

Thèse

présentée à l'Université des sciences et technologies de Lille
pour obtenir le grade de

Docteur

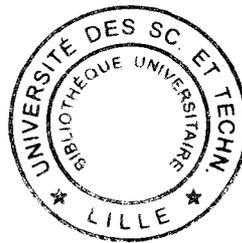
Discipline : Sciences des matériaux

par

Xavier de la Broïse

Ingénieur I.S.E.N.

CALCUL DU COURANT EN MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL



Soutenue le 20 octobre 1998 devant la commission d'examen constituée de :

- | | |
|----------------------------|-----------------------|
| M ^{me} G. Coulon, | Présidente |
| M. G. Dujardin, | Rapporteur |
| M. P. Sautet, | Rapporteur |
| M. M. Lannoo, | Directeur de thèse |
| M. C. Delerue, | Coreponsable de thèse |
| M. P. Ebert, | Examineur |
| M. D. Stiévenard, | Examineur |

Remerciements.

Ce travail a été réalisé à l'Institut d'électronique et de micro-électronique du Nord (I.E.M.N. – Villeneuve-d'Ascq), dirigé par Monsieur E. CONSTANT, dans l'équipe de physique théorique du département I.S.E.N. (Institut supérieur d'électronique du Nord – Lille), dirigé par Monsieur M. LANNOO. Je les remercie de m'avoir accueilli.

Je remercie beaucoup Madame G. COULON d'avoir bien voulu présider le jury de ma thèse, Messieurs G. DUJARDIN et P. SAUTET de s'être intéressés à mon travail et d'avoir accepté d'en être les rapporteurs, ainsi que Monsieur P. EBERT d'être venu d'Allemagne participer au jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur M. LANNOO, qui a assuré la direction de ma thèse, de m'avoir offert de son temps pour faire avancer par ses connaissances scientifiques les questions qui se sont posées au long de ces trois années.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur C. DELERUE, qui a encadré ma thèse chaque jour, pour sa grande disponibilité, son aide en tous domaines et son souci d'assurer le déroulement de mon travail dans les meilleures conditions, et avec les moyens informatiques nécessaires.

Je remercie beaucoup Monsieur D. STIEVENARD pour l'intérêt qu'il a régulièrement porté à mon travail, et pour les connaissances expérimentales dont il m'a fait profiter, assurant ainsi le lien entre théorie et expérience.

Merci également à Monsieur G. ALLAN de ne pas avoir hésité à me faire bénéficier de ses compétences en calcul numérique.

Je veux tout particulièrement remercier Mademoiselle M.-E. COÛET DE LA BRETONNIERE pour ses encouragements et pour l'amitié qu'elle m'a faite en me proposant de relire le long manuscrit de ma thèse. Je lui en suis profondément reconnaissant.

Merci aussi à tous les membres du laboratoire à qui j'adresse ma sympathie :
Madame F. SENEZ qui m'a aidé pour les questions pratiques et administratives,
Monsieur B. GRANDIDIER avec qui j'ai eu de nombreuses discussions consacrées à la
microscopie en champ proche,
Monsieur D. DERESMES qui m'a dépanné lors des problèmes rencontrés en micro-
informatique,
Madame C. PRIESTER et Mademoiselle I. LEFEBVRE pour leur accueil,
mes collègues thésards et anciens thésards : Messieurs P.-A. FONTAINE, G. DE CREMOUX,
J.-J. GOUBET, O. DEHAESE, J. COLLET, L. MARQUEY, Madame E. LAMPIN,
et tous ceux que je ne peux citer qui m'ont accordé un peu de leur temps ou de leurs
connaissances.

Merci finalement à mes amis, et à ma famille pour tout ce que je lui dois et parce
qu'elle a été le soutien essentiel de ces trois années...

... « Temporis acti memor » !

TABLE DES MATIERES

Table des matières	5
INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER : MODÉLISATION	17
I- Méthodes de calcul (étude bibliographique)	19
1- Calcul perturbatif : hamiltonien de transfert.	19
2- Calcul non perturbatif : prise en compte de l'interaction pointe-substrat.	20
3- Conclusion.	23
II- Méthode utilisée	25
1- Principe.	25
2- Partition en deux sous-systèmes.	26
3- Courant partiel dans un sous-système et courant total.	27
4- Expression du courant en termes de fonctions de Green.	29
5- Forme finale de l'équation du courant.	30
CHAPITRE DEUXIÈME : MISE EN ŒUVRE DU MODÈLE	35
I- Termes de la formule du courant	37
1- Méthode des liaisons fortes.	37
2- Formule du courant en liaisons fortes.	38
3- Fonctions de Green du système découplé.	40
II- Matrice de couplage	41
1- Les paramètres de liaisons fortes ne sont pas adaptés.	41
2- Forme asymptotique des termes de couplage.	42
3- Termes de couplage dans un cas simplifié.	46
4- Détermination des constantes.	49
5- Conclusion.	50
III- Application pratique de la méthode de calcul	51
1- Description du système.	51
2- Densité d'états locale.	55
3- Résultat de simulation : imagerie de la surface (110) du GaAs.	58

CHAPITRE TROISIÈME :	
POTENTIEL MACROSCOPIQUE ET AUTO-COHÉRENCE	67
I- Principe	69
II- Méthode de calcul du potentiel macroscopique	71
1- Relation entre champ et potentiel dans le semi-conducteur.	72
2- Solution du problème à une dimension.	74
3- Méthode des charges virtuelles pour une configuration pointe-substrat réaliste.	76
4- Application à la théorie du microscope à champ proche.	80
5- Influence des états de surface.	87
6- Conclusion.	91
III- Introduction de l'auto-cohérence sous forme approchée	92
1- Deux cas suivant le dopage du substrat.	92
2- Densités électroniques sur les atomes.	93
3- Ajustement des potentiels intra-atomiques supplémentaires.	94
4- Densité électronique macroscopique imposée.	95
5- Nouvelle valeur du courant.	97
IV- Effets du potentiel électrostatique	98
1- Accumulation de charges en surface.	98
2- Décalage des bandes d'énergie.	99
3- Spectroscopie.	101
CHAPITRE QUATRIÈME :	
APPLICATIONS	107
I- Hauteur apparente de la barrière de potentiel	109
1- Définition et méthodes de mesure.	109
2- Résultats expérimentaux.	111
3- Influence du potentiel image.	112
4- Influence de la densité d'états sur la pointe.	119
5- Interprétations des résultats expérimentaux.	123
II- Courant tunnel et défauts ponctuels de surface	125
1- Résultats expérimentaux.	125
2- Théorie des défauts ponctuels et courant tunnel.	126
3- Illustration par le cas de la lacune de As sur GaAs (110).	140
4- Mesure des probabilités de capture et d'émission vers les bandes.	148
5- Conclusion sur l'observation de défauts ponctuels de surface à l'aide d'un microscope à effet tunnel.	153
CHAPITRE CINQUIÈME :	
COURANT TUNNEL, AGRÉGATS ET APPROXIMATION DE LA DENSITÉ LOCALE	161
I- Courant tunnel et agrégats	163
1- Agrégats non périodiques.	164
2- Agrégats périodiques.	165

II- Formule du courant en densité locale	169
1- Méthode de la densité locale.	169
2- Formule du courant.	171
3- Calcul de la fonction de Green.	174
III- Mise en œuvre : faisabilité	176
CONCLUSION	181
ANNEXES	185
I- Méthodes de calcul des fonctions de Green	187
1- Méthode de récursion.	187
2- Méthode de décimation.	189
II- Hamiltonien de transfert et potentiel image	192
III- Calcul du coefficient de transmission d'une barrière à une dimension de forme quelconque	199

INTRODUCTION

La possibilité d'observer et de manipuler *individuellement* des atomes ou des molécules a été un progrès majeur dont a bénéficié l'instrumentation scientifique ces dernières années. Une première méthode a consisté à piéger des atomes neutres isolés, en les refroidissant à des températures extrêmement basses (de l'ordre du millikelvin) à l'aide de lasers^{1,2}. Grâce à de nouveaux mécanismes de refroidissement des températures inférieures à 10^{-6} K ont même pu être atteintes³. En parallèle avec le développement de ces techniques, l'observation et la manipulation d'atomes ont également pu être réalisées sur les surfaces solides grâce aux microscopes à sonde locale, ou à champ proche. Ceux-ci offrent l'avantage de permettre d'effectuer observation et manipulation avec le même instrument et presque simultanément. Un premier instrument, le microscope à effet tunnel, a été développé par G. Binnig et H. Rohrer en 1982⁴. Il a été rapidement suivi par le microscope à force atomique⁵ et d'autres variantes⁶. Le principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel est simple (figure 1). Une fine pointe est déplacée à distance très réduite de la surface d'un échantillon qu'elle balaye latéralement grâce à des transducteurs piézo-électriques. Quand la distance entre pointe et substrat est inférieure au nanomètre des électrons peuvent transiter de l'une à l'autre par effet tunnel. En appliquant une polarisation au système un courant se forme. La capacité du microscope à effet tunnel d'atteindre la résolution atomique est due au fait que le courant varie exponentiellement avec la distance (il est approximativement divisé par 10 lorsqu'elle augmente de 1 \AA) ; le courant ne passe donc que par quelques atomes de la pointe et du substrat. En mesurant la caractéristique courant-tension, on peut de plus obtenir une spectroscopie locale de la surface.

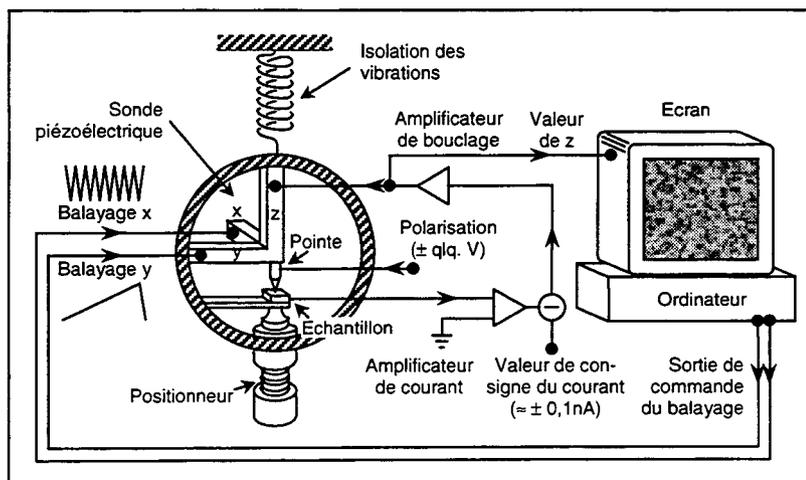


Figure 1 : Schéma de fonctionnement du microscope à effet tunnel.

Comme dans la plupart des techniques d'imagerie la pointe et le substrat interagissent. Ces interactions sont réduites le plus possible quand l'objectif est d'étudier les propriétés du substrat non perturbé. A l'inverse, celles-ci peuvent être utilisées pour modifier des molécules ou manipuler des atomes. Elles peuvent être rassemblées en deux catégories : l'effet du champ électrique généré par la polarisation pointe-substrat⁷, et les forces agissant sur le substrat à cause de la proximité de la pointe (même en absence de toute polarisation). Ces forces (van der Waals, interactions chimiques, etc.) peuvent être utilisées pour déplacer latéralement des molécules ou des atomes sur la surface du substrat⁸. Ceux-ci peuvent ainsi être assemblés, et des réactions chimiques favorisées.

L'application d'une polarisation entre la pointe et le substrat crée un champ électrique qui peut également être utilisé pour manipuler des atomes ou agir chimiquement. En effet l'énergie potentielle d'un atome est modifiée par la présence du champ et l'atome a tendance à se déplacer selon le champ, fort au sommet de la pointe. Le sens du déplacement peut être contrôlé par le sens du champ. Ce mécanisme permet un transport vertical, c'est-à-dire qu'un atome peut être arraché au substrat et adsorbé sur la pointe, puis inversement être redéposé ailleurs après déplacement latéral de la pointe. En fait les forces chimiques évoquées plus haut et les forces électrostatiques décrites ici peuvent être combinées pour manipuler les atomes⁹. Le rôle conjoint de ces mécanismes a par exemple été bien mis en évidence sur le Ge (111)^{10,11}. Un troisième effet de la pointe sur le substrat est son réchauffement local dû au courant. Ceci induit une excitation du substrat pouvant provoquer des modifications du matériau. G. Dujardin *et al.*¹² ont ainsi pu dissocier individuellement des molécules B₁₀H₁₀ adsorbées sur Si (111).

Enfin, le microscope à effet tunnel peut être utilisé pour contrôler les réactions chimiques. Par exemple la pointe peut être utilisée comme catalyseur pour favoriser localement une réaction chimique sur la surface. Une autre application¹³ exploite le fait que la surface de silicium devient non réactive lorsque ses liaisons pendantes sont saturées par de l'hydrogène. Le microscope à effet tunnel est alors utilisé pour rétablir dans des régions données la réactivité des atomes de Si. Exposées à des gaz divers les réactions ne se produiront qu'aux endroits préalablement dépassivés. Cette application est technologiquement très prometteuse, par exemple pour réaliser des masques en micro-électronique, et sera évoquée au cours de notre travail.

La manipulation contrôlée d'atomes et de molécules sur la matière condensée est source de nombreuses applications technologiques potentielles, dites « nano-technologies ». Dans le domaine de l'électronique elle pourrait conduire à la miniaturisation des composants, jusqu'à des circuits où l'information n'est portée que par un seul électron, en faisant appel à des mécanismes nouveaux tels que le « blocage de Coulomb ». La chimie, la biologie, la mécanique pourraient également profiter grandement de cette nouvelle technologie.

L'intérêt scientifique et technologique que suscite la microscopie en champ proche est donc grand. Cependant la description théorique de son fonctionnement est un problème difficile. Or celle-ci est nécessaire à l'interprétation des images obtenues, et à l'optimisation des processus de manipulation d'atomes. Nous nous sommes donc fixés comme objectif de réaliser un modèle de simulation du microscope à effet tunnel le plus réaliste possible, et restant valable aux faibles distances pointe-substrat impliquées par la manipulation d'atomes. La résolution exacte du problème est impossible à cause de la complexité du système étudié, et de sa nature ouverte et hors équilibre (due à la circulation d'électrons). Différentes approximations sont donc nécessaires. Un premier modèle a été proposé par J. Tersoff et D. R. Hamann¹⁴. Par une forte simplification du problème il a montré le lien entre le courant mesuré et la densité d'états locale à la surface du substrat. D'autres modèles ont ensuite été appliqués améliorant la description du système mais supposant généralement que les interactions pointe-substrat sont faibles. Or, nous l'avons souligné dans cette introduction, si c'est souvent le cas en imagerie lorsque pointe et substrat demeurent à des distances « élevées », cela ne peut être vrai quand la pointe se rapproche du substrat.

