états de la bande de valence. Pour maintenir un courant constant, au-dessus d'un accepteur, la pointe s'éloigne donc de la surface. L'image correspond à une protusion superposée aux rangées d'atomes d'arsenic. Feenstra et al. montre que le potentiel de Coulomb induit par une charge négative adsorbée sur une surface GaAs (110) dopée n a pour extension spatiale 10 à 15 Å [4.16]. C'est ce que nous pouvons observer figure 4.18a pour l'accepteur A1. A polarisation positive, une image à courant constant entraîne un rapprochement de la pointe vers la surface au-dessus d'un accepteur, dû à la diminution de la densité d'états en bande de conduction. Il apparaît alors une dépression superposée aux atomes de gallium, présentée figure 4.18b.

a)



b)

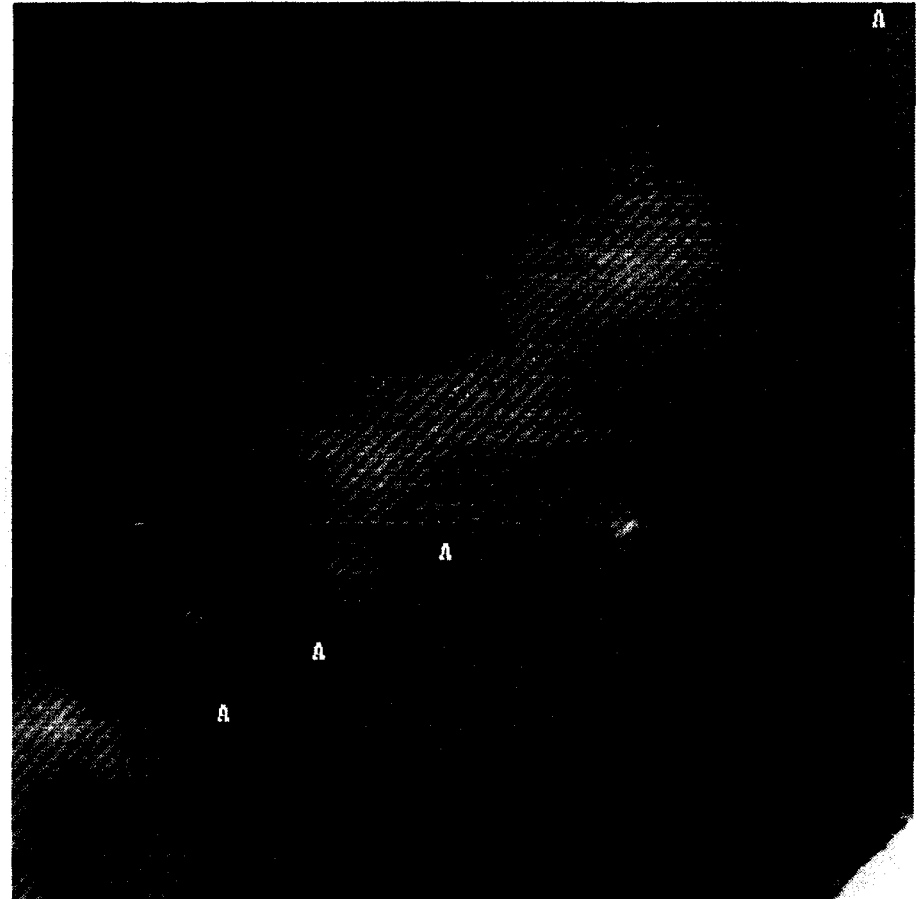
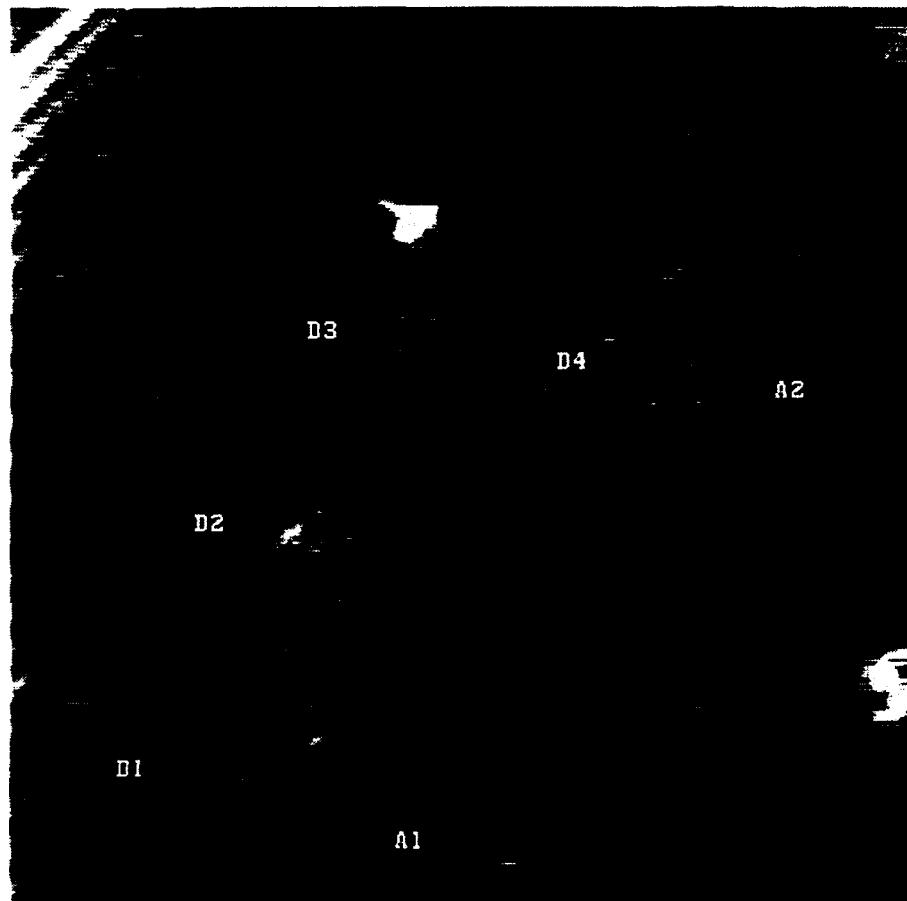


Figure 4.17 : Images STM,  $52 \times 52 \text{ nm}^2$ , en mode dual d'un plan  $\delta$  (concentration  $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , température de croissance  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  
Observation de donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  (D) et d'accepteurs  $\text{Si}_{\text{As}}$  (A).  
Conditions expérimentales :  $I_0 = 100 \text{ pA}$ , a)  $V = -2,0 \text{ volts}$ , b)  $V = +1,7 \text{ volts}$

a)



b)

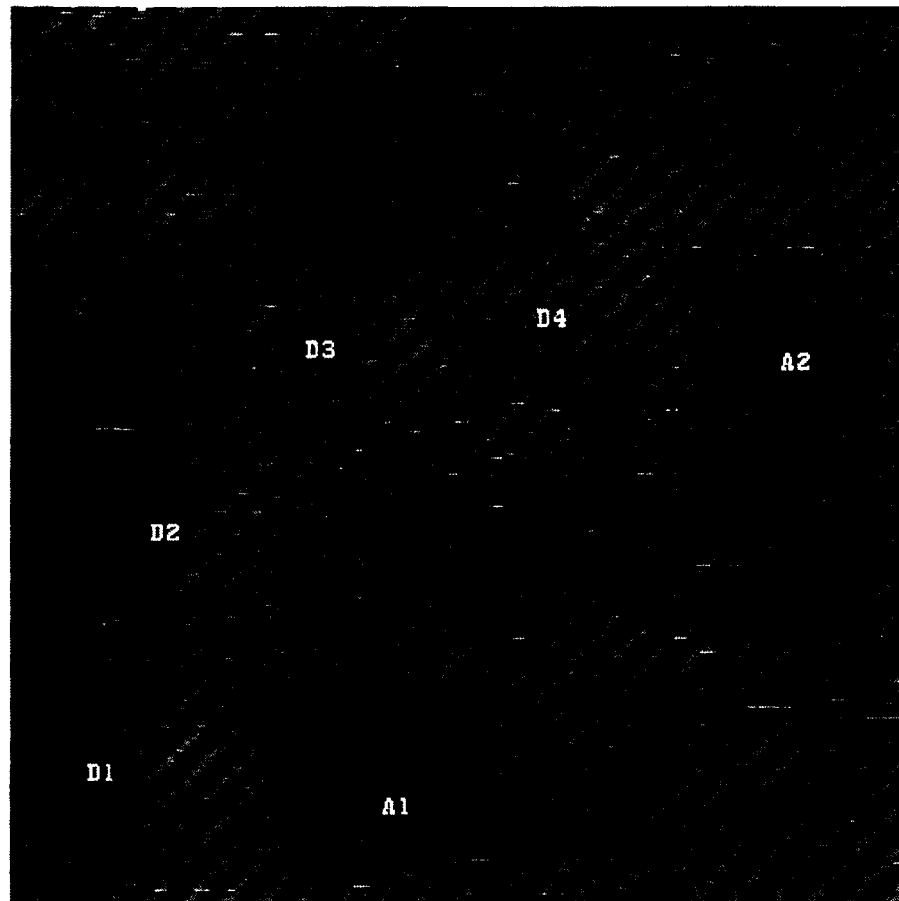


Figure 4.18 : Images STM,  $22 \times 22 \text{ nm}^2$ , en mode dual d'un plan  $\delta$  (concentration  $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , température de croissance  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  
Observation de donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  (D) et d'accepteurs  $\text{Si}_{\text{As}}$  (A).  
Conditions expérimentales :  $I_0 = 100 \text{ pA}$ , a)  $V = -2,0 \text{ volts}$ , b)  $V = +2,0 \text{ volts}$

Cependant, à polarisation positive, cette dépression créée par l'accepteur  $\text{Si}_{\text{As}}$  semble, certaines fois, avoir une largeur plus importante que celle produite uniquement par le potentiel de Coulomb. De même, à polarisation négative, la protusion se trouve entourée par une zone sombre. Par suite, l'accepteur engendre un second effet. Pour satisfaire la neutralité du semi-conducteur, la charge négative de l'accepteur est compensée par une zone de charge d'espace positive induite par les donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ . Cet effet supplémentaire provoque une courbure de bande positive, qui rend plus difficile le passage par effet tunnel des électrons de la bande de conduction quelque soit le signe de la polarisation. Il en résulte, pour une image à courant constant, une dépression, superposée aux atomes de la surface, autour d'un accepteur. Celle-ci a pour largeur 40 Å. Cette valeur est un peu plus faible que celle donnée par R. Feenstra et al., environ 100 Å [4.16]. Ceci s'explique par la grande proximité du donneur D1. Il provoque une courbure de bande négative, qui s'oppose à l'effet engendré par la zone de charge d'espace.

La tâche A2 a les mêmes propriétés que la tâche A1. Elle correspond aussi à un accepteur. Cependant, son effet est plus restreint, comme le montre la vue en coupe, figure 4.19. A polarisation négative, la corrugation au-dessus de la protusion est plus faible. A polarisation positive, la dépression est aussi moins profonde. Nous pensons que cet accepteur se trouve dans une couche plus éloignée sous la surface [4.9, 4.10]. Cette conclusion est aussi valable dans le cas des donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ . La figure 4.20 présente la corrugation observée au-dessus des donneurs, à polarisation positive. Trois corrugations différentes apparaissent. Elles reflètent trois couches différentes à partir de la surface, sur lesquelles se trouvent les donneurs. Par conséquent, suivant la hauteur de la protusion, le STM renseigne sur la position des dopants en surface ou sous la surface.

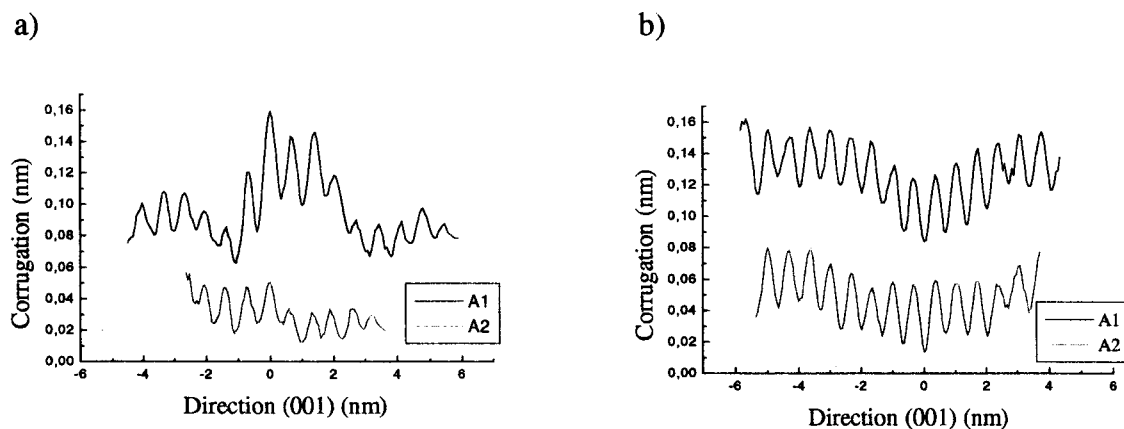


Figure 4.19 : Variations de la hauteur de la pointe au-dessus des accepteurs  $\text{Si}_{\text{As}}$  dans la direction (001). Elles sont obtenues à partir des images STM figures 4.18b.  
a) polarisation négative, b) polarisation positive

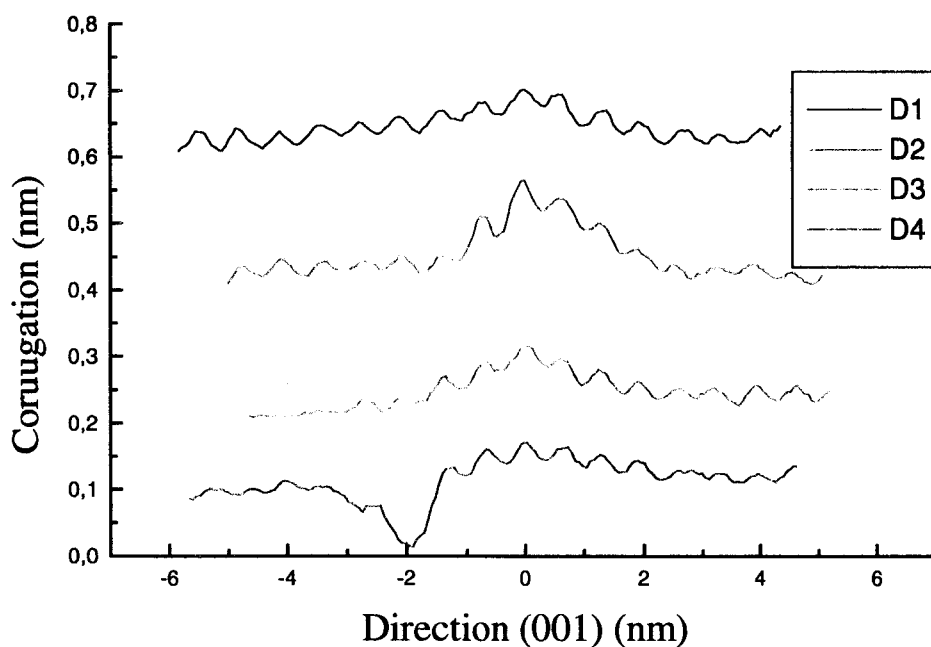


Figure 4.20 : Variations de la hauteur de la pointe au-dessus des donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  dans la direction (001), à polarisation négative. Elles sont obtenues à partir de l'image STM 4.18a.