Nous nous attacherons donc pour notre part à décrire au mieux la structure géométrique et électronique du système, et à prendre en compte les diffusions élastiques multiples des électrons transitant entre les deux électrodes. Le modèle que nous utiliserons a pour cadre la méthode des liaisons fortes, et fait appel à la théorie de la diffusion et au formalisme des fonctions de Green (premier chapitre). Sa mise en œuvre est présentée à partir d'un exemple, la surface (110) du GaAs, qui nous permet d'évaluer ces résultats (deuxième chapitre). Des simulations réalisées par d'autres auteurs depuis le début de ce travail ont eu le même objectif. Nous y apportons en propre la prise en compte de l'interaction électrostatique pointe-substrat. Celle-ci a un effet très important sur le courant, notamment aux faibles distances pointe-substrat ou lorsque le substrat est semi-conducteur.

Elle agit à la fois à l'échelle atomique par l'accumulation de charges sur l'extrémité de la pointe, et à longue portée par la formation d'une zone de charges d'espace. Un calcul macroscopique du potentiel s'impose donc. Nous mettrons au point à cet effet une méthode de calcul très simple, basée sur l'ajustement de charges virtuelles (troisième chapitre).

Nous pourrions alors appliquer notre modèle à l'interprétation de mesures expérimentales (quatrième chapitre). Nous nous interrogerons tout d'abord sur les variations souvent observées du taux de décroissance du courant avec la distance pointe-substrat, en fonction de la pointe utilisée (ce taux s'exprime par la hauteur apparente de la barrière de potentiel). Nous montrerons l'importance de la nature de l'atome situé à l'extrémité de la pointe, et l'effet de l'adsorption sur la pointe d'un atome étranger. Nous expliquerons ainsi la variabilité des mesures observées lorsque la pointe n'est pas préparée avec le plus grand soin de manière à assurer la reproductibilité des résultats. Notre deuxième application portera sur l'interprétation des mesures de spectroscopie apparemment contradictoires réalisées au-dessus de défauts ponctuels de surface : certaines laissent apparaître des pics dans la bande interdite, d'autres non. Nous étudierons à cette fin les échanges de porteurs entre la pointe, le défaut et les bandes d'énergies du substrat. Nous chercherons à quelles conditions sur le substrat, sur le défaut et sur la polarisation appliquée une conduction à travers le niveau de défaut peut s'établir. Nous en déduirons les conséquences possibles sur les courbes de spectroscopie, que nous évaluerons par simulation. Nous proposerons finalement des méthodes de mesure des probabilités d'émission et de capture de porteurs de charges dans les défauts ponctuels de surface.

Après avoir présenté un modèle aussi réaliste que possible, simple à mettre en œuvre et rapide d'utilisation, et après avoir montré son utilité dans l'interprétation d'expériences, le premier but de notre travail était accompli. Cependant l'utilisation de la méthode des liaisons fortes montre en elle-même certaines faiblesses lorsque pointe et substrat sont quasiment en contact, condition habituelle lorsque des atomes sont manipulés. Or la méthode de la densité locale, bien que d'une utilisation moins aisée, peut corriger certains de ces problèmes. Nous avons donc souhaité nous orienter vers une adaptation de notre modèle à cette méthode, et avons vérifié la faisabilité de sa mise en œuvre avec les moyens de calcul actuels (cinquième chapitre). Ceci offre des perspectives intéressantes concernant la simulation de la manipulation d'atomes (en tenant compte du courant).

REFERENCES

- ¹ W. D. Phillips, P. L. Gould et P. D. Lett, *Science* 239, 877 (1988).
- ² S. Chu, *Science*, 253, 861 (1991).
- ³ C. N. Cohen-Tannoudji et W. D. Phillips, *Phys. today* 43, 33 (1990).
- ⁴ G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, *Appl. phys. lett.* 40, 178 (1982) ; *Phys. rev. lett.* 49, 57 (1982).
- ⁵ G. Binning, C. F. Quate et Ch. Gerber, *Phys. rev. lett.* 56, 930 (1986).
- ⁶ H. K. Wichramasinghe dans « Scanning tunnelling microscopy » de J. A. Stroscio et W. J. Kaiser, Academic press (New York), 77 (1993).
- ⁷ P. Avouris, *Acc. chem. res.* 28 (3), 95 (1995).
- ⁸ X. Bouju, Ch. Girard, H. Tang, C. Joachim et L. Pizzagalli, *Phys. rev. B* 55, 24 (1997).
- ⁹ Voir par exemple I.-W. Lyo et P. Avouris, *Science* 253, 173 (1991) et P. Avouris et I.-W. Lyo, *Appl. surf. sci.*, 60/61, 426 (1992).
- ¹⁰ G. Dujardin, A. Mayne, O. Robert, F. Rose, C. Joachim et H. Tang, *Phys. rev. letters* 80 (14), 3085 (1998).
- ¹¹ P. Moninàs-Mata, A. J. Mayne et G. Dujardin, *Phys. rev. letters* 80 (14), 3101 (1998).
- ¹² G. Dujardin, R. E. Walkup et Ph. Avouris, *Science* 255, 1232 (1992).
- ¹³ J. W. Lyding, T.-C. Shen, J. S. Hubacek, J. R. Tucker et G. C. Abeln, *Appl. phys. lett.* 64, 21010 (1994).
- ¹⁴ J. Tersoff et D. R. Hamann, *Phys. rev. B* 31, 805 (1985).

CHAPITRE PREMIER

MODELISATION

Le microscope à effet tunnel appartient à la catégorie plus large des systèmes où un transfert d'électrons s'effectue, dans une zone localisée de l'espace, entre deux solides distincts (que nous appellerons pointe et substrat), reliés chacun à des réservoirs d'électrons de niveaux de Fermi différents. Nous consacrerons ce premier chapitre à la modélisation de tels systèmes pointe-substrat. Différents modèles ont été proposés et en ont progressivement amélioré la description. Nous les présenterons dans la partie I- en décrivant leurs principales caractéristiques. Nous proposerons ensuite (partie II-), dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes, le modèle que nous appliquerons dans les chapitres suivants.

I- METHODES DE CALCUL (ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE)

De nombreuses études théoriques se sont attachées à comprendre et à décrire le fonctionnement du microscope à champ proche, et à en simuler les résultats de mesure. Notre but n'est pas ici de présenter une vision exhaustive de toutes les recherches qui ont porté sur le sujet, mais de retracer les étapes importantes de la modélisation ainsi que ses derniers développements. Nous les avons regroupés en deux catégories : les modèles fondés sur une approximation perturbative, et ceux plus récents prenant en compte les interactions entre pointe et substrat.

1- Calcul perturbatif : hamiltonien de transfert.

Le premier pas important dans la compréhension du fonctionnement du microscope à champ proche a été réalisé par J. Tersoff et D. R. Hamann¹. Le courant est le résultat d'un calcul perturbatif du premier ordre :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_{\mu}) (1 - f(E_{\nu} + eV)) |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (1)$$

(μ est l'indice des fonctions d'onde de la pointe, ν l'indice de celle du substrat, f est la fonction de Fermi). Les éléments $M_{\mu\nu}$ de la matrice tunnel sont calculés selon l'approximation de Bardeen² :

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int dS (\Psi_{\mu}^* \nabla \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu} \nabla \Psi_{\mu}^*) \quad (2)$$

(voir détails chapitre deuxième). Les fonctions d'ondes Ψ_{ν} du substrat sont décrites dans une base d'ondes planes qui décroissent exponentiellement dans la barrière de potentiel, et la pointe est modélisée par une orbitale atomique Ψ_{μ} de type s .

Le résultat essentiel de ce calcul est de montrer que le courant est proportionnel à la densité d'états locale du substrat calculée au centre de la pointe. Il a été utilisé pour interpréter la rugosité des images observées en microscopie tunnel^{3,4}. Il a également servi de base à un nombre important de développements, visant par exemple à mieux tenir compte de la forme de la barrière de potentiel à la surface du substrat⁵ et de la pointe⁶ ou, à

travers une décomposition spatiale du formalisme de Bardeen, à étudier la répartition de la densité de courant dans la barrière de potentiel lorsqu'un atome est adsorbé sur l'une des surfaces⁷ ou sur les deux⁸. Une description électronique plus réaliste de la pointe s'est cependant révélée nécessaire dans de nombreux cas, dans le but notamment d'expliquer (sans paramètre) la forte rugosité des images observées. Celle-ci s'est faite par exemple en décrivant la pointe comme une somme d'orbitales sphériques⁹, ou en incluant la possibilité d'insérer dans la matrice de transfert tunnel des fonctions p ou d ¹⁰. L'utilisation des fonctions de Green pour la description de la répartition électronique dans le substrat et la pointe a également été proposée^{11,12,13}.

Certains problèmes demeurent cependant car le courant est relativement important et ne peut pas toujours être traité en perturbation. C'est le cas par exemple lorsque la pointe s'approche fortement du substrat¹⁴. Un calcul non perturbatif se révèle alors nécessaire.

2- Calcul non perturbatif : prise en compte de l'interaction pointe-substrat.

Théorie des fonctions de Green pour les systèmes hors équilibre.

Une première méthode utilisée pour aller au-delà du calcul perturbatif initié par J. Tersoff et D R. Hamann s'est appuyée sur le formalisme des fonctions de Green pour les systèmes hors équilibres de L. V. Keldysh¹⁵. Celui-ci introduit, en plus des fonctions de Green avancées ou retardées classiques :

$$g^r(x, x') = \sum_{\nu} \Psi_{\nu}(x) \Psi_{\nu}^*(x') / (E - E_{\nu} \pm i \eta), \quad (3)$$

qui contiennent des informations sur la distribution des états (sans référence à leur occupation), la fonction g^+ qui contient les informations sur l'occupation des états :

$$g^+(x, x') = 2 i \pi \sum_{\nu_{occ}} \Psi_{\nu}(x) \Psi_{\nu}^*(x') \delta(E - E_{\nu}). \quad (4)$$

Ce formalisme a servi de base à C. Caroli *et al.*^{16,17,18}, puis C. Noguera¹⁹, pour étudier le courant tunnel entre une pointe et un substrat. Pour avancer dans la résolution du problème, perdant ainsi un peu de la généralité du calcul, chacun a cependant exprimé cette fonction g^+ à partir du potentiel chimique imposé par les réservoirs à chaque partie du

système. En écrivant les différents opérateurs dans une base de fonctions d'ondes essentiellement localisées autour d'un atome et orthonormée (par exemple une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ensuite orthonormées), Caroli *et al.*²⁰ ont finalement obtenu l'équation du courant que nous avons utilisée dans notre travail (voir section suivante). Cette équation a également été utilisée récemment par N. Mingo *et al.*²¹ pour l'étude de l'adsorption de Xe sur Al (100) et Ni (100).

Ce traitement a été généralisé par C. Noguera²² qui a exprimé le courant en fonction de quantités caractérisant les électrodes libres. Ces quantités n'ont malheureusement pas pu être calculées jusqu'ici dans un cas réaliste. Cependant le modèle a permis de déterminer à quelles conditions l'utilisation du modèle perturbatif (section précédente) donne des résultats exacts²³ : la fonction de Green de la barrière de potentiel doit être réelle (donc l'énergie des électrons franchissant la barrière doit rester sous le niveau du vide ; les régimes Fowler-Nordheim et tunnel résonnant sont par conséquent exclus), la barrière doit être large par rapport à $1/k$ (k est le taux de décroissance du courant avec la distance pointe-substrat), et il ne doit pas exister d'états localisés (défauts ou états de surface) non connectés aux autres états du système. En idéalisant fortement la pointe et en raccordant ses fonctions d'onde à celles du substrat (avec prise en compte des réflexions multiples sur les surfaces), une correction à la formule de J. Tersoff et D. R. Hamann (lorsque la pointe devient très proche de la surface) a par ailleurs pu être établie²⁴. Ce formalisme a été très récemment appliqué également au transport haute température dans les fils quantiques²⁵.

Théorie de la diffusion.

Une autre manière de considérer le problème, exacte même à fort couplage, est d'utiliser la théorie du potentiel diffusif : un potentiel localisé dans une région réduite de l'espace (la zone où la pointe est proche du substrat) vient perturber le système (pointe plus substrat). Les fonctions d'onde du système total sont calculées à partir de celles du système non perturbé grâce à l'équation de Lippman-Schwinger. Le courant en est ensuite déduit.

Discrétisation de l'espace.

La première application de ce principe est due à A. A. Lucas *et al.*²⁶. Le système non perturbé (pointe plus substrat) est représenté par deux espaces semi-infinis séparés par deux plans parallèles (formant un condensateur plan), perturbés par une demi-sphère

accollée à l'un d'eux et représentant l'extrémité de la pointe. Le potentiel image pointe-substrat est pris en compte. L'espace est alors discrétisé. Les fonctions d'onde du système non perturbé sont calculées en résolvant l'équation de Schrödinger, les fonctions d'onde $\Psi_k(r)$ du système perturbé en sont déduites et la densité de courant $j_k(r)$ est calculée grâce à l'équation classique

$$j_k(r) = \frac{1}{2mi} \left[\Psi_k^*(r) \nabla \Psi_k(r) - \Psi_k(r) \nabla \Psi_k^*(r) \right]. \quad (5)$$

Cette méthode est intéressante car elle donne une idée de la répartition spatiale du courant dans la barrière. Cependant ce modèle très simplifié ne tient pas compte de la structure électronique et géométrique de la pointe et du substrat (le modèle est en outre ici limité à une symétrie axiale).

Ce modèle a été amélioré par G. Doyen *et al.*^{27,28}. Le principe est identique mais le potentiel non perturbé créé par le substrat est cette fois calculé à partir d'un cristal semi-infini, construit sur des potentiels décrivant la structure atomique et les fonctions d'onde de surface (*s, p, d, ...*) des électrons (le potentiel image n'est toutefois plus pris en compte). En revanche la description de la pointe reste identique. L'amélioration apportée est donc très intéressante mais la pointe reste fortement idéalisée et la procédure numérique très lourde à mettre en œuvre.

Dans une base de liaisons fortes.

Le même principe peut être appliqué si les fonctions d'onde du système non perturbé sont décrites dans une base de liaisons fortes. C'est cette méthode que nous appliquerons dans la section suivante pour retrouver la formule de Caroli *et al.*²⁹, montrant ainsi leur équivalence. Le courant y est calculé à partir de l'opérateur densité. Une démarche voisine, basée sur la théorie de la perturbation dépendante du temps, a également été suivie récemment par B. A. McKinnon *et al.*³⁰, et appliquée au graphite.

Dans l'approximation de la densité locale.

Il y a peu de temps H. Ness et A. J. Fisher³¹ ont proposé un modèle applicable dans le cadre de l'approximation de la densité locale. Le couplage entre la pointe et le substrat n'y est toutefois pas traité exactement (la différence de potentiel chimique entre pointe et surface n'est pas considérée de manière entièrement auto-cohérente, ce qui est dommageable lorsque cette différence n'est pas faible). Le calcul suit la propagation d'un électron injecté dans un état localisé d'un côté de la jonction tunnel vers un état localisé de

l'autre côté de la jonction. Le courant est alors la moyenne réalisée sur plusieurs processus de ce type. La méthode a été appliquée sur une surface de Si (001) comportant une molécule de C_2H_4 , la pointe étant modélisée par un état particulier (gaussienne à trois dimensions) et un potentiel approché.

Conduction par canaux multiples.

Une dernière approche du problème, basée sur la formule de R. Landauer et M. Büttiker³² de la conduction multi-canaux, a été récemment présentée par J. Cerda *et al.*³³ et appliquée aux surfaces Rh (111) parfaites et Rh (111)+c(4×2)-2S³⁴. Il s'agit d'une reformulation de la méthode dite de diffusion élastique en chimie quantique (E. S. Q. C.) due à P. Sautet et C. Joachim^{35,36,37,38,39,40}. La formule de R. Landauer et M. Büttiker y relie les états électroniques (canaux) de chaque côté de la jonction. La probabilité pour un électron d'être transmis d'un canal à l'autre est obtenue directement à partir de la matrice de diffusion évaluée par la technique de la matrice de transfert⁴¹. Celle-ci ne peut être appliquée qu'aux jonctions symétriques, en ce sens que la géométrie et la structure électronique de la pointe et du substrat en profondeur doivent être considérées comme identiques (la théorie est par là limitée aux faibles polarisations). Dans la reformulation de cette méthode, la matrice de diffusion est obtenue à partir d'une méthode de fonctions de Green. Les natures complètes de la pointe et du substrat sont ainsi prises en compte et le formalisme peut intégrer des effets de diffusion inélastique. Cette formulation s'apparente aux autres méthodes s'appuyant sur la théorie de la diffusion évoquées plus haut, mais s'exprime dans une base de Bloch.

3- Conclusion.

Les différents modèles visant à prendre en compte les interactions entre pointe et substrat améliorent la description simple initiale basée sur la théorie des perturbations au premier ordre, due à J. Tersoff et D. R. Hamann. Ils offrent une description plus réaliste et plus quantitative du problème, et sont notamment indispensables lorsque pointe et substrat sont proches l'un de l'autre. S'ils s'appuient sur des formalismes différents (fonction de Green hors équilibre, théorie de la diffusion, conduction multi-canaux), ils aboutissent finalement à une description physique très similaire (nous montrerons en particulier l'exacte équivalence entre la formule tirée du formalisme des fonctions de Green hors

équilibre et celle basée sur la théorie de la diffusion). Nous nous sommes attachés pour notre part à mettre en œuvre une simulation la plus réaliste possible du courant tunnel en microscopie à champ proche, en apportant un soin spécial à la description de l'interaction électrostatique pointe-substrat.

II- METHODE UTILISEE

Le modèle que nous utiliserons dans notre travail est directement inspiré de la méthode développée par C. Caroli⁴², appliquant le formalisme de la fonction de Green hors équilibre introduit par Keldysh⁴³ (voir plus haut). Nous en donnerons cependant ici une présentation plus intuitive, s'appuyant sur la théorie de la diffusion.

1- Principe.

Le système étudié est constitué par deux régions de l'espace (la pointe – 1 – et le substrat – 2) séparées par du vide (figure 1). Chaque région est connectée à un réservoir différent (1 et 2) maintenu en déséquilibre par rapport à l'autre réservoir par l'application d'une différence de potentiel. Un courant I en résulte. Ce courant est défini comme la quantité de charges passant par unité de temps d'un côté à l'autre du système. Comme les charges ne peuvent passer directement d'un réservoir à l'autre (excepté par l'intermédiaire de la source de tension), et qu'elles sont supposées pouvoir entrer et sortir librement des réservoirs, le courant n'est limité que par la physique du système pointe-substrat. Le comportement du système peut donc être modélisé en appliquant l'équation de Liouville au domaine spatial fini pointe-substrat où les conditions aux limites traduisent l'ouverture du système⁴⁴.

Cette équation de Liouville fait intervenir l'opérateur densité. Celui-ci ne peut être

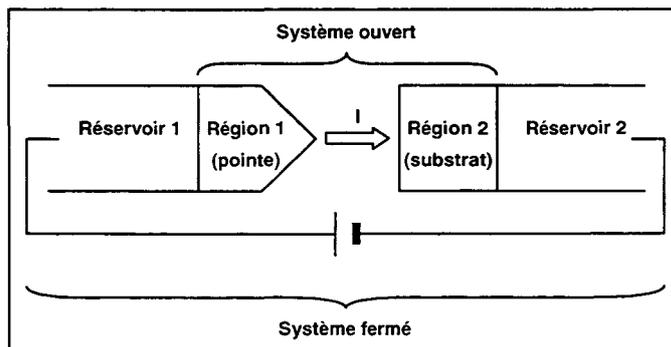


Figure 1 : Schéma du système étudié.

écrit facilement dans le système (ouvert) complet car ses états propres sont délocalisés dans les deux régions reliées à des réservoirs différents, et donc le taux d'occupation de chaque état propre ne peut être déterminé. Le système doit par conséquent être décomposé en deux sous-systèmes où l'opérateur densité est aisément calculable. Dans chaque sous-système les fonctions propres du système couplé sont calculées à partir des fonctions propres du système découplé.

2- Partition en deux sous-systèmes.

Les réservoirs sont supposés en équilibre interne, aux potentiels chimiques différents μ_1 et μ_2 . Les électrons qui participent au courant sont injectés dans les régions intermédiaires 1 et 2 à partir de ces réservoirs. Les dimensions réduites des régions intermédiaires par rapport au libre parcours moyen des électrons permettent de négliger les collisions inélastiques. La fonction d'occupation des fonctions d'onde diffusées est donc supposée égale à celle de la fonction d'onde de l'électron injecté, et égale à la fonction d'occupation du réservoir dont il est issu.

Les fonctions d'onde du système complet peuvent donc être regroupées en deux sous-systèmes (voir figure 2). L'un contient les fonctions d'ondes des électrons injectés par le réservoir 1 (et se propageant vers le réservoir 2), ainsi que les fonctions d'onde diffusées par le potentiel perturbatif (c'est-à-dire réfléchies et retournant au réservoir 1 , ou transmises et absorbées par le réservoir 2) ; la fonction d'occupation de toutes ces fonctions d'onde est celle du réservoir 1 . L'autre sous-système contient de la même manière les fonctions

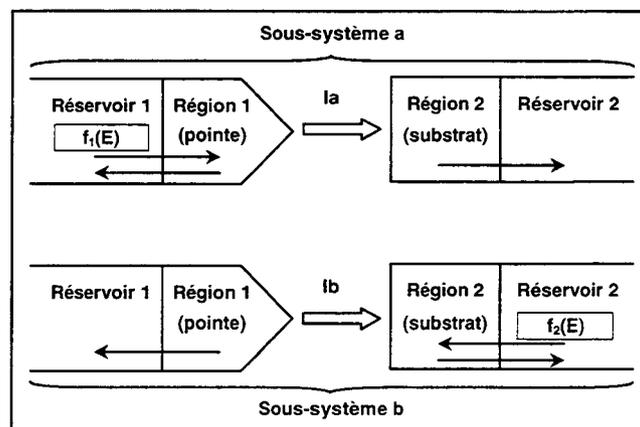


Figure 2 : Schéma de la décomposition du système en deux sous-systèmes.

d'onde issues de l'injection d'électrons à partir du réservoir 2.

Dans chaque sous-système un courant (de sens différent) s'établit. Le courant I total est alors la somme algébrique des courants partiels I_a et I_b calculés dans chaque sous-système :

$$I = I_a + I_b \quad (6)$$

3- Courant partiel dans un sous-système et courant total.

Courant partiel.

Étudions pour commencer l'un de ces courants partiels : I_a . Ce courant est défini comme la quantité de charges passant par unité de temps d'un côté à l'autre du sous-système a . L'équation de continuité⁴⁵ nous permet d'écrire :

$$I_a = -\frac{d Q_1}{d t} \quad (7)$$

où Q_1 est la quantité de charges contenues dans la région 1.

Plaçons-nous dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes (voir troisième chapitre). Les fonctions de base utilisées dans cette méthode sont des orbitales atomiques supposées orthogonales. Notons $\{|B_{1i}\rangle\}$ l'ensemble des vecteurs représentant les orbitales des atomes de la région 1 et $\{|B_{2i}\rangle\}$ celui correspondant à la région 2. La quantité de charges Q_1 est alors égale à la valeur moyenne dans la région 1 de l'opérateur densité ρ_a du sous-système a , multipliée par la charge d'un électron⁴⁶ :

$$Q_1 = -e \sum_i \langle B_{1i} | \rho_a | B_{1i} \rangle, \quad (8)$$

puisque la base est normée. L'équation de Liouville⁴⁷ permet par ailleurs d'exprimer la dérivée de l'opérateur densité :

$$\frac{d \rho_a}{d t} = \frac{1}{i \hbar} [H, \rho_a], \quad (9)$$

où H est l'hamiltonien du système. Ecrivons les matrices H et ρ_a sous forme de blocs correspondant aux régions 1 et 2 :

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}, \rho_a = \begin{bmatrix} \rho_{a11} & \rho_{a12} \\ \rho_{a21} & \rho_{a22} \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Nous pouvons alors écrire

$$\frac{d \rho_{a11}}{d t} = \frac{1}{i \hbar} \{H_{11} \rho_{a11} + H_{12} \rho_{a21} - \rho_{a11} H_{11} - \rho_{a12} H_{21}\}. \quad (11)$$

En régime permanent la dérivée totale $\frac{d \rho_{a11}}{d t}$ s'annule. Cela est dû à la compensation des charges transférées de la région 1 vers la région 2 par les charges entrant dans le système à partir du réservoir 1. La partie transférée de la pointe vers le substrat est donc

$$\frac{1}{i \hbar} \{H_{12} \rho_{a21} - \rho_{a12} H_{21}\}. \quad (12)$$

En regroupant les équations (7), (8) et (12) nous obtenons donc finalement l'expression du courant partiel I_a (le facteur 2 tient compte du spin) :

$$I_a = \frac{2e}{i \hbar} \sum_i \langle B_{1i} | [V, \rho_a] | B_{1i} \rangle \quad (13)$$

où la matrice V est la partie de H couplant les régions 1 et 2. L'opérateur densité ρ_a apparaissant dans l'équation a pour expression

$$\rho_a = \sum_k |\Psi_k^a\rangle f_1(E_k) \langle \Psi_k^a| \quad (14)$$

où $|\Psi_k^a\rangle$ est un vecteur propre du sous-système a couplé, E_k est son énergie propre et $f_1(E_k)$ est la fonction d'occupation du réservoir 1 à l'énergie E_k , comme nous l'avons remarqué plus haut. En insérant cette expression dans l'équation (13), nous obtenons ainsi une nouvelle expression du courant partiel I_a :

$$I_a = \frac{2e}{i \hbar} \sum_i \sum_k \left\{ \langle B_{1i} | V | \Psi_k^a \rangle f_1(E_k) \langle \Psi_k^a | B_{1i} \rangle - \text{c.c.} \right\}. \quad (15)$$

Courant total.

Déduisons de ce courant partiel I_a l'expression du courant total I . En permutant les indices 1 et 2 et a et b dans l'équation (15) l'expression du courant I_b peut être directement déduite :

$$I_b = -\frac{2e}{i \hbar} \sum_j \sum_k \left\{ \langle B_{2j} | V | \Psi_k^b \rangle f_2(E_k) \langle \Psi_k^b | B_{2j} \rangle - \text{c.c.} \right\}, \quad (16)$$

le signe « - » correspondant au fait que la direction du transfert électronique est opposée. Or, dans le cas particulier où $f_2(E_k) = f_1(E_k)$ (polarisation pointe-substrat nulle), le courant total I doit être nul car il n'y a plus de déséquilibre de population entre les deux réservoirs. Ceci implique que $I_b = -I_a$ quelle que soit la forme de la fonction $f_j(E_k)$, et donc que

$$\sum_i \left\{ \langle B_{1i} | V | \Psi_k^a \rangle \langle \Psi_k^a | B_{1i} \rangle - \text{c.c.} \right\} = \sum_j \left\{ \langle B_{2j} | V | \Psi_k^b \rangle \langle \Psi_k^b | B_{2j} \rangle - \text{c.c.} \right\} \forall k. \quad (17)$$

On déduit alors simplement des équations (6) et (15) à (17) l'expression du courant total :

$$I = \frac{2e}{i\hbar} \sum_i \sum_k \left\{ \langle B_{1i} | V | \Psi_k^a \rangle (f_1(E_k) - f_2(E_k)) \langle \Psi_k^a | B_{1i} \rangle - \text{c.c.} \right\}. \quad (18)$$

4- Expression du courant en termes de fonctions de Green.

Réécrivons l'équation (18) sous la forme :

$$I = \frac{2e}{i\hbar} \sum_k (f_1(E_k) - f_2(E_k)) \sum_{i,l} \left\{ \langle \Psi_k^a | B_{1i} \rangle \langle B_{1i} | V_{12} | B_{2l} \rangle \langle B_{2l} | \Psi_k^a \rangle - \text{c.c.} \right\}. \quad (19)$$

Notons $|\Psi_{1k}^a\rangle$ la partie du vecteur $|\Psi_k^a\rangle$ qui est fonction linéaire des vecteurs $|B_{1i}\rangle$, et $|\Psi_{2k}^a\rangle$ celle qui est fonction linéaire des vecteurs $|B_{2i}\rangle$ ($|\Psi_k^a\rangle = | |\Psi_{1k}^a\rangle + |\Psi_{2k}^a\rangle$). Alors l'équation (19) devient

$$I = \frac{2e}{i\hbar} \sum_k (f_1(E_k) - f_2(E_k)) \left\{ \langle \Psi_{1k}^a | V_{12} | \Psi_{2k}^a \rangle - \langle \Psi_{2k}^a | V_{21} | \Psi_{1k}^a \rangle \right\}. \quad (20)$$

Calculons maintenant les fonctions $|\Psi_{1k}^a\rangle$ et $|\Psi_{2k}^a\rangle$ qui apparaissent dans l'équation (20) du courant total. Ces fonctions sont les fonctions propres du sous-système a couplé et résultent de la diffusion des fonctions propres du sous-système découplé (c'est-à-dire de celui où $H_{12} = H_{21} = 0$). Nous pouvons aisément les calculer à l'aide des fonctions de Green. Notons g la fonction de Green de l'hamiltonien découplé⁴⁸ :

$$g(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (E + i\varepsilon - H_d)^{-1} \quad (21)$$

où H_d est la partie diagonale de H formée par les blocs $H_{12} = H_{21} = 0$. Cette fonction de Green permet de lier $|\Psi_k^a\rangle$ aux fonctions propres $|\Phi_{1k}\rangle$ et $|\Phi_{2k}\rangle$ du sous-système découplé⁴⁹. Dans le cas du sous-système a nous ne considérons que les fonctions issues de

la diffusion des électrons provenant du réservoir I , qui sont donc telles que $|\Phi_{1k}\rangle \neq 0$ et $|\Phi_{2k}\rangle = 0$. D'après l'équation de Dyson :

$$|\Psi_k^a\rangle = |\Phi_{1k}\rangle + g(E_k)V|\Psi_k^a\rangle \quad (22)$$

(N.B. : cette équation suppose qu'il existe pour chaque vecteur $|\Psi_k^a\rangle$ un vecteur $|\Phi_{1k}\rangle$ de même énergie E_k , et donc que l'on se trouve dans chaque cas en présence d'un *continuum* d'énergies). En notation matricielle par bloc cette équation devient :

$$\begin{bmatrix} |\Psi_{1k}^a\rangle \\ |\Psi_{2k}^a\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |\Phi_{1k}\rangle \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (gV)_{11} & (gV)_{12} \\ (gV)_{21} & (gV)_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\Psi_{1k}^a\rangle \\ |\Psi_{2k}^a\rangle \end{bmatrix}. \quad (23)$$

Donc

$$\begin{cases} |\Psi_{1k}^a\rangle = |\Phi_{1k}\rangle + (gV)_{11}|\Psi_{1k}^a\rangle + (gV)_{12}|\Psi_{2k}^a\rangle \\ |\Psi_{2k}^a\rangle = (gV)_{21}|\Psi_{1k}^a\rangle + (gV)_{22}|\Psi_{2k}^a\rangle \end{cases}. \quad (24)$$

Ce système a pour solution :

$$\begin{cases} |\Psi_{1k}^a\rangle = \Lambda_{11}|\Phi_{1k}\rangle \\ |\Psi_{2k}^a\rangle = (gV)_{21}\Lambda_{11}|\Phi_{1k}\rangle \end{cases} \quad (25)$$

avec (sachant que g est diagonale par blocs)

$$\Lambda_{11} = (I_{11} - (gV)_{11} - (gV)_{12}(gV)_{21})^{-1}. \quad (26)$$

L'équation (20) devient donc, une fois explicités les termes $|\Psi_{1k}^a\rangle$ et $|\Psi_{2k}^a\rangle$,

$$I = \frac{2e}{i\hbar} \sum_k (f_1(E_k) - f_2(E_k)) \langle \Phi_{1k} | (\Lambda^+ V g V \Lambda - \Lambda^+ V g^* V \Lambda) | \Phi_{1k} \rangle \quad (27)$$

où g^* est le complexe conjugué de g obtenu en remplaçant ε par $-\varepsilon$ dans (21).