## IV.5 CONCLUSION

Malgré de grandes difficultés pour obtenir une surface plane et vierge d'impuretés après clivage, nous avons réussi à observer à la résolution atomique des couches  $\delta$  produites par épitaxie par jets moléculaires dans du GaAs. La microscopie et la spectroscopie à effet tunnel ont révélé la nature amphotérique des atomes de silicium à l'échelle atomique. Les atomes de silicium dans GaAs peuvent à la fois se substituer aux atomes de gallium pour devenir donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  ou prendre la place des atomes d'arsenic pour être accepteurs  $\text{Si}_{\text{As}}$ . Leur nature amphotérique est connue pour réduire l'efficacité du dopage silicium dans GaAs [4.17]. Plus la concentration en silicium est élevée, plus le nombre d'accepteurs  $\text{Si}_{\text{As}}$  augmente pour compenser les donneurs  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ . Comme le montrent les figures 4.16, 4.17 et 4.18, les donneurs et les accepteurs ne semblent pas se positionner le long des mêmes rangées atomiques dans la direction  $(1\bar{1}0)$ . Au cours de la croissance, dans la direction  $(001)$ , les donneurs semblent apparaître d'abord, puis, une fois un certain seuil atteint, des accepteurs sont formés quelques angströms plus loin.

Pourtant, en comptant le nombre total de dopants sur toutes les figures du paragraphes IV.4, ce nombre est inférieur au nombre d'atomes de silicium incorporés dans la couche. En effet, pour une concentration égale à  $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , si la répartition des atomes Si s'effectuait idéalement dans un plan, il devrait y avoir un atome de silicium tous les six atomes, le long d'une rangée d'atomes de gallium, dans la direction  $(1\bar{1}0)$ . En outre, le STM permet de voir des dopants quelques couches atomiques sous la surface, trois couches sous la surface d'après la figure 4.20. Par suite, sur une distance de  $500 \text{ \AA}$ , une image STM devrait contenir 60 dopants environ. Or, nous observons en moyenne trois à quatre fois moins de dopants sur des images dont la diagonale a pour longueur  $500 \text{ \AA}$ .

Pour expliquer ce manque d'atomes Si, plusieurs hypothèses peuvent être proposées. Il se peut qu'accepteurs et donneurs se compensent mutuellement. Le STM ne peut pas alors les détecter, puisque ces complexes sont neutres. Cette hypothèse est très envisageable, lorsqu'on observe la proximité des dopants  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  et  $\text{Si}_{\text{As}}$  par rapport à l'éloignement de deux donneurs ou accepteurs (figure 4.18). Les donneurs sont généralement distants de plus de 6 nm. Par contre,



la distance moyenne entre un accepteur et un donneur est égale à 3 nm. D'autres défauts peuvent cependant expliquer le faible nombre de dopants : formation de complexes  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ -lacune de gallium et formation de clusters de silicium dans la direction  $(1\bar{1}0)$  [4.18]. Des essais supplémentaires s'avèrent donc nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes de compensation et observer leur apparition en fonction de la concentration en silicium des plans  $\delta$  et de la température de croissance.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [4.1] L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Devolp.* 14, 61 (1970)
- [4.2] G.H. Dohler, *IEEE J. Quantum Electro*, QE-22, 1682 (1986)
- [4.3] E.F. Schubert, J.E. Cunningham, W.T. Tsang, *Phys. Rev.* B36, 1348 (1987)
- [4.4] F. Capasso, A. Cho, K. Mohammed, P. Foy, *Appl. Phys. Lett.* 46, 664 (1985)
- [4.5] L. Sorba, G. Bratina, G. Ceccone, A. Antonini, J. Walker, M. Micovic, A. Franciosi, *Phys. Rev.* B43, 2450 (1991)
- [4.6] A. Buyanov, P. Holtz, W. Chen, B. Monemar, T. Anderson, J. Thordson, *Appl. Phys.Lett.* 68, 3464 (1996)
- [4.7] S. Chambers, T. Trans, *Phys. Rev.* B47, 13023 (1993)
- [4.8] Y. Hashimoto, G. Tanaka, T. Ikoma, *J. Vac. Sci. Technol.* B12, 125 (1994)
- [4.9] M. Johnson, O. Albrektsen, R. Feenstra, H. Salemink, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2923 (1993)
- [4.10] K. Chao, A. Smith, C. Shih, *J. Vac. Sci. Technol.* B14, 948 (1996)
- [4.11] J. Zheng, X. Liu, N. Newman, E. Weber, D. Ogletree, M. Salmeron, *Phys. Rev.Lett.* 72, 1490 (1994)
- [4.12] M. Johnson, P. Koenraad, W. van der Vleuten, H. Salemink, J. Wolter, *Phys. Rev. Lett.* 75, 1606 (1995)

- [4.13] OMICRON, Idsteiner Str. 78, D-65232 Taunusstein, Allemagne
  
- [4.14] O. Vanbésien, Communications privées
  
- [4.15] J. Stroschio, R. Feenstra, D. News, A. Fein, *J. Vac. Sci. Technol.* A6, 499 (1988)
  
- [4.16] J. Stroschio, R. Feenstra, *J. Vac. Sci. Technol.* B6, 1472 (1988)
  
- [4.17] J. Whelan, J. Struthers, J. Ditzenberger, *Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics*, Prague 1960, p. 943
  
- [4.18] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, K. Urban, *Phys. Rev.* B54, 10288 (1996)

**CONCLUSION**

**GENERALE**

## **CONCLUSION GENERALE**

Les objectifs de ce travail étaient multiples sur le plan technique :

- mise au point d'un bâti STM en UHV,
- réalisation de pointes STM fiables,
- clivage de semi-conducteurs III-V sous ultra-vide,
- mise au point de la spectroscopie STM.

Outre cet apport technique, la finalité était de coupler la résolution atomique à une spectroscopie locale, indispensable pour compléter les informations données par les images à l'échelle atomique et permettre leur interprétation. Une fois ces objectifs atteints, nous avons pu étudier des surfaces et interfaces de semi-conducteurs III-V : hétérostructures GaAs-GaAlAs et GaAs-GaAsP. La contribution originale a été l'observation pour la première fois de plans de dopage silicium.

Cliver les semi-conducteurs III-V selon la direction (110) s'est avéré être une technique efficace pour examiner à la résolution atomique des structures épitaxiées dans la direction (001). Associée à la spectroscopie STM, elle nous a permis de mesurer localement les largeurs de bande interdite (GaAs, GaAlAs, GaAsP). Appliquée au plan de dopage, une étude physique fine des dopants a pu être accomplie. Dans ces plans, nous avons identifié ces dopants : sous la surface (110), ils présentent une structure électronique délocalisée qui donne naissance à une protusion ou une dépression suivant le type de dopant et la polarisation de la jonction. Leur extension spatiale varie entre 25 et 40 Å. Ils sont majoritairement donneurs ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ), mais ils peuvent aussi se substituer aux atomes d'arsenic pour devenir accepteurs ( $\text{Si}_{\text{As}}$ ).