5- Forme finale de l'équation du courant.

De la définition (21) de g il résulte que

$$g - g^* = -2\pi i n(E) \quad (28)$$

où $n(E)$ désigne l'opérateur $\delta(E-H)$. Ceci permet d'écrire

$$I = -\frac{4\pi e}{\hbar} \sum_k (f_1(E_k) - f_2(E_k)) \langle \Phi_{1k} | \Lambda^+ V n V \Lambda | \Phi_{1k} \rangle \quad (29)$$

Nous avons précisé plus haut que les niveaux d'énergie E_k appartenait à un *continuum* d'énergie. Il est donc naturel de faire apparaître, à la place d'une somme discrète, une intégrale sur l'énergie dans l'équation (27) du courant total :

$$I = -\frac{4\pi e}{\hbar} \int dE (f_1(E) - f_2(E)) \sum_k \delta(E - E_k) \langle \Phi_{1k} | \Lambda^+ V n V \Lambda | \Phi_{1k} \rangle. \quad (30)$$

Utilisant le fait que

$$\begin{aligned} \delta(E - E_k) \langle \phi_{1k} | &= \langle \phi_{1k} | \delta(E - H) \\ &= \langle \phi_{1k} | n \end{aligned} \quad (31)$$

nous pouvons réécrire (30) sous la forme

$$I = -\frac{4\pi e}{\hbar} \int dE (f_1(E) - f_2(E)) \sum_k \langle \Phi_{1k} | n \Lambda^+ V n V \Lambda | \Phi_{1k} \rangle. \quad (32)$$

Nous pouvons maintenant utiliser le fait que les fonctions $|\Phi_{1k}\rangle$ forment une base du sous-espace correspondant aux fonctions atomiques de la région I pour réécrire le courant sous forme matricielle :

$$I = -\frac{e}{\hbar} 4\pi \int dE (f_1(E) - f_2(E)) \text{Tr}_I \left\{ n_{11} \Lambda_{11}^+ V_{12} n_{22} V_{21} \Lambda_{11} \right\} \quad (33)$$

où Tr_I représente la trace sur le sous-espace de la région I . Cette dernière équation est précisément l'expression finale obtenue à une dimension par C. Caroli⁵⁰ en appliquant le formalisme des fonctions de Green hors équilibre développé par L. V. Keldysh⁵¹.

Conclusion du chapitre.

Après avoir retracé les étapes importantes de la modélisation du courant tunnel dans un système pointe-substrat (du modèle perturbatif à la prise en compte des interactions pointe-substrat), nous avons présenté notre calcul du courant fondé sur la théorie de la diffusion dans l'approximation des liaisons fortes. Nous retrouvons l'équation proposée par C. Caroli *et al.* en appliquant le formalisme des fonctions de Green hors équilibre. L'équivalence des deux approches est ainsi démontrée. Nous sommes maintenant en mesure de mettre en œuvre cette formulation dans des situations qui correspondent aux études expérimentales.

REFERENCES

- ¹ J. Tersoff et D. R. Hamann, Phys. rev. lett. 50 (25), 1998 (1983).
- ² J. Bardeen, Phys. rev. lett. 6, 57 (1961).
- ³ J. Tersoff et D. R. Hamann, Phys. rev. B 31 (2), 805 (1985).
- ⁴ J. Tersoff, Phys. rev. lett. 57 (4), 440 (1986).
- ⁵ W. Sacks, S. Gauthier, S. Rousset et J. Klein, Phys. rev. B 36 (2), 961 (1987).
- ⁶ W. Sacks, S. Gauthier, S. Rousset et J. Klein, Phys. rev. B 37 (9), 4489 (1988).
- ⁷ N. D. Lang, Phys. rev. lett. 55 (2), 230 (1985).
- ⁸ N. D. Lang, Phys. rev. lett. 56 (11), 1164 (1986).
- ⁹ J. Tersoff, Phys. rev. B 41 (2), 1235 (1990).
- ¹⁰ C. J. Chen, J. vac. sci. technol. A 9 (1), 44 (1990) ; Phys. rev. lett. 65 (4) 448 (1990).
- ¹¹ Masoru Tsukada, Katsuyoshi Kobayashi et Shukei Ohnishi, J. vac. sci. technol. A 8 (1), 160 (1990).
- ¹² Shukei Ohnishi et Masoru Tsukada, J. vac. sci. technol. A 8 (1), 174 (1990).
- ¹³ Shukei Ohnishi et Masoru Tsukada, Solid state communications 71 (5), 391 (1989).
- ¹⁴ L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stengaard, F. Besenbacker, J. Schiotz, P. Stoltze, K W. Jacobsen et J. K. Norskov, Phys. rev. lett. 72, 2251 (1994).
- ¹⁵ L. V. Keldysh, Soviet physics JETP, 20, 4, 1018 (1965).
- ¹⁶ C. Caroli, R. Combescot, P. Nozière et D. Saint-Jame, J. phys. C, 4, 916 (1971).
- ¹⁷ C. Caroli, R. Combescot, D. Lederer, P. Nozière et D. Saint-James, J. phys. C 4, 2598 (1971).
- ¹⁸ C. Caroli, R. Combescot, P. Nozière et D. Saint-James, J. phys. C 5, 21 (1972).
- ¹⁹ Claudine Noguera, Phys. rev. B42 (3), 1629 (1990).
- ²⁰ C. Caroli, R. Combescot, P. Nozière et D. Saint-James, *op. cit.* (1972).
- ²¹ N. Mingo, L. Jurczyszyn, F. J. Garcia-Vidal, R. Saiz-Pardo, P. L. de Andres, F. Flores, S. Y. Wu et W. More, Phys. rev. B 54 (3), 2225 (1996).
- ²² Claudine Noguera, *op. cit.* (1990).
- ²³ C. Noguera, J. phys. France 50, 2587-2599 (1989).
- ²⁴ W. Sacks et C. Noguera, J. vac. sci. technol. B 9 (2), 488 (1991).
- ²⁵ Hideaki Tsuchiya et Tanroku Mihoshi, J. appl. phys. 83 (5), 2574 (1998).
- ²⁶ A. A. Lucas, H. Morawitz, G. R. Henry, J.-P. Vigneron, P. Lambin, P. H. Cutler et C. E. Feuchtwang, Phys. rev. B 37 (18), 10708 (1988).

- ²⁷ G. Doyen, D. Drakova et M. Scheffler, Phys. rev. B 47 (15), 9778 (1993).
- ²⁸ G. Doyen et D. Drakova, Progress in surface science 54 (3/4), 249-276 (1997).
- ²⁹ C. Caroli, R. Combescot, P. Nozière et D. Saint-James, J. phys. C 5, 21 (1972).
- ³⁰ B. A. McKinnon et T. C. Choy, Phys. rev. B 54 (16), 11777 (1996).
- ³¹ H. Ness et A. J. Fisher, Phys. rev. B 56 (19), 12469 (1997).
- ³² M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer et S. Pinhas, Phys. rev. B 31 (10), 6207 (1985).
- ³³ J. Cerda, M. A. Van Hove, P. Sautet et M. Salmeron, Phys. rev. B 56 (24), 15885 (1997).
- ³⁴ J. Cerda, A. Yoon, M. A. Van Hove, P. Sautet, M. Salmeron et G. A. Somorjai, Phys. rev. B 56 (24), 15900 (1997).
- ³⁵ P. Sautet et C. Joachim, Phys. rev. B 38, 12238 (1988).
- ³⁶ P. Sautet et C. Joachim, Chem. phys. lett. 185, 23 (1991).
- ³⁷ M. L. Bocquet et P. Sautet, Surf. sci. 360, 28 (1991).
- ³⁸ P. Sautet, Surf. sci. 374, 405 (1997).
- ³⁹ P. Sautet, J. C. Dunphy, D. F. Ogletree et M. Salmeron, Surf. sci. 295, 347 (1993) ; P. Sautet *et al.*, Surf. sci. 315, 127 (1994).
- ⁴⁰ J. C. Dunphy, P. Sautet, D. F. Ogletree et M. Salmeron, Phys. rev. B 52, 11446 (1995) ; P. Sautet, J. C. Dunphy et M. Salmeron, Surf. Sci. 364, 335 (1996).
- ⁴¹ P. Sautet et C. Joachim, *op. cit.* (1988).
- ⁴² C. Caroli, R. Combescot, P. Nozière, D. Saint-James et D. Lederer, J. phys. C, 4, 916 (1971), 4, 2598 (1971), 5, 21 (1972).
- ⁴³ L. V. Keldysh, Soviet physics JETP, 20, 4, 1018 (1965).
- ⁴⁴ W. R. Frensley, Reviews of modern physics, 62, 3, 745 (1990) – page 751.
- ⁴⁵ A. Messiah, *op. cit.* (1959) – pages 101 et 102.
- ⁴⁶ A. Messiah, *op. cit.* (1959) – page 280.
- ⁴⁷ A. Messiah, *op. cit.* (1959) – page 282.
- ⁴⁸ E. N. Economou, « Green's functions in quantum physics », Springer-Verlag (1979) – page 53.
- ⁴⁹ E. N. Economou, *op. cit.* (1979) – page 58.
- ⁵⁰ C. Caroli, R. Combescot, P. Nozière, D. Saint-James et D. Lederer, *op. cit.* (1971 et 1972).
- ⁵¹ L. V. Keldysh, *op. cit.* (1965).

CHAPITRE DEUXIÈME

MISE EN ŒUVRE DU MODELE

La simulation du fonctionnement du microscope à effet tunnel nécessite la mise en œuvre du modèle présenté au chapitre précédent. Nous l'effectuons dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes qui offre, malgré ses approximations, une bonne vision de la physique des systèmes complexes.

Dans la première partie de ce chapitre nous montrerons comment calculer concrètement chacun des termes qui interviennent dans l'équation du courant que nous avons écrite au chapitre premier. Nous insisterons tout particulièrement sur la matrice de couplage dans la partie II-. Nous appliquerons enfin notre modèle (partie III-) à la simulation d'un microscope à effet tunnel à pointe en tungstène étudiant une surface parfaite de GaAs (110). Nous montrerons que la comparaison des résultats avec l'expérience semble satisfaisante.

I- TERMES DE LA FORMULE DU COURANT

Nous commençons par donner quelques détails concernant la méthode des liaisons fortes (section 1-), qui va nous permettre de calculer chacun des termes apparaissant dans la formule du courant (section 2-). Parmi ces termes les matrices des fonctions de Green et du couplage nécessitent une attention particulière. Les méthodes utilisées pour calculer les fonctions de Green sont décrites dans la section 3-.

1- Méthode des liaisons fortes.

L'approximation des liaisons fortes est une méthode qui a l'avantage de donner une image simple de la physique des systèmes complexes. On exprime les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$H|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle \quad (1)$$

sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (C.L.A.O.) :

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_{i,\alpha} C_{i\alpha}^k \Phi_{i\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2)$$

où H est l'hamiltonien du système, E_k ses valeurs propres et $\Phi_{i\alpha}$ est l'orbitale α de l'atome i . Les niveaux d'énergie E_k sont donc les solutions de l'équation

$$\det[H - E S] = 0 \quad (3)$$

où H est la matrice de l'hamiltonien dans la base atomique et S la matrice des recouvrements $S_{i\alpha,j\beta} = \langle \Phi_{i\alpha} | \Phi_{j\beta} \rangle$.

Les solutions de l'équation de Schrödinger étant cherchées sous la forme d'une combinaison d'orbitales, l'approximation des liaisons fortes est définie comme l'utilisation d'une base minimale formée des fonctions d'ondes de l'atome libre (il est possible de ne garder que les fonctions externes des atomes), où les recouvrements inter-atomiques sont négligés. L'équation (3) devient donc

$$\det[H - E I] = 0 \quad (4)$$

où I est la matrice identité.

Restent à déterminer les éléments de matrice de l'hamiltonien. A cet effet l'hamiltonien est tronqué, c'est-à-dire que seuls les termes inter-atomiques jusqu'aux premiers, deuxièmes ou troisièmes voisins sont inclus. On utilise alors une approximation à deux centres, discutée par J. C. Slater et G. F. Koster ¹, qui réduit le nombre de termes indépendants à quelques-uns. Ceux-ci, dans l'approximation empirique des liaisons fortes, sont ajustés de manière à approcher la structure de bande du solide en volume. Enfin des fonctions atomiques supplémentaires, dites périphériques, peuvent être ajoutées à la base minimale pour améliorer les résultats.

2- Formule du courant en liaisons fortes.

Nous avons montré dans le premier chapitre comment obtenir l'expression du courant tunnel dans le cas où une base de liaisons fortes (c'est-à-dire une base orthonormalisée d'orbitales atomiques) est utilisée pour écrire la matrice de l'hamiltonien H . Le courant I est alors :

$$I = -\frac{4\pi e}{\hbar} \int dE (f_1(E) - f_2(E)) \text{Tr}_1 \left\{ n_{11} \Lambda_{11}^\dagger V_{12} n_{22} V_{21} \Lambda_{11} \right\}. \quad (5)$$

Explicitons les différents termes qui apparaissent dans cette équation.

Fonctions $f_1(E)$ et $f_2(E)$.

Les fonctions $f_1(E)$ et $f_2(E)$ sont les fonctions d'occupation de la pointe et de la surface (et des réservoirs qui leurs sont associés). Elles sont données par la fonction de distribution de la statistique de Fermi :

$$f_1(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_{FM}}{kT}}}, \quad f_2(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_{FS}}{kT}}} \quad (6)$$

où k est la constante de Boltzman, T la température, e la charge de l'électron, et E_{FM} , E_{FS} les niveaux de Fermi de la pointe et du substrat.

Matrices n_{11} et n_{22} .

Les matrices n_{11} et n_{22} sont proportionnelles aux parties imaginaires de $g_{11}(E)$ et $g_{22}(E)$, les fonctions de Green de la pointe et du substrat découplés. Celles-ci sont décalées en énergie de telle sorte que $E_{FM} - E_{FS} = -e V_{pol}$, car la polarisation V_{pol} appliquée entre pointe et substrat impose la position relative des niveaux de Fermi :

$$n_{11}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } g_{11}(E), \quad n_{22}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } g_{22}(E). \quad (7)$$

Matrices V_{12} et V_{21} .

Les matrices V_{12} et V_{21} sont les matrices de couplage, ou matrices tunnel, exprimant le couplage entre les atomes de la pointe et ceux de la surface, et réciproquement ($V_{12} = V_{21}^*$). Leur calcul est détaillé dans la partie II- de ce chapitre.

Matrice $\Lambda_{11}(E)$.

La matrice $\Lambda_{11}(E)$ est donnée par la relation

$$\Lambda_{11} = (I_{11} - g_{11} V_{12} g_{22} V_{21})^{-1} \quad (8)$$

où la matrice I_{11} est la matrice identité et les matrices g_{11} et g_{22} et leur décalage en énergie ont été présentés ci-dessus.

Notons pour terminer que, comme nous le montrerons plus tard (voir équation (26) page 46), les termes de couplage étant très rapidement décroissants avec la distance, la matrice de couplage n'aura des termes non nuls que pour un nombre réduit de fonctions de la base, correspondant aux plus faibles distances pointe-substrat. Les lois de la multiplication matricielle nous permettront de limiter la taille de toutes les matrices à celle de la matrice de couplage. De manière pratique nous définirons une zone d'interaction dans la pointe et dans le substrat, et nous limiterons notre base aux fonctions correspondant aux atomes qui s'y trouvent. Par ailleurs, le nombre de fonctions situées dans la zone d'interaction de la pointe étant pour des raisons géométriques inférieur au nombre de celles du substrat, la dimension de la matrice Λ_{11} sera plus réduite si l'indice l représente la pointe et non le substrat*, et le calcul du courant plus rapide car l'inversion de l'équation (8) sera plus vite effectuée.

Comme nous pouvons le constater les matrices qui nécessitent le plus d'attention sont les fonctions de Green g_{11} et g_{22} des deux parties du système découplé, et la matrice de couplage V_{12} . Cette dernière, point clef du calcul, fera l'objet de la partie II- du chapitre alors que nous abordons dès maintenant le calcul des fonctions de Green.

* Étant donnée la symétrie du modèle, la numérotation inverse pourrait être choisie.

3- Fonctions de Green du système découplé.

Outre le calcul direct des fonctions de Green à partir de leur définition :

$$g_{11} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} ((E + i\varepsilon)I_{11} - H_{11})^{-1}, \quad g_{22} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} ((E + i\varepsilon)I_{22} - H_{22})^{-1}, \quad (9)$$

où $H_{\alpha\alpha}$ est l'hamiltonien de la région α découplée de l'autre région, deux méthodes de calcul existent. Celles-ci sont plus rapides que l'application directe de l'équation (9) car elles ne nécessitent pas l'inversion de matrices de grande dimension. Elles sont en conséquence également plus précises car elles peuvent prendre en compte un plus grand nombre d'atomes. La première, dite méthode de récursion (voir annexe I-), peut s'appliquer à tout type de structure atomique, par exemple à la pointe. La seconde, appelée méthode de décimation (voir annexe I-), s'applique aux chaînes atomiques ou à des structures dont les symétries permettent de définir des couches périodiques, équivalentes à des chaînes atomiques. Elle est donc très bien adaptée au calcul des fonctions de Green de surfaces planes périodiques, qui peuvent constituer le substrat étudié.

II- MATRICE DE COUPLAGE

La dernière matrice apparaissant dans l'équation du courant (équation (5)) qu'il reste à calculer est la matrice V de couplage. Cette matrice revêt un caractère particulier car une partie importante des caractéristiques des mesures en microscopie tunnel lui sont dues (rugosité des images, hauteur apparente de la barrière de potentiel, etc.). Les expressions empiriques usuelles de liaisons fortes ne peuvent être réutilisées pour écrire cette matrice de couplage (section 1-). Leur forme asymptotique peut par contre être déterminée grâce à l'approximation quasi-classique (section 2-) : c'est une fonction exponentielle. La fonction pré-exponentielle est, elle, déduite de l'application de la méthode de Bardeen (section 3-). Quant à la constante multiplicative qui figure devant tous ces termes, elle est déduite des termes semi-empiriques d'Harrison² (section 4-). Les termes de la matrice de couplage sont ainsi entièrement déterminés.

1- Les paramètres de liaisons fortes ne sont pas adaptés.

Il serait *a priori* naturel d'utiliser, pour écrire la matrice de couplage V , des paramètres calculés dans les mêmes conditions que ceux utilisés pour écrire l'hamiltonien H des deux solides (pointe et substrat). Des tables de paramètres existent, comme celle de W. A. Harrison³, et ont donné des résultats satisfaisants dans des problèmes tels que la détermination de structures électroniques d'atomes adsorbés sur des surfaces, ou constituant des défauts de substitution.

De tels paramètres ne conviennent toutefois pas ici car ils ne sont valables que lorsque les distances inter-atomiques sont faibles et car, contrairement par exemple aux deux problèmes cités, le potentiel entre les deux atomes à coupler est très différent de ce qu'il serait dans un solide. En effet ces deux atomes n'appartenant pas au même solide (l'un est dans la pointe, l'autre dans le substrat), le potentiel qui se crée lors du transfert d'un électron de l'un des atomes vers l'autre entraîne la formation d'une haute barrière de potentiel (une partie de ce potentiel est décrit par le potentiel image). Et cette forte modification par rapport au potentiel de volume a un rôle majeur sur la valeur du terme de

couplage. Pour s'en persuader il suffit d'étudier sa valeur asymptotique lorsque pointe et substrat s'éloignent.

2- Forme asymptotique des termes de couplage.

La manière la plus simple de déterminer la forme asymptotique des termes de couplage lorsque pointe et substrat s'éloignent est de se placer dans le cas quasi-classique. En effet la mécanique quantique contient la mécanique classique comme une limite, dite cas quasi-classique. Or nous montrerons, après avoir rappelé l'expression de la probabilité de franchissement d'une barrière de potentiel dans le cas quasi-classique, que celui-ci s'applique bien à notre problème lorsque la distance pointe-substrat n'est pas trop réduite. La probabilité de transition d'un état $|i\rangle$ vers un état $|j\rangle$ étant reliée au terme de couplage, dans la théorie de la perturbation au premier ordre, par la relation^{4,5} :

$$T = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j), \quad (10)$$

nous en déduisons la forme asymptotique des termes de couplage.

Cas quasi-classique.

Considérons la probabilité qu'une particule transite d'une position \vec{r}_1 vers une position \vec{r}_2 en franchissant par effet tunnel une zone classiquement inaccessible définie par la relation $E < U$ (barrière de potentiel), où E est l'énergie totale de la particule et U est son énergie potentielle. Les positions sont situées de part et d'autre de cette zone, sur ses limites ($E = U$) : ce sont des points dits de rebroussement (figure 1). Dans le cas quasi-classique la probabilité T de transition de \vec{r}_1 vers \vec{r}_2 est de la forme⁶

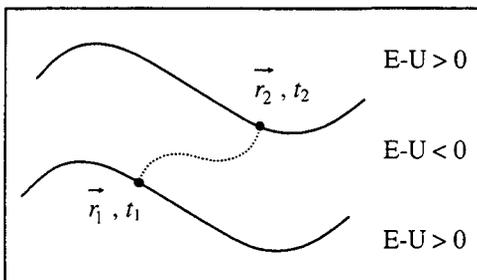


Figure 1 : Trajectoire suivie par un électron entre deux points situés de part et d'autre d'une barrière de potentiel.

$$T = a e^{\frac{2S}{\hbar}} \quad (11)$$

où S est l'action de la trajectoire suivie⁷ :

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt = \int_{r_1}^{r_2} \vec{p} d\vec{r}, \quad (12)$$

L est le lagrangien de la particule⁸ :

$$L = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} = \sqrt{\frac{2}{m} (E-U)}, \quad (13)$$

\vec{p} est sa quantité de mouvement⁹ :

$$p = \sqrt{2m(E-U)}, \quad (14)$$

et a est une constante.

La trajectoire quasi-classique est la trajectoire que suivrait une particule d'énergie cinétique ($U-E$) opposée (donc positive) en mécanique classique. Celle-ci est déterminée par le principe de moindre action¹⁰ qui se traduit mathématiquement par l'équation de Lagrange¹¹ :

$$\frac{d}{dt} \left(\overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{v}} L \right) - \frac{\partial L}{\partial \vec{r}} = 0 \quad (15)$$

soit, en substituant (13) dans (15)¹² :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{r}} U \quad (16)$$

qui est la relation fondamentale de la dynamique, ou équation de Newton.

Cette approximation quasi-classique ne s'applique que lorsque l'impulsion de la particule n'est pas trop petite¹³ :

$$p^3 \gg m \hbar |F| \quad (17)$$

ce qui est équivalent à

$$U - E \gg \frac{(m \hbar q E_{el})^{3/2}}{2m} \quad (18)$$

où F est la force appliquée sur la particule et E_{el} le champ électrostatique. Dans notre problème, la différence de potentiel étant de l'ordre du volt et la distance pointe-substrat de l'angström, le champ est de l'ordre de 10^9 V/m et la condition (18) à remplir pour pouvoir appliquer le cas quasi-classique est $U-E \gg 0,2$ eV (cette condition ne peut naturellement

pas être remplie au voisinage des points de rebroussement, où par définition $U \approx E$). La deuxième condition utilisée pour écrire l'équation (11) est que la courbe de l'énergie potentielle ne doit pas être trop raide. Si ce n'est pas le cas, le facteur exponentiel de l'équation (11) reste identique, mais le facteur pré-exponentiel n'est plus $a = 1$. Pour le calculer il faut trouver la fonction d'onde exacte dans la région non quasi-classique et, en conformité avec celle-ci, déterminer la fonction d'onde quasi-classique dans la barrière. Mais nous ne nous intéressons ici qu'à la forme asymptotique des termes de couplage, et donc au seul facteur exponentiel.

Application au problème.

Supposons que le cas quasi-classique s'applique, que la trajectoire suivie par la particule quasi-classique est rectiligne, et que son énergie potentielle le long de cette trajectoire est proche de ce qu'elle serait dans le cas (à une dimension) d'une interface métal-vide-semi-conducteur plane (nous justifierons plus tard ces hypothèses). Dans ces conditions l'énergie potentielle a la forme représentée sur la figure 2. La polarisation V_{pol} du système écarte les niveaux de Fermi du substrat (E_{FS}) et de la pointe (E_{FM}) d'une énergie $-e V_{pol}$ (voir figure 2). Dans les solides, l'écart entre le niveau de Fermi et le niveau d'énergie du vide est fixé par le travail d'extraction Φ_M dans la pointe, et χ_s dans le substrat. La différence de potentiel électrostatique $V_{eff} = \phi(+\infty) - \phi(-\infty)$ entre un point du

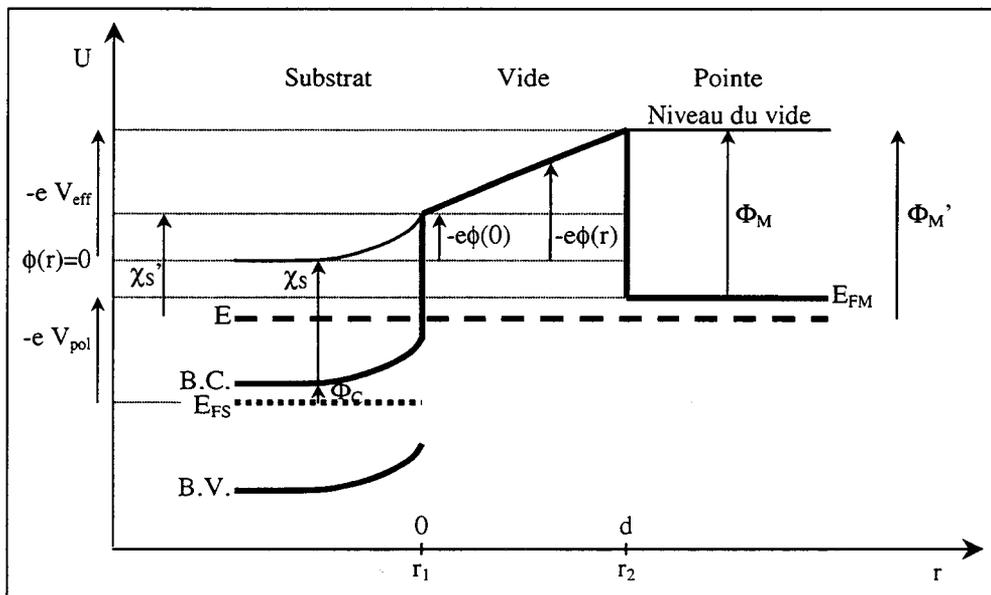


Figure 2 : Forme de la barrière de potentiel entre le substrat (à gauche) et la pointe (à droite), dans un modèle à une dimension.

substrat et un point de la pointe situés loin de l'interface n'est ainsi plus la polarisation appliquée V_{pol} , mais est telle que

$$-eV_{eff} = \Phi_M - eV_{pol} - \Phi_C - \chi_S \quad (19)$$

où Φ_C est la différence d'énergie entre bande de conduction et niveau de Fermi du substrat (voir figure 2). Dans la pointe le potentiel électrostatique est constant car celle-ci est métallique. Dans le substrat il s'incurve à cause de l'existence d'une zone de charge d'espace (voir troisième chapitre), si bien qu'en surface du substrat le potentiel électrostatique $\phi(r)$ n'est pas nul mais égal à $\phi(0)$ (voir figure 2). Enfin dans le vide le potentiel électrostatique est linéaire (intégration de l'équation de Laplace dans le cas unidimensionnel – on néglige le potentiel image). La fonction $U(r)-E$ est finalement :

$$U(r) - E = -(E - E_{FS}) - eV_{pol} + \Phi_M + e \frac{V_{eff} - \phi(0)}{d} (d - r). \quad (20)$$

Les travaux d'extraction de la pointe et du substrat (Φ_M et χ_S) étant dans les cas usuels de l'ordre de 4 eV, la condition de quasi-classicisme ($U-E \gg 0,2 \text{ eV}$) sera bien remplie tant que la valeur absolue du potentiel ne dépasse pas 4 V (la barrière de potentiel devient alors triangulaire et l'on entre en régime dit d'émission de champ, ou Fowler-Nordheim). Finalement, l'action S de la trajectoire d'une particule quasi-classique franchissant la barrière de potentiel ainsi formée est, en utilisant l'équation (12) :

$$\begin{aligned} |S| &= \sqrt{2m} \int_0^d \sqrt{\Phi_M' - \frac{\Phi_M' - \chi_S'}{d} (d - r)} dr = \frac{2}{3} \sqrt{2m} \frac{d}{\chi_S' - \Phi_M'} (\chi_S'^{3/2} - \Phi_M'^{3/2}) \\ &\approx \sqrt{2m} d \sqrt{\frac{\Phi_M' + \chi_S'}{2}} \end{aligned} \quad (21)$$

où

$$\begin{aligned} \Phi_M' &= -(E - E_{FS}) - eV_{pol} + \Phi_M \\ \chi_S' &= -(E - E_{FS}) + \chi_S + \Phi_C - e\phi(0) \end{aligned} \quad (22)$$

Donc

$$|S| = d \sqrt{2m} \sqrt{\frac{\Phi_M + \chi_S + \Phi_C}{2} - (E - E_{FS}) - e \frac{V_{pol} + \phi(0)}{2}}. \quad (23)$$

En réinjectant ce résultat dans l'équation (11) nous obtenons donc finalement une probabilité de transition de la forme :

$$T = a e^{-2kd} \quad (24)$$

où

$$k = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_M + \chi_S + \Phi_C}{2} - (E - E_{FS}) - e \frac{V_{pol} + \phi(0)}{2}}. \quad (25)$$

Ceci est en fait le résultat de l'approximation Wentzel, Kramers, Brillouin (W.K.B.).