Finalement, ce travail a donné un aperçu des précautions à prendre pour travailler en mode spectroscopique. En effet, la spectroscopie dépend de la sonde qui effectue les mesures : la pointe. Cette thèse a montré l'importance de la pointe. Elle est l'élément fondamental du STM. Elle mérite donc de lui consacrer le temps nécessaire à son élaboration. Ainsi, pour mettre au point notre technique de préparation des pointes, il nous a fallu plusieurs mois et plus d'une

centaine de pointes ont été fabriquées et testées. Actuellement, la grande majorité des pointes donne une résolution atomique stable dans le temps et des spectres reproductibles, dont les variations dépendent principalement des densités d'états de la surface. La spectroscopie nous a aidés à mieux comprendre les propriétés électroniques de l'apex et à mieux dominer le comportement versatile des pointes. Cette plus grande maîtrise de l'apex nous ouvre de nouveaux champs d'application du STM : le STM peut à présent être utilisé pour manipuler, grâce à la pointe, de manière reproductible, la matière ou accomplir de la lithographie à l'échelle nanométrique.

# **ANNEXE**

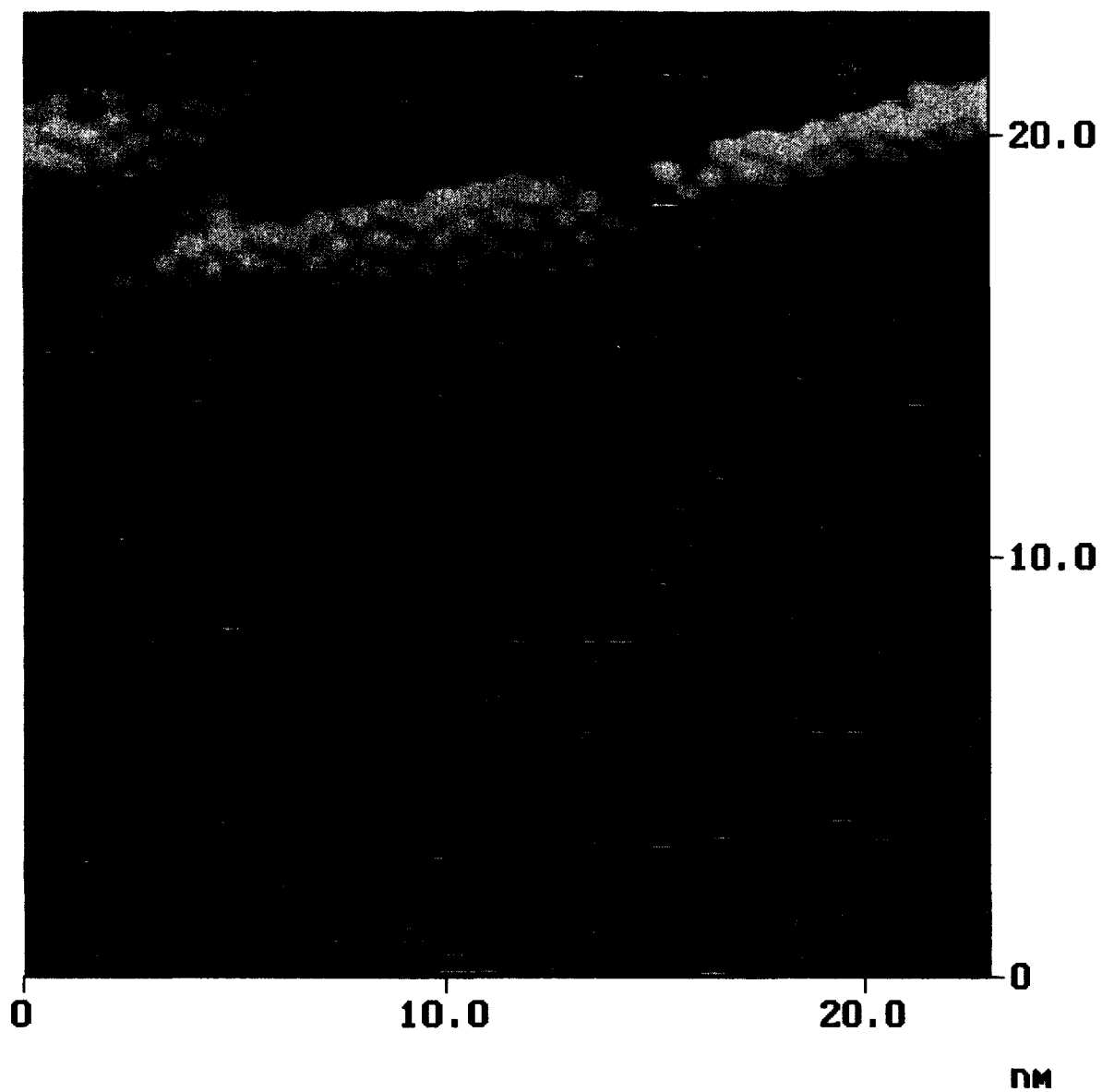
## ANNEXE

L'annexe présente un certain nombre d'images STM. Celles-ci ont été réalisées pour mettre au point le microscope lui-même, la fabrication des pointes, la technique de clivage et le mode spectroscopique. Les échantillons test sont des surfaces de silicium (111) et (100), et des surfaces clivées (110) de semi-conducteurs III-V.

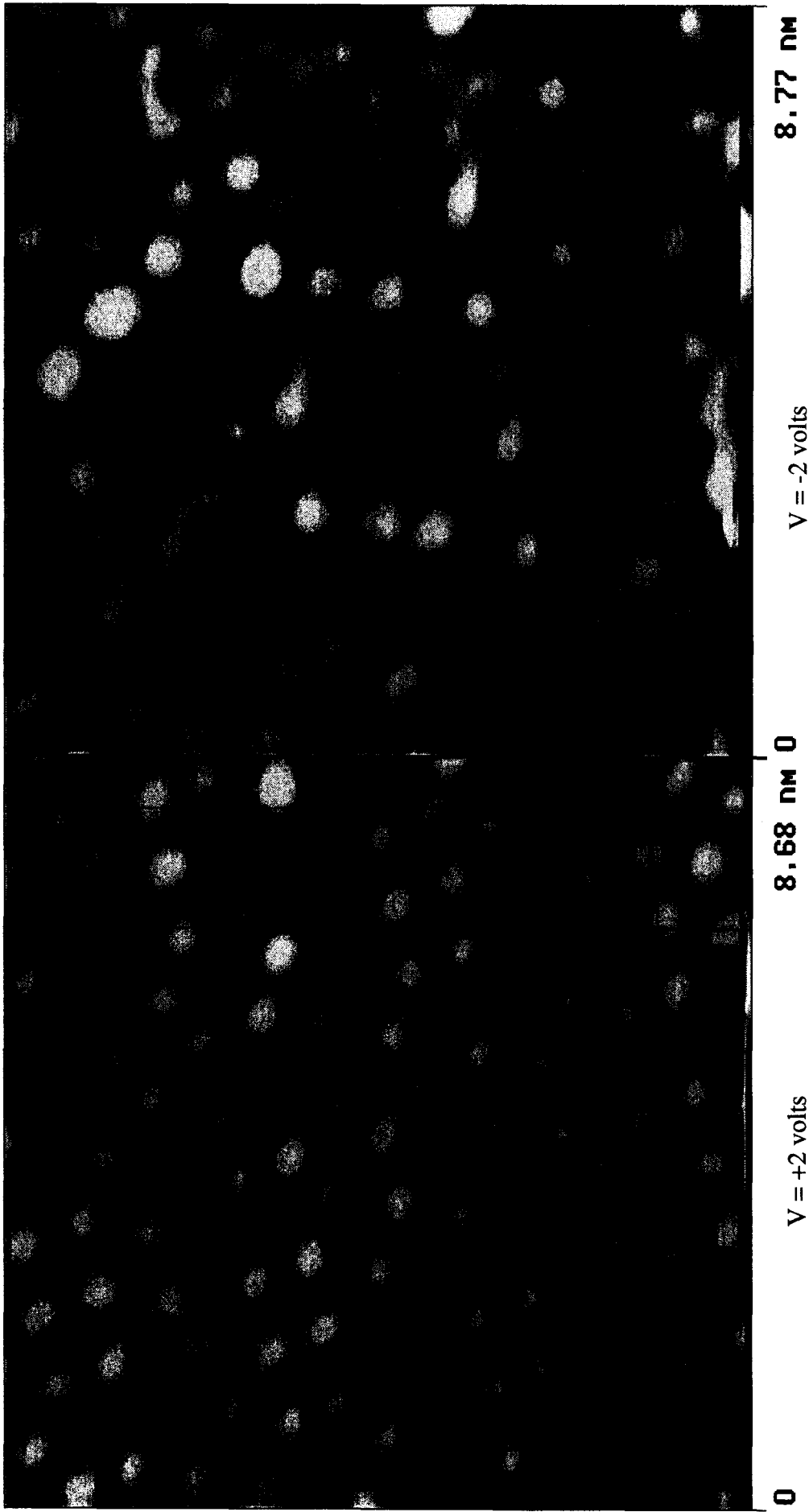
### Liste des figures :