Connaissant la forme de la probabilité de transition nous pouvons en déduire la forme du terme de couplage entre un état $|i\rangle$ de la pointe et un état $|j\rangle$ du substrat grâce à la relation (10). Cette forme est :

$$V_{ij} = a_{ij} e^{-k d_{ij}} \quad (26)$$

où d_{ij} est la distance entre les atomes concernés et a_{ij} est une constante. Du reste, si nous introduisons ce terme dans la formule du courant (équation (5)), et que nous modélisons pointe et substrat par une seule fonction chacun, nous vérifions bien que le courant est alors, comme la probabilité de transition, en e^{-2kd} .

3- Termes de couplage dans un cas simplifié.

Connaissant la forme asymptotique exponentielle des termes de la matrice de couplage (équation (26)), nous souhaitons maintenant obtenir une expression plus précise applicable à distance réduite à notre base d'orbitales atomiques. Nous allons pour cela idéaliser fortement le problème en supposant que les deux atomes auxquels appartiennent les deux orbitales considérées sont isolés des autres atomes du système¹⁴. Nous utiliserons pour cela le modèle de l'hamiltonien de transfert^{15,16}, appliqué au cas de deux fonctions de symétrie sphérique placées dans un potentiel constant.

Modèle de l'hamiltonien de transfert.

Présentons pour commencer le modèle de l'hamiltonien de transfert. L'espace est divisé en deux régions (1 et 2) séparées par une troisième (voir figure 3). On note $H_1 \Psi_{1i} = E_{1i} \Psi_{1i}$ l'équation de Schrödinger de la région 1 quand elle est isolée, et $H_2 \Psi_{2j} = E_{2j} \Psi_{2j}$ celle de la région 2 dans les mêmes conditions. Le modèle proposé par J. Bardeen¹⁷ consiste à supposer que Ψ_{1i} est solution de l'équation de Schrödinger $H \Psi_k = E_k \Psi_k$ du système total dans la région 1, mais pas dans la région 2, et inversement pour Ψ_{2j} . Ψ_{1i} et Ψ_{2j} sont par contre toutes deux de bonnes fonctions d'essai dans la région intermédiaire. On cherche alors comme solution du problème dans la zone intermédiaire une combinaison linéaire dépendante du temps des fonctions Ψ_{1i} et Ψ_{2j} :

$$\Psi = \sum_i a_i(t) \Psi_{1i} e^{-i E_{1i} t} + \sum_j a_j(t) \Psi_{2j} e^{-i E_{2j} t}. \quad (27)$$

En réinjectant cette forme de fonction dans l'équation de Schrödinger du système total on obtient alors l'expression de l'élément de matrice de transfert¹⁸ :

$$V_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_{12}} [\Psi_{1i} \nabla \Psi_{2j}^* - \Psi_{2j}^* \nabla \Psi_{1i}] d S_{12} \quad (28)$$

où S_{12} est une surface séparant les régions 1 et 2 située n'importe où dans la région intermédiaire. Cette équation est vraie si les fonctions Ψ_{1i} et Ψ_{2j} sont des fonctions propres du système, respectivement dans les régions 1 et 2. Ce sera le cas dans la suite de notre calcul où elles représenteront les solutions (dans sa région) de l'équation de Schrödinger d'un atome isolé. On peut montrer¹⁹ qu'elle reste approximativement valable si ces fonctions sont les fonctions de base utilisées en liaisons fortes.

Fonctions à symétrie sphérique dans un potentiel constant.

Appliquons maintenant le modèle de l'hamiltonien de transfert au système idéalisé que nous avons présenté plus haut (deux atomes isolés des autres). Définissons pour cela trois régions : la région 1 sphérique centrée en \vec{r}_1 sur un atome de la pointe, la région 2 centrée en \vec{r}_2 sur un atome du substrat, et la région intermédiaire (le reste de l'espace) où le potentiel est constant (voir figure 3). L'équation de Schrödinger à satisfaire dans la région intermédiaire est donc

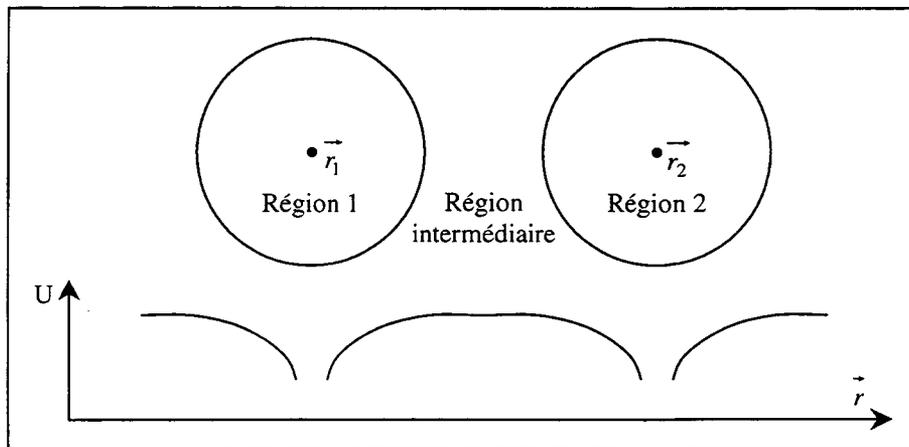


Figure 3 : Définition des trois régions et forme du potentiel.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - (E - U) \right] \Psi = 0. \quad (29)$$

Posons

$$\frac{2m}{\hbar^2} (E - U) = k^2 \quad (30)$$

où ici k est constant. Conformément à la méthode de l'hamiltonien de transfert nous recherchons comme solution de l'équation (29) une combinaison linéaire des fonctions propres Ψ_{li} de l'équation de Schrödinger de la région I isolée. Le potentiel étant supposé de symétrie sphérique dans la région I , ces fonctions Ψ_{li} sont de la forme

$$\Psi_{li}(\vec{r}) = f_{lm}(k\rho) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (31)$$

où $Y_{lm}(\theta, \phi)$ est une harmonique sphérique et $\rho = |\vec{r} - \vec{r}_1|$. Substituant (31) dans (29) nous

État	Fonction d'onde	$V_{\beta\alpha}$	Expression
Ψ_{1s}	$C \frac{1}{k\rho} e^{-k\rho}$	$V_{s,\alpha}$	$A \Psi_{1\alpha}(\vec{r}_1)$
Ψ_{1pz}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{1}{(k\rho)^2} \right] e^{-k\rho} \cos\theta$	$V_{pz,\alpha}$	$A \frac{\partial \Psi_{1\alpha}}{\partial z}(\vec{r}_1)$
Ψ_{1px}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{1}{(k\rho)^2} \right] e^{-k\rho} \sin\theta \cos\phi$	$V_{px,\alpha}$	$A \frac{\partial \Psi_{1\alpha}}{\partial x}(\vec{r}_1)$
Ψ_{1py}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{1}{(k\rho)^2} \right] e^{-k\rho} \sin\theta \sin\phi$	$V_{py,\alpha}$	$A \frac{\partial \Psi_{1\alpha}}{\partial y}(\vec{r}_1)$
Ψ_{1dz^2}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{3}{(k\rho)^2} + \frac{3}{(k\rho)^3} \right] e^{-k\rho} \left(\cos^2\phi - \frac{1}{3} \right)$	$V_{dzx,\alpha}$	$A \frac{\partial^2 \Psi_{1\alpha}}{\partial z \partial x}(\vec{r}_1)$
Ψ_{1dxz}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{3}{(k\rho)^2} + \frac{3}{(k\rho)^3} \right] e^{-k\rho} \sin 2\theta \cos\phi$	$V_{dzy,\alpha}$	$A \frac{\partial^2 \Psi_{1\alpha}}{\partial z \partial y}(\vec{r}_1)$
Ψ_{1dxy}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{3}{(k\rho)^2} + \frac{3}{(k\rho)^3} \right] e^{-k\rho} \sin 2\theta \sin\phi$	$V_{dxy,\alpha}$	$A \frac{\partial^2 \Psi_{1\alpha}}{\partial x \partial y}(\vec{r}_1)$
Ψ_{1dyz}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{3}{(k\rho)^2} + \frac{3}{(k\rho)^3} \right] e^{-k\rho} \sin 2\theta \sin\phi$	$V_d(z^2)$	$A \left(\frac{\partial^2 \Psi_{1\alpha}}{\partial z^2} - \frac{k^2 \Psi_{1\alpha}}{3} \right) (\vec{r}_1)$
Ψ_{1dxy}	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{3}{(k\rho)^2} + \frac{3}{(k\rho)^3} \right] e^{-k\rho} \sin^2\theta \sin 2\phi$	$-r^2/3)_d$	
$\Psi_{d(x^2 - y^2)}$	$C \left[\frac{1}{k\rho} + \frac{3}{(k\rho)^2} + \frac{3}{(k\rho)^3} \right] e^{-k\rho} \sin^2\theta \cos 2\phi$	$V_d(x^2 - y^2)_{\alpha}$	$A \left(\frac{\partial^2 \Psi_{1\alpha}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi_{1\alpha}}{\partial y^2} \right) (\vec{r}_1)$

Tableau 1 : Équation des fonctions d'ondes.

Tableau 2 : Termes de la matrice tunnel. Les fonctions $\Psi_{1\alpha}$ sont données par le tableau 1.

$$A = \frac{2\pi C \hbar^2}{k m}.$$

obtenons l'équation

$$\frac{d}{d u} \left(u^2 \frac{d f(u)}{d u} \right) - [u^2 + l(l+1)] f(u) = 0. \quad (32)$$

Les solutions de cette équation sont connues et les fonctions Ψ_{li} finalement obtenues sont rappelées dans le tableau 1²⁰. Reportant ces fonctions dans l'équation de Bardeen (équation (28)) on obtient finalement²¹ les éléments de la matrice tunnel (tableau 2^{22,23} – Exemple :

$$V_{s,ps} = \frac{2\pi C \hbar^2}{k m} \left[\frac{1}{k \rho} + \frac{1}{(k \rho)^2} \right] e^{-k \rho \cos \theta}.$$

Lien avec la forme asymptotique du terme de couplage lorsque le potentiel varie.

Comme nous pouvons le constater, les termes de couplage obtenus par cette méthode (où le potentiel U est constant dans la barrière) se présentent sous la forme d'une fonction variant « lentement » avec la distance, multipliée par une fonction exponentielle de cette distance. Nous connaissons par ailleurs la forme asymptotique de ces termes lorsque le potentiel varie dans la barrière : c'est aussi une exponentielle de la distance. Il est donc logique de choisir comme paramètre U de cette méthode la valeur qui redonne le coefficient de décroissance k du terme asymptotique (équation (25) – le paramètre U est relié au coefficient k , voir équation (30)). Les deux expressions concorderont ainsi à grande distance, et les fonctions variant « lentement » formeront le terme pré-exponentiel que nous cherchions.

4- Détermination des constantes.

La forme des termes de la matrice tunnel étant précisée à une constante multiplicative près, il reste à déterminer la valeur de cette constante. Nous avons rappelé au début de ce chapitre que des tables de paramètres de liaisons fortes existent. Elles présentent, pour chaque élément de la table périodique et pour chaque couple de fonctions (s, p, d, \dots) , la valeur du terme de couplage. Or ces tables donnent des résultats satisfaisants pour des calculs de densité électronique d'atomes adsorbés sur des surfaces. Il est donc raisonnable de supposer que les expressions que nous avons déterminées plus haut doivent

s'identifier avec ces valeurs lorsque la pointe entre en contact avec le substrat. La constante C recherchée sera donc telle que

$$V_{ij}(E_0, \vec{r}_0) = T_{ij}(\vec{r}_0) \quad (33)$$

où V_{ij} est le terme de la matrice de couplage calculé comme présenté plus haut (et contenant donc la constante multiplicative C ; V_{ij} dépend de l'énergie par l'intermédiaire du coefficient k), T_{ij} est ce même terme écrit à partir des tables de paramètres de liaisons fortes, \vec{r}_0 est le vecteur joignant les centres des atomes considérés ($\vec{r}_0 = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$) lorsqu'il y a contact entre les atomes (c'est à dire lorsque $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = r_{a1} + r_{a2}$, où r_{a1} et r_{a2} sont les rayons atomiques des atomes 1 et 2), et E_0 est le niveau d'énergie moyen des électrons transitant par la barrière. Les termes T_{ij} , dont la forme est donnée en liaisons fortes par J. C. Slater et G. F. Koster²⁴, seront donnés dans notre cas par les paramètres tabulés par Harrison²⁵.

5- Conclusion.

Ayant remarqué que les termes usuels utilisés en liaisons fortes pour écrire l'hamiltonien du système ne conviennent pas pour notre matrice de couplage, nous avons montré comment obtenir leur forme asymptotique grâce au cas quasi-classique. Cette forme asymptotique est une fonction exponentielle. La partie pré-exponentielle se déduit en idéalisant fortement le problème par l'application du modèle de l'hamiltonien de transfert. Enfin la constante multiplicative qui la précède est fixée par les termes semi-empiriques de Harrison.

Dans notre simplification du problème nous n'avons pas tenu compte de la forme réelle de la barrière de potentiel (approximativement limitée par deux plans parallèles ou un plan et une sphère, et non par deux sphères centrées sur les fonctions considérées). L'annexe II- étudie les conséquences que pourrait avoir sur les termes de la matrice de couplage une meilleure description de la barrière de potentiel.

III- APPLICATION PRATIQUE DE LA METHODE DE CALCUL

Maintenant que nous avons montré comment calculer tous les termes apparaissant dans la formule du courant (équation (5)), nous pouvons l'appliquer à un exemple pratique. En comparant les résultats obtenus avec les mesures expérimentales, nous illustrerons ainsi l'intérêt de notre méthode de calcul.

1- Description du système.