- A1 : Image STM d'une marche atomique sur une surface Si (111)-7×7.
- A2 : Images STM à polarisations de signe opposé d'une surface Si (111)-7×7.
- A3 : Image STM d'un désaccord de maille sur une surface Si (111)-7×7.
- A4 : Nanolithographie sur une surface Si (111)-7×7.
- A5 : Image STM d'une surface Si (100)-2×1 à grande échelle.
- A6 : Image STM d'un super réseau n-p dans GaAs.
- A7 : Image STM d'un multipuits quantique GaInAs/GaAs
- A8 : Image STM d'une barrière GaAsP dans GaAs à la résolution atomique.
- A9 : Images STM à polarisations de signe opposé d'une surface GaAs (110)

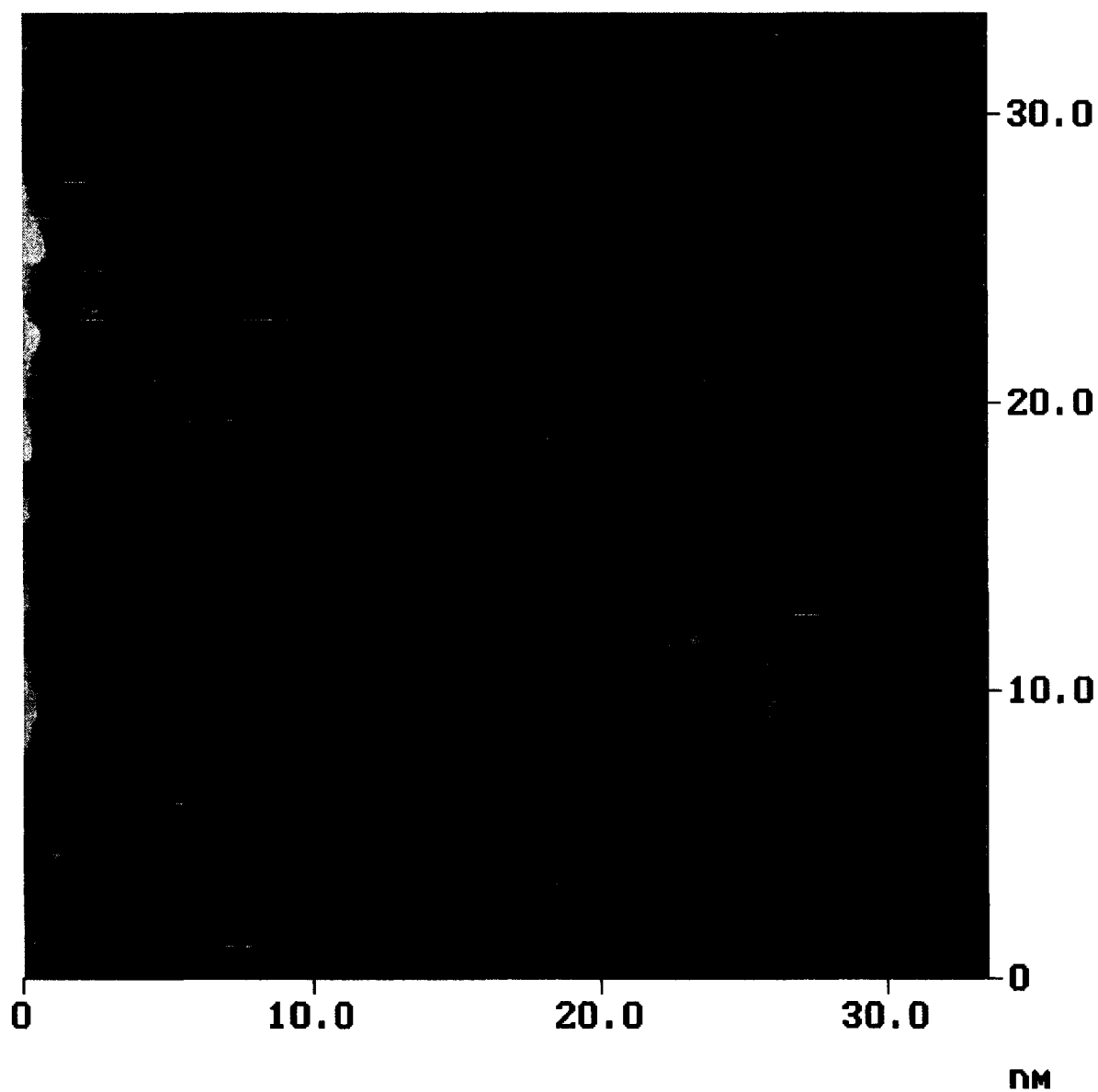




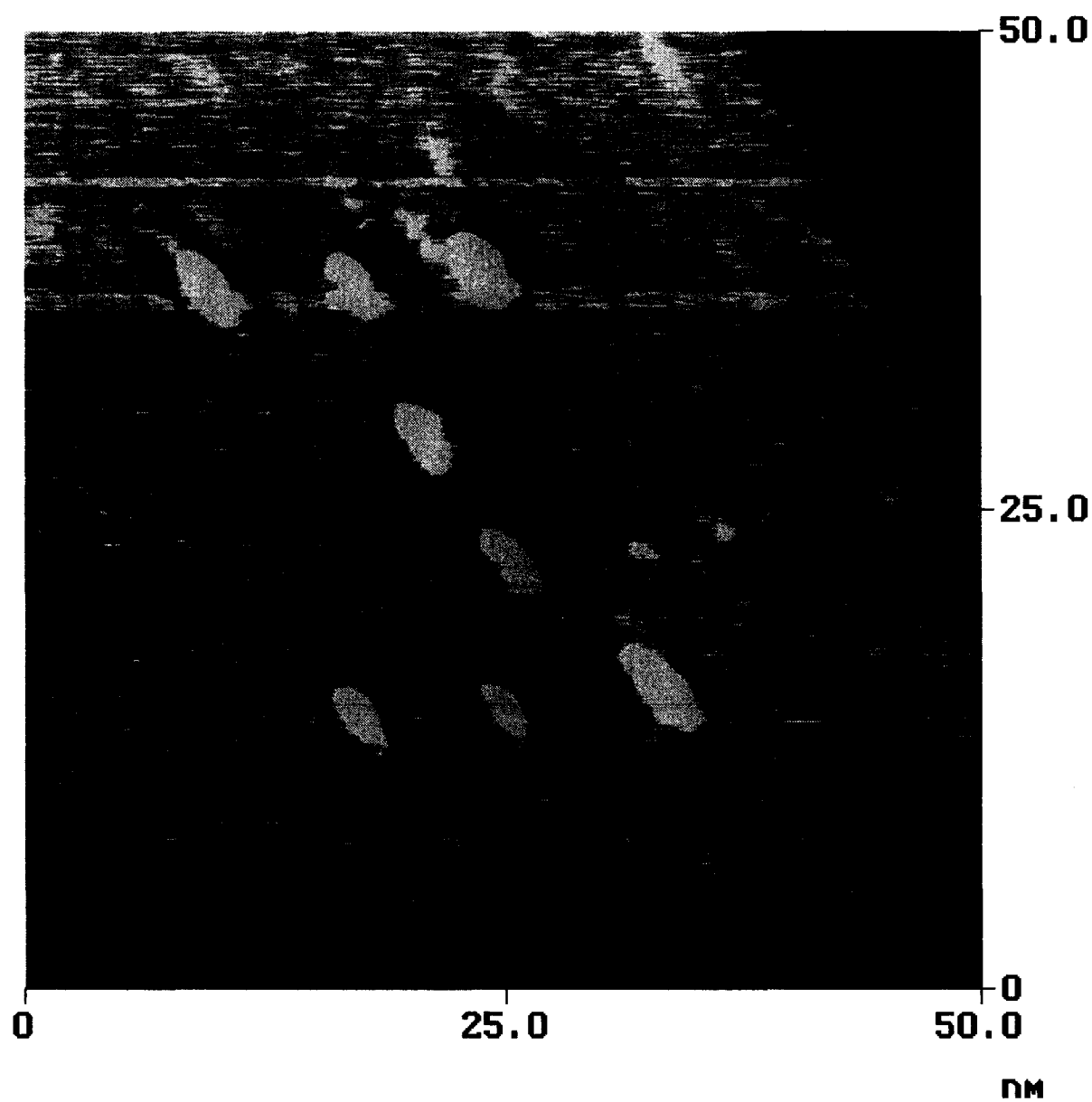
**A1 : Image STM d'une marche atomique sur une surface Si (111)-7×7.**



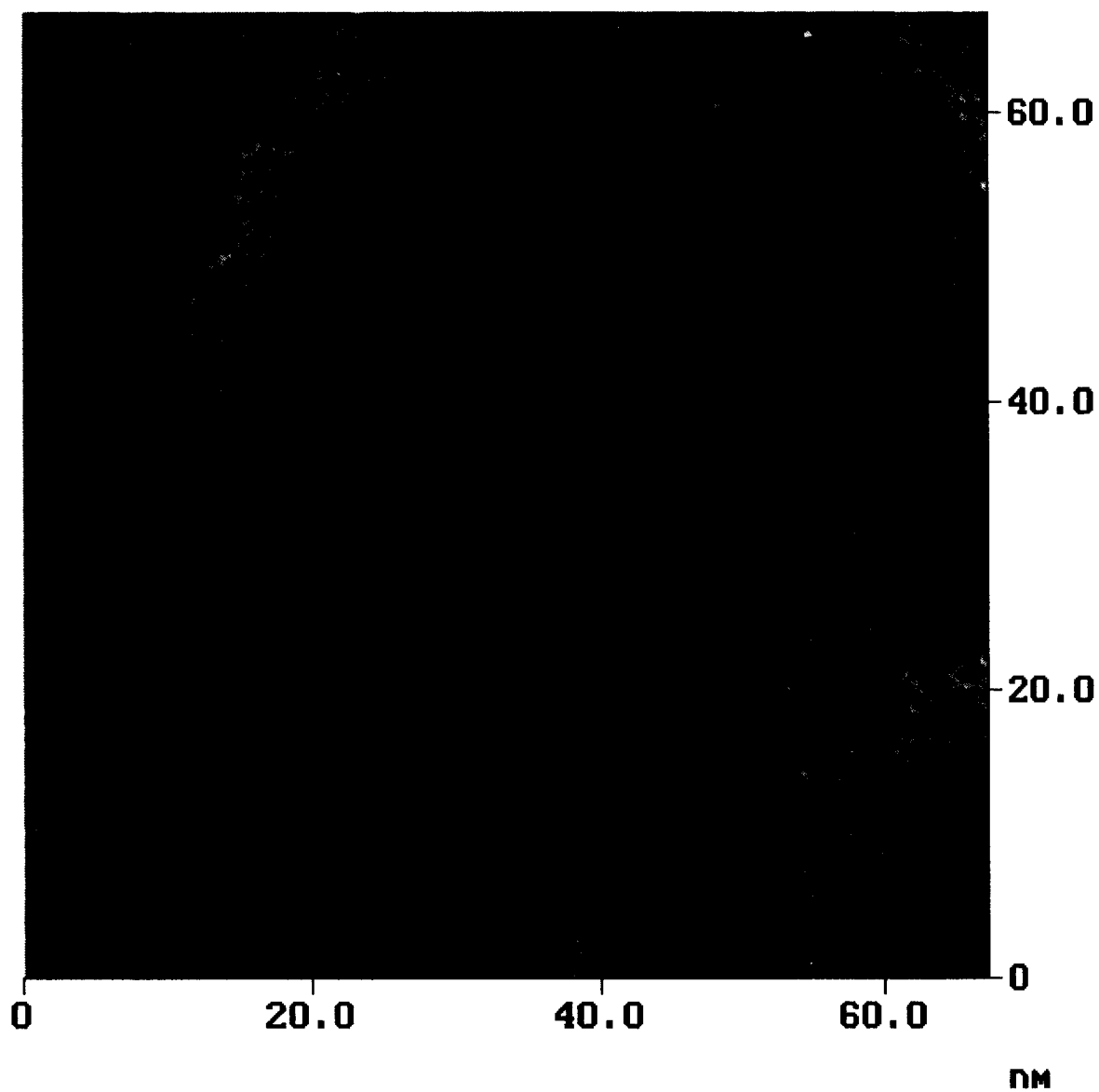
**A2 : Images STM à polarisations de signe opposé d'une surface Si (111)-7x7.**