Nous avons choisi d'appliquer la méthode que nous avons présentée dans la partie précédente au système formé d'une surface (110) de GaAs balayée par une pointe de tungstène (W – voir figure 4). La surface (110) de GaAs a en effet été fréquemment étudiée au microscope à effet tunnel^{26,27,28,29,30}, et le tungstène de la pointe est le métal le plus couramment utilisé en microscopie tunnel (à cause de ses propriétés physiques telles que faible oxydation, dureté, facilité à affiner, travail de sortie élevé, etc.). La surface (110) de GaAs bénéficie en outre d'une bonne description théorique.

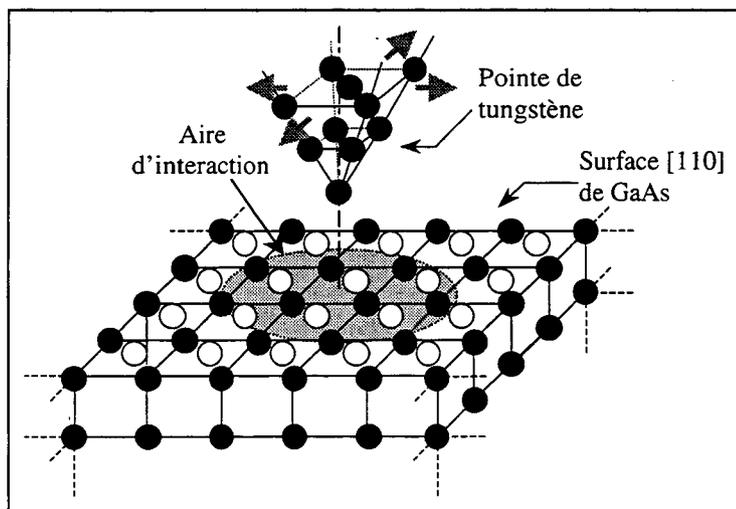


Figure 4 : Système étudié – une pointe de tungstène se déplaçant au-dessus d'une surface (110) de GaAs.

Le substrat.

Description.

La structure cristallographique du GaAs, composé III-V, est celle du diamant (paramètre de maille : $a_0 = 5,653 \text{ \AA}$). Chaque atome de Ga est entouré de quatre atomes de As, et réciproquement (figure 5). Ce matériau se clive facilement suivant la direction (110) formant ainsi des plans cristallins non polaires, puisque contenant autant de Ga que de As (figure 5). Chaque plan (110) contient des chaînes parallèles de Ga et As en quinconce. Les voisins des atomes d'un plan appartiennent aux deux plans adjacents, où ils forment des chaînes identiques mais décalées d'une demi-maille dans chaque direction du plan. Les couches électroniques externes des atomes de Ga et As contenant respectivement 3 et 5 électrons, il y a mise en commun partielle d'électrons entraînant un transfert de charges de l'As vers le Ga, d'où le caractère partiellement ionique des liaisons.

La formation d'un plan (110) en surface s'accompagne par ailleurs d'une relaxation des atomes des premiers plans du substrat (figure 6, à droite) de manière à minimiser l'énergie totale. En particulier les atomes de As sont rehaussés par rapport à ceux de Ga de $0,7 \text{ \AA}$.

Modélisation.

La surface du substrat est périodique dans les directions x et y , et semi-infinie dans la direction z . La méthode de récursion est donc particulièrement bien adaptée au calcul de sa fonction de Green (voir page 40 et annexe I-). Les couches d'atomes sont regroupées en ensemble de trois (pour qu'il n'y ait d'interaction qu'entre ensembles contigus), et les

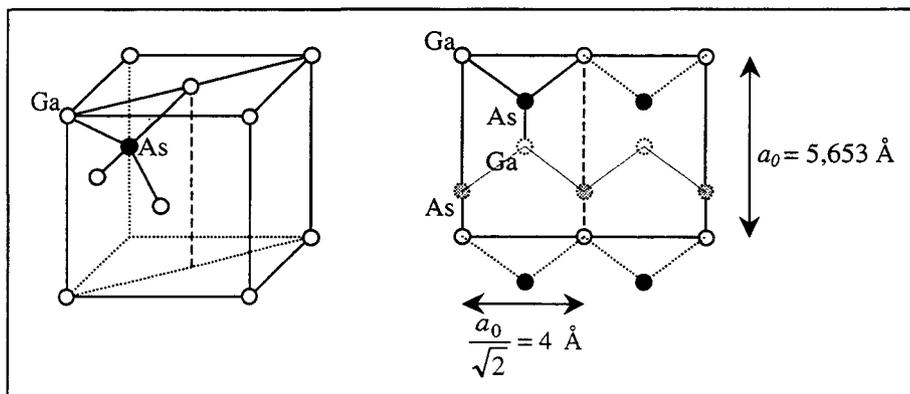


Figure 5 : A gauche : maille de volume du GaAs. A droite : Maille de surface (110) du GaAs – en tirets : Atomes de la couche inférieure.

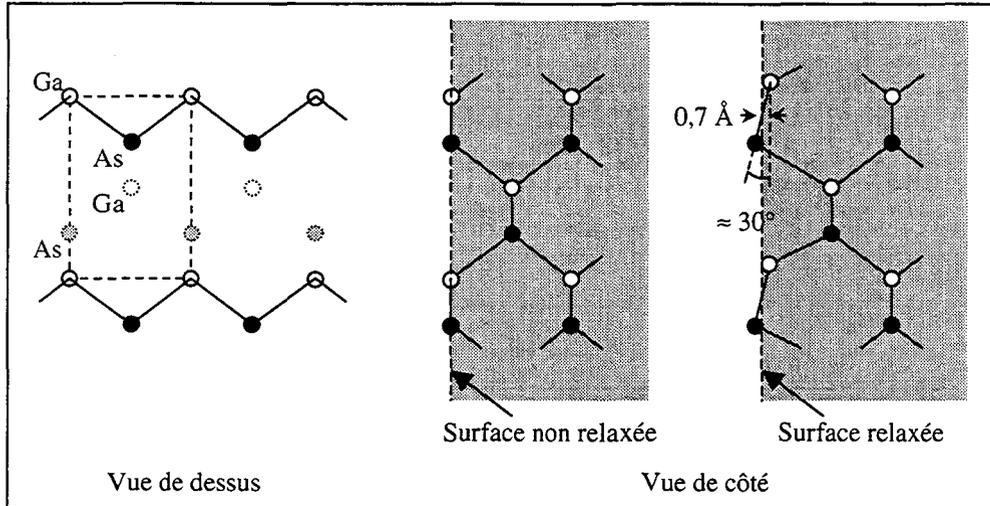


Figure 6 : Surface (110) d'un substrat de GaAs A gauche : vue de dessus. Au centre et à droite : vue de côté. ; position des atomes avant (au centre) et après (à droite) relaxation.

interactions atomiques sont prises en compte jusqu'aux deuxièmes voisins. L'hamiltonien du premier ensemble de couches est différent de celui des suivants à cause de la relaxation de la surface. Cette relaxation de la surface est en effet incluse dans notre modèle, aussi bien en ce qui concerne la géométrie (dans l'écriture de la matrice de couplage), qu'en ce qui concerne les densités d'états (dans l'écriture de l'hamiltonien et donc le calcul de la fonction de Green du substrat). A cet effet des termes diagonaux sont ajoutés à l'hamiltonien intra-atomique des atomes de surface et ajustés de manière à assurer la neutralité électrique globale de la surface (voir la méthode au troisième chapitre).

La zone d'interaction, c'est-à-dire la zone contenant les atomes pouvant échanger des électrons avec la pointe (voir page 39, après le paragraphe consacré à A_{II}), est représentée sur la figure 4. Elle est circulaire et centrée sur l'axe de la pointe, et comprend deux couches atomiques de profondeur (en cohérence avec l'approximation des liaisons fortes, on néglige les interactions entre deux atomes si un troisième se trouve entre eux). Elle doit être d'autant plus vaste que la pointe s'éloigne de la surface (car alors la différence de distance entre un atome de la pointe et deux atomes de la surface contigus du substrat diminue). En pratique, pour les distances pointe-substrat usuelles en microscopie, une zone de 8 Å de rayon suffit.

La base des orbitales atomiques utilisée dans la méthode des liaisons fortes comprend les orbitales externes des atomes ($4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$) plus une orbitale périphérique ($4s^*$ - voir page 37) destinée à améliorer le modèle, mais ne se couplant pas à la pointe (car

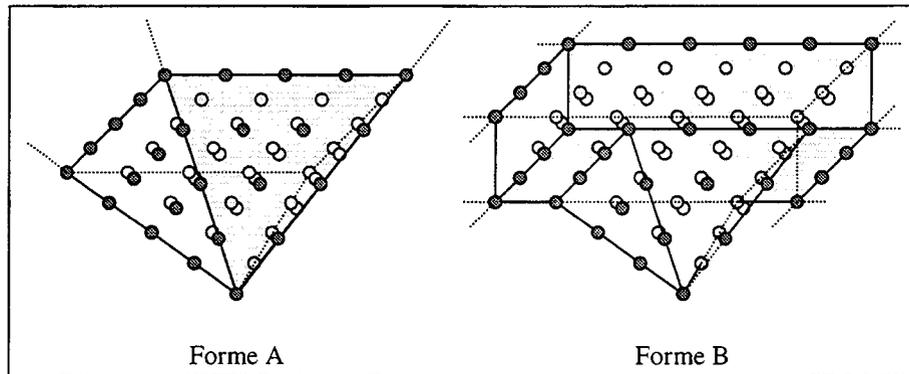


Figure 7 : Formes de pointes considérées.

c'est un paramètre *ad hoc*). Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont ceux de P. Vogl *et al.*³¹

La pointe.

Deux formes de pointes sont envisagées (figure 7). L'une (forme A) est une pyramide renversée semi-infinie dont la base, carrée, est selon le plan (001) du tungstène (la maille du tungstène est cubique centrée). L'autre (forme B) reprend la même pyramide renversée mais est surmontée au-delà de la deuxième couche d'atomes d'un demi-espace dont la limite est un plan (001).

La fonction de Green est calculée par la méthode de récursion (voir annexe I-). Une matrice diagonale est ajoutée à l'hamiltonien de la pointe et ajustée de manière à en assurer la neutralité (voir la méthode au troisième chapitre). La zone d'interaction est limitée aux deux premières couches de la pointe (c'est-à-dire à l'atome extrême et aux quatre atomes qui le surmontent). La base des orbitales atomiques comprend les orbitales

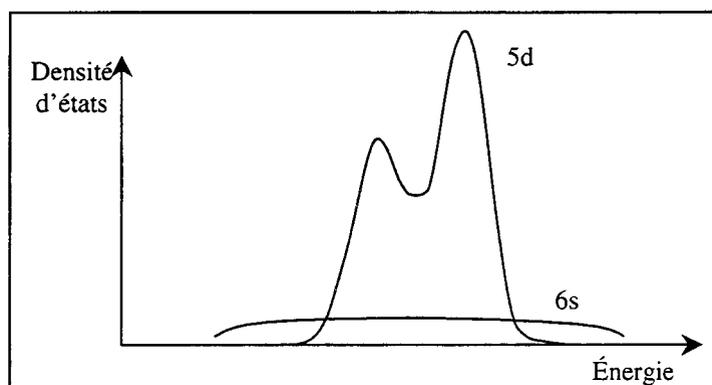


Figure 8 : Forme des bandes d'énergie dans un métal.

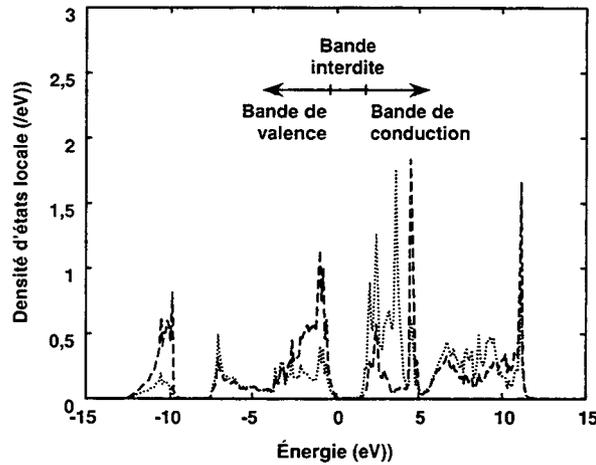


Figure 9 : Densité d'états locale sur les Ga (ligne pointillée) et sur les As (ligne en tirets) de la surface (110) du GaAs.

$5d$ de la couche externe (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{3z^2-1}). Les orbitales $6s$ de celle-ci ne sont pas prises en compte car elles sont connues pour donner naissance à une bande de densité d'états très large en énergie, et donc d'amplitude beaucoup plus faible que la bande $5d^{32}$ au voisinage du niveau de Fermi (voir figure 8). Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont ceux de M. C. Desjonquères³³.

2- Densité d'états locale.

Le système maintenant modélisé il est possible de calculer les fonctions de Green de chacune de ses deux parties découplées, par les méthodes que nous avons indiquées*. Avant de passer au calcul du courant tunnel proprement dit arrêtons-nous quelques instants sur les densités d'états locales obtenues à partir des fonctions de Green. Il est en effet aisé de calculer la densité d'états locale $n_i(E)$ sur un atome i en utilisant la fonction de Green $g(E)$, exprimée dans la base des orbitales atomiques, de la partie à laquelle il appartient. La densité d'états locale est donnée par l'équation :

* Les fonctions de Green de la pointe et du substrat isolés sont calculées une fois pour toutes avant le calcul du courant tunnel proprement dit par utilisation de la formule (5). Ces fonctions doivent donc être mémorisées. Celle du substrat est mémorisée sous la forme de matrices calculées pour différentes énergies (selon un pas de 0,1 eV), ce qui demande une place mémoire importante (mais un temps de calcul modéré). La fonction de Green de la pointe est mémorisée sous la forme d'une série de coefficients de tri-diagonalisation par terme de la matrice. La place mémoire est plus réduite car le nombre d'atomes de la zone d'interaction est réduit, et car ces coefficients sont indépendants de l'énergie (la fraction continue est en effet effectuée à l'énergie requise au cours du calcul du courant – ce qui est très rapide).

$$n_i(E) = \sum_{\alpha} -\frac{1}{\pi} \text{Im} g_{\alpha\alpha}(E) \quad (34)$$

où α est l'indice des orbitales de l'atome i .

Densité d'états du substrat.

La densité d'états sur un atome de Ga (pointillés) ou de As (tirets) est donnée sur la figure 9. On reconnaît au centre de la courbe la bande interdite du semi-conducteur caractérisée par une densité d'états nulle sur une largeur de 1,4 eV, étant donnée l'absence de niveaux d'états de surface dans la bande (la référence en énergie a été arbitrairement choisie au haut de la bande de valence). Comme nous pouvons le remarquer en observant la figure 9, la bande de valence contient majoritairement des états (remplis) localisés sur les atomes de As alors que la bande de conduction contient majoritairement des états (vides) localisés sur les atomes de Ga. Ceci est dû à la différence du nombre d'électrons sur les couches de valence du Ga (3) et de l'As (5), le transfert d'électrons de l'un vers l'autre n'étant que partiel.

Densité d'états de la pointe.