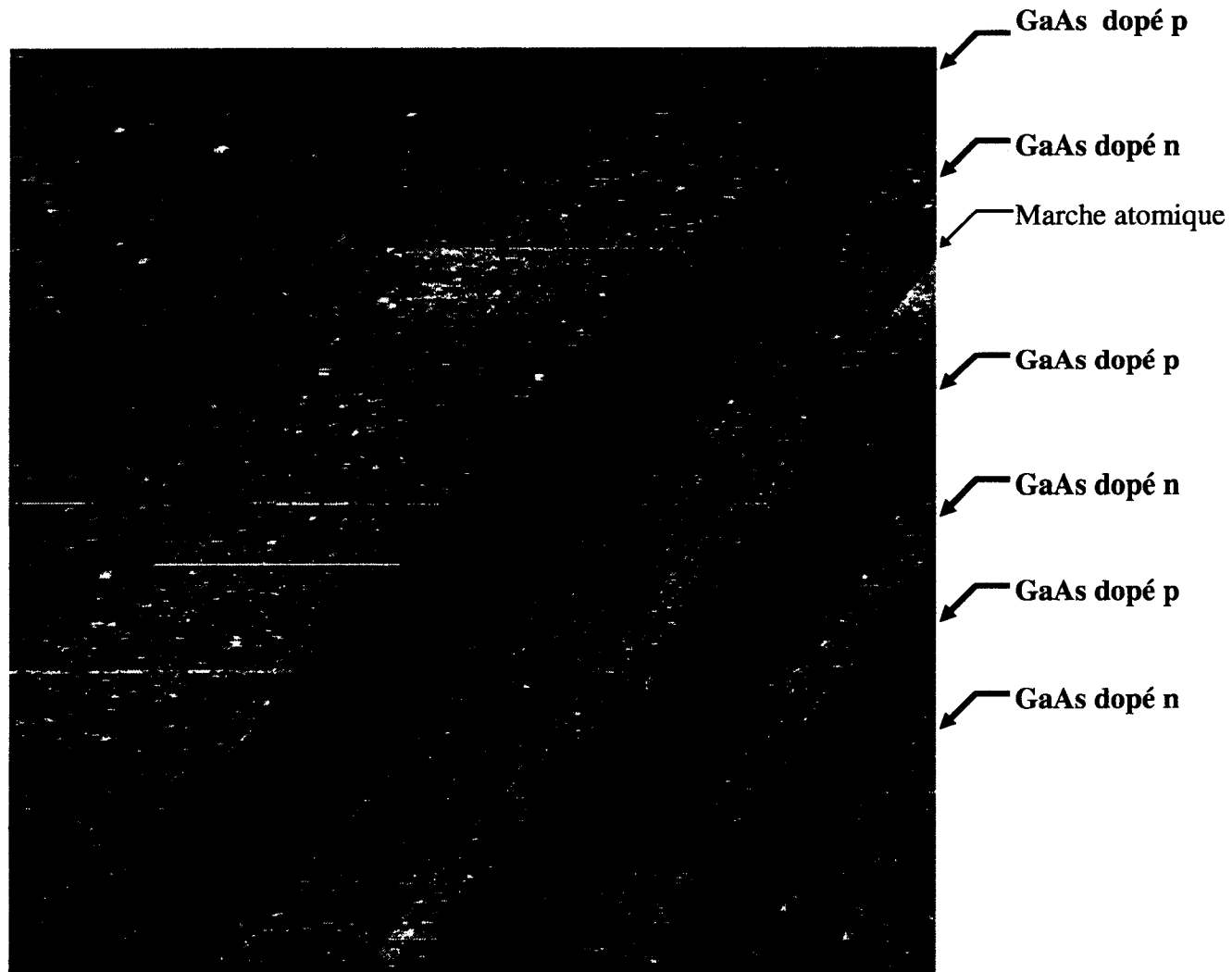
**A3 : Image STM d'un désaccord de maille sur une surface Si (111)-7×7.**



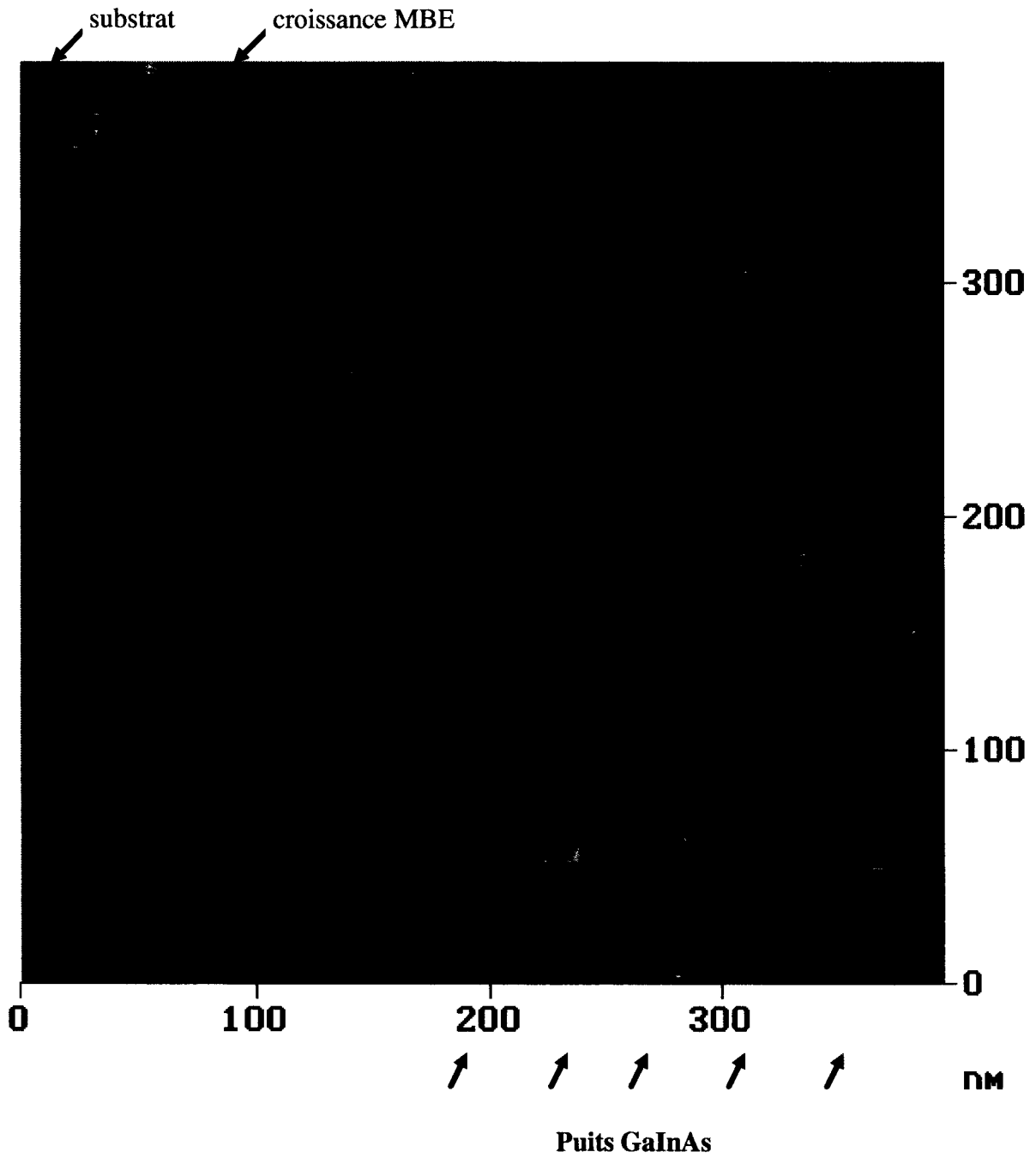
**A4 : Nanolithographie sur une surface Si (111)-7x7.**



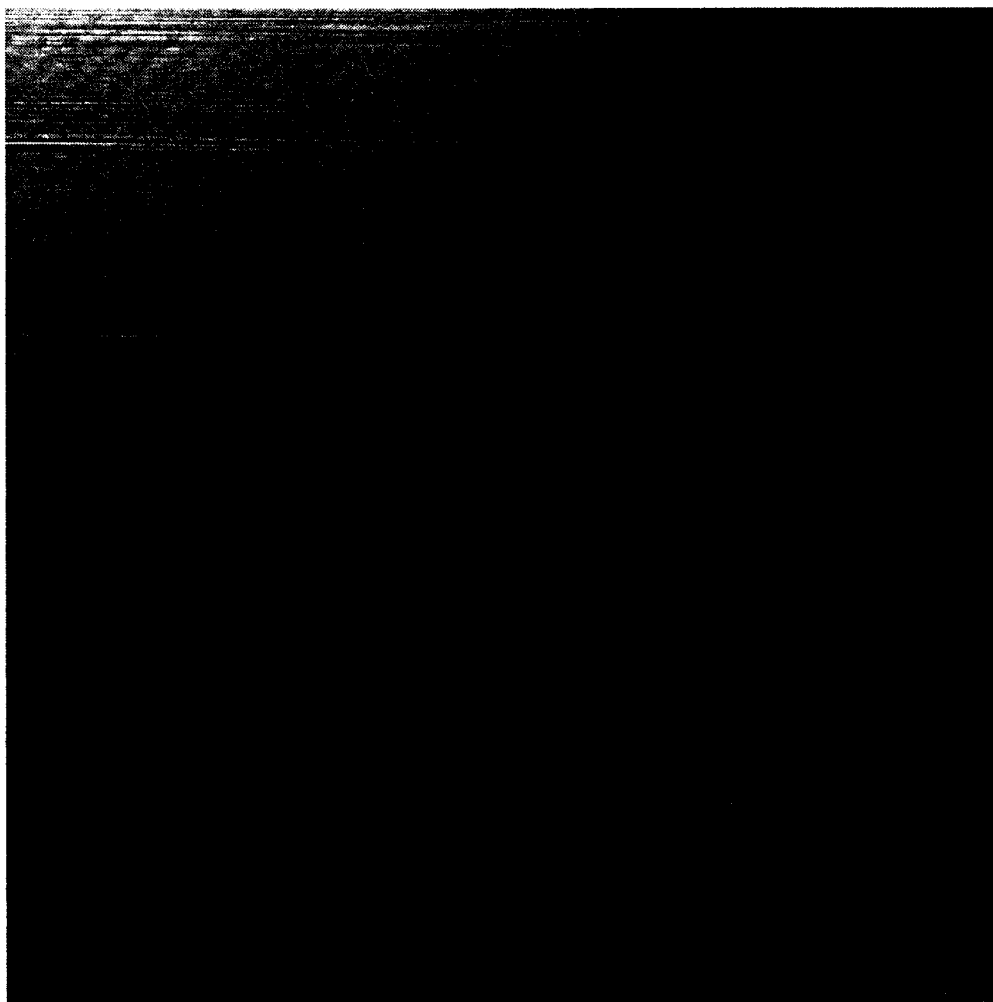
**A5 : Image STM d'une surface Si (100)-2×1 à grande échelle.**



**A6 : Image STM d'un super réseau n-p dans GaAs ( $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ).**

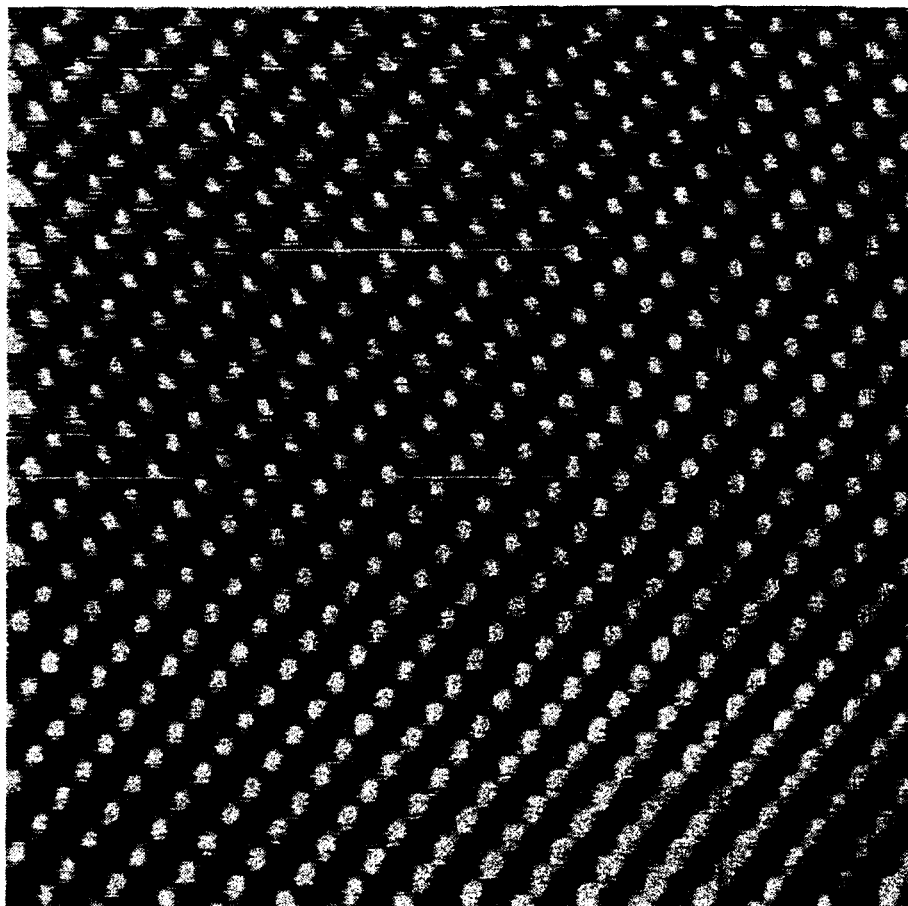


**A7 : Image STM d'un multipuits quantique GaInAs/GaAs**

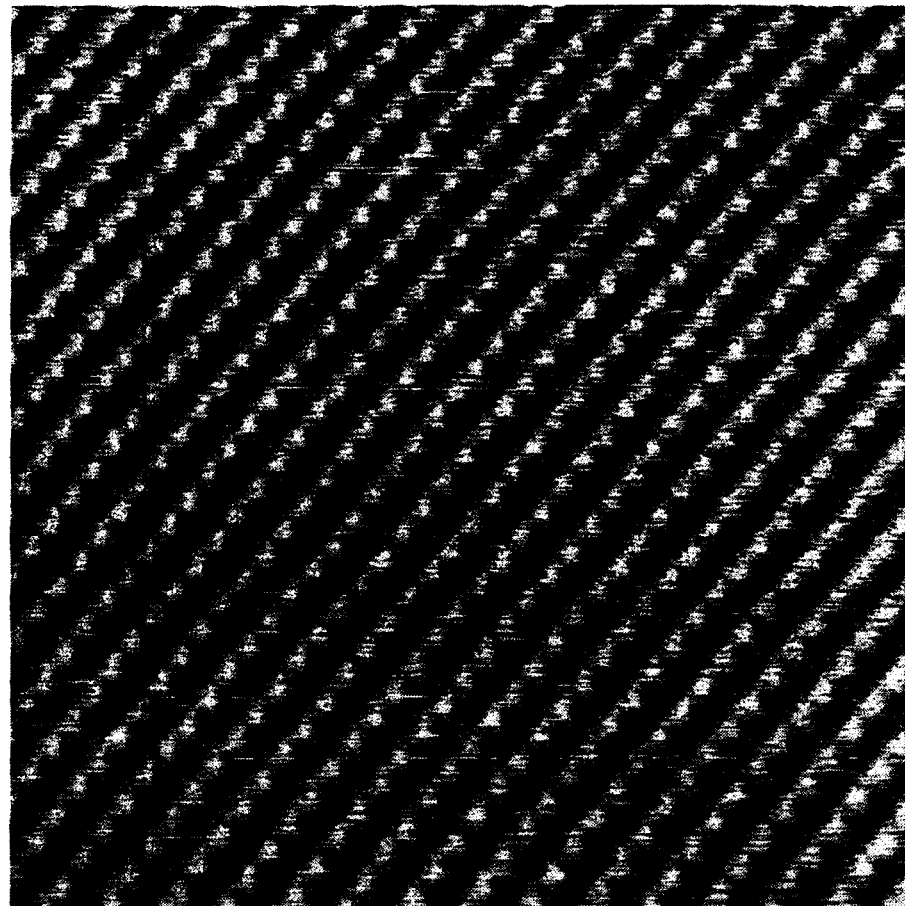


**A8: Image STM d'une barrière GaAsP dans GaAs à la résolution atomique.  
(30×30 nm<sup>2</sup>)**





V = -1,5 volts



V = +2,0 volts

**A9 : Images STM ( $140 \times 140 \text{ \AA}^2$ ) à polarisations de signe opposé d'une surface GaAs (110).**

**V < 0 : Observation des atomes d'arsenic**

**V > 0 : Observation des atomes de gallium**