La figure 10 présente les densités d'états locales sur l'atome de l'extrémité de la pointe, pour les deux formes A et B étudiées. La pointe étant métallique il n'y a cette fois bien sûr plus de bande interdite, et les densités d'états sont beaucoup plus ramassées autour du niveau de Fermi. Comme on peut le constater, les différences de densité d'états entre les deux formes de pointes étudiées sont faibles, chaque forme représentant pourtant une configuration géométrique extrême (pointe plate ou très aiguisée).

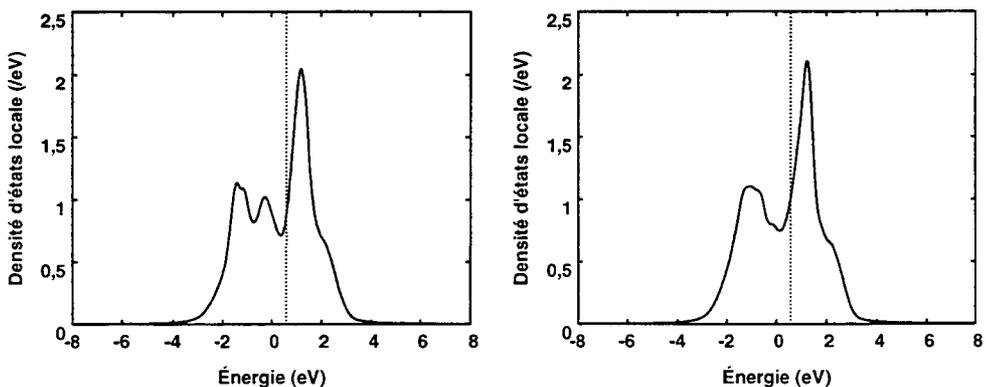


Figure 10 : Densité d'états locale sur l'atome de l'extrémité de la pointe de forme A (à gauche) et B (à droite).

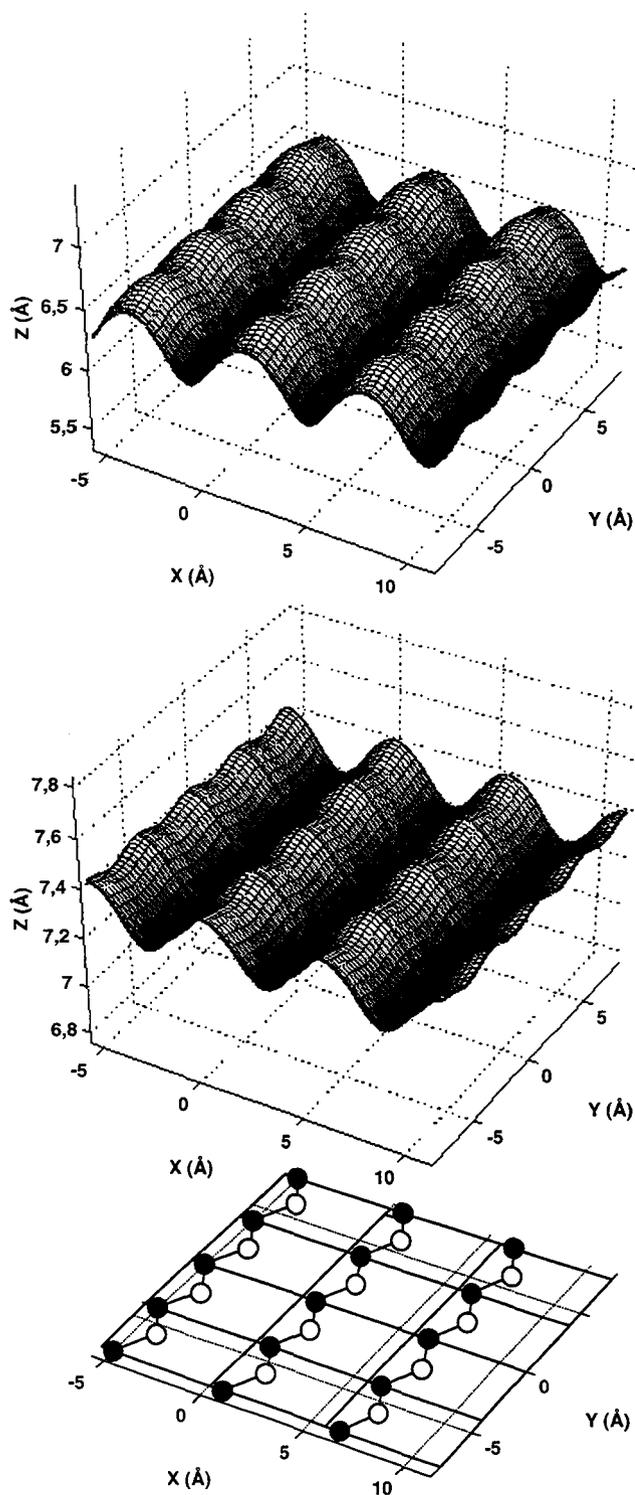


Figure 11: Simulation d'une image à courant constant ($|I| = 1 \text{ nA}$) de 12 mailles de la surface (110) du GaAs. Haut : polarisation V de $+2 \text{ V}$ - visualisation des As. Milieu : $V = -2 \text{ V}$ - visualisation des Ga. Bas : position des atomes. La pointe est en tungstène.

3- Résultat de simulation : imagerie de la surface (110) du GaAs.

Connaissant les fonctions de Green de chaque partie découplée du système étudié, il est maintenant possible, en utilisant l'équation (5), de calculer le courant I lorsqu'une polarisation V est appliquée entre la pointe et le substrat, pour une séparation pointe-substrat z (la séparation est la distance entre le noyau de l'atome de l'extrémité de la pointe et le plan des noyaux des atomes de surface du substrat, en leur position non relaxée). En faisant varier la position latérale (x,y) de la pointe au-dessus de la surface, une image de la surface à polarisation V et à séparation z constantes peut ainsi être obtenue. Expérimentalement, pour des raisons de stabilité, les images sont réalisées à courant constant ($z(x,y,I,V)$) plutôt qu'à distance constante ($I(x,y,z,V)$). Nous pouvons cependant facilement les simuler en ajustant z par itérations successives de manière à obtenir le courant de consigne I imposé.

Résultats de simulation.

Nous avons représenté sur la figure 11 de telles images pour des polarisations V de $+2\text{ V}$ et -2 V et un courant de consigne $|I|$ de $0,1\text{ nA}$, la pointe balayant 9 mailles de surface. Comme nous pouvons le constater, les images présentent des pics au-dessus des As lorsque la polarisation est positive, et au-dessus des Ga à polarisation négative. Ceci s'explique aisément en remarquant que notre formule du courant se rapproche de la formule suivante lorsque la séparation pointe-substrat n'est pas trop réduite :

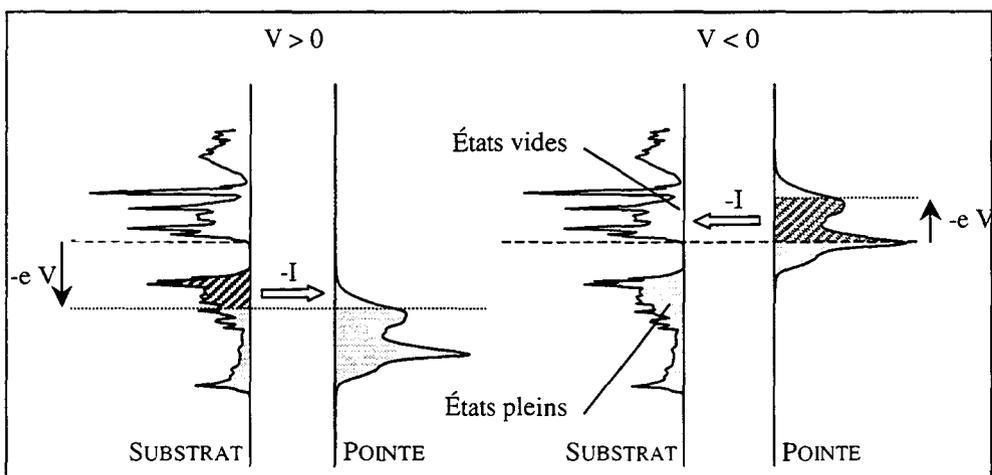


Figure 12 : Principe de la transition tunnel – les électrons vont des états pleins vers les états vides de même énergie, entre les niveaux de Fermi du substrat (lignes en tirets) et de la pointe (lignes pointillées) qui sont séparés par l'énergie $-eV$.

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F - eV} n_s(E) T^2(E) n_p(E) dE \quad (35)$$

où $n_s(E)$ et $n_p(E)$ sont les densités d'états du substrat et de la pointe et $T(E)$ est le terme de transfert. Si $T(E)$ varie peu avec l'énergie le courant I est donc la convolution des densités d'états de la pointe et du substrat entre leurs niveaux de Fermi (figure 12). Lorsque la polarisation est positive les électrons se déplacent donc des états pleins de la surface (bande de valence) vers les états vides de la pointe, et réciproquement à polarisation négative (c'est-à-dire des états pleins de la pointe vers les états vides de la bande de conduction du substrat). Or, comme nous l'avons remarqué plus haut, la densité d'états est supérieure sur les As dans la bande de valence et sur les Ga dans la bande de conduction. Le courant sera donc supérieur au-dessus des As à polarisation positive et au-dessus des Ga à polarisation négative. Par ailleurs, nous pouvons observer que la rugosité des images (amplitude de déplacement vertical de la pointe) est inférieure à polarisation négative. Cela est dû à la relaxation des atomes de surface qui abaisse les Ga par rapport aux As, et donc compense partiellement les différences de densité d'états.

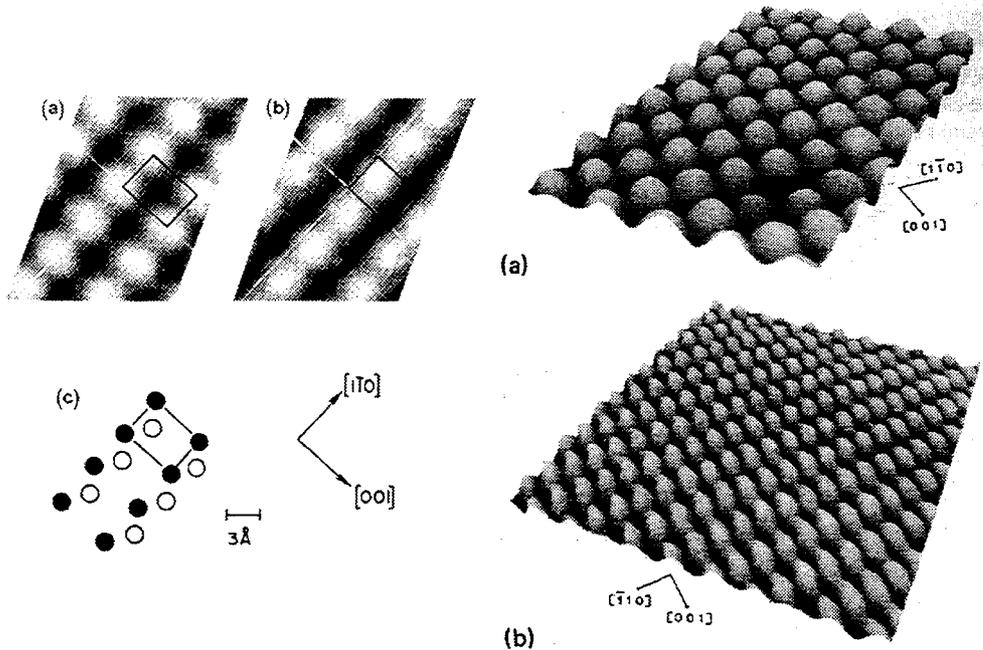


Figure 13 :
 A gauche³⁴ : Image à courant constant du GaAs (110) mesurée pour une polarisation de -1,9 V (a) et +1,9 V (b). La hauteur de la pointe est donnée par l'échelle de gris, de 0 (noir) à 0,83 (a) et 0,65 Å (b – blanc). (c) : vue de haut ; les atomes de Ga sont noirs et ceux de As blancs. Les rectangles indiquent la maille élémentaire et leur position est fixe sur chaque image.
 A droite³⁵ : Vue perspective de la même surface de 35 × 35 Å (a) et 70 × 70 Å (b), à courant constant de 0,1 nA, pour une polarisation de -1,5 V (a) et +1,8 V (b).

Comparaison avec l'expérience.

Ces résultats sont bien observés expérimentalement^{36,37,38,39,40,41}. La partie gauche de la figure 13 présente par exemple deux images de la surface (110) du GaAs réalisées à polarisation négative (a : $V = -1,9$ V) et positive (b : $V = +1,9$ V), et à courant constant (0,1 nA). Les parties claires de l'image représentent les endroits où la pointe s'écarte de la surface pour maintenir le courant constant, au contraire des parties sombres. Le rectangle qui apparaît sur les images (a), (b) et (c) représente une maille élémentaire de la surface. Sa position est identique sur les trois images. A chaque angle se trouve un atome de Ga (cercles noirs sur (c)), et à l'intérieur un atome de As (cercles blancs). Nous constatons bien, comme sur nos simulations (figure 11), qu'à polarisation négative la pointe s'élève davantage quand elle se trouve au-dessus d'un Ga, et au-dessus d'un As à polarisation positive.

La rugosité des images expérimentales est en général (c'est-à-dire de manière répétitive) plus grande à polarisation positive qu'à polarisation négative*. Ceci est en conformité avec nos simulations. Il est ainsi souvent plus difficile de distinguer les atomes de Ga entre eux quand ils appartiennent à une même ligne†. Par contre la rugosité mesurée peut prendre des valeurs supérieures à celles de nos simulations⁴² (0,5 à 1,2 Å contre 0,5 à 0,6 Å à polarisation positive, autour de 0,5 Å contre 0,25 à 0,35 Å à polarisation négative). Nous expliquons dans l'annexe II- comment notre calcul du terme de couplage a peut-être pu nous conduire à sous-estimer leur vitesse de décroissance latérale et la rugosité qui en résulte (par la forme très simplifiée choisie pour la barrière de potentiel et par l'utilisation de l'approximation des liaisons fortes selon laquelle les recouvrements entre fonctions atomiques sont nuls). Il faut remarquer également que la variabilité importante de cette mesure laisse soupçonner une forte influence de l'état de la pointe, par exemple par l'intermédiaire de la hauteur apparente de la barrière de potentiel qui est fortement modifiée par l'adsorption d'un atome étranger sur la pointe (voir quatrième chapitre). Notons pour terminer sur ce sujet que si d'autres méthodes de calcul ont permis d'obtenir des rugosités

* Voir un comparatif de mesures expérimentales de rugosité publiées dans des articles, ou effectuées par l'auteur en s'assurant de leur répétitivité, dans B. Grandidier, Thèse de doctorat, Université de Lille (1997), page 29.

† Les mesures de R. M. Feenstra *et al.* présentées sur la figure 13 sont en contradiction avec ce résultat habituel. Les premières observations faisaient cependant appel à l'époque à des procédures de préparation pouvant fortement modifier la pointe, et de manière non reproductible (application de pics de polarisation). L'image choisie était alors celle (rare) qui donnait la plus forte rugosité, et non celle la plus fréquemment obtenue. Mais la reproductibilité des mesures est aujourd'hui recherchée dans l'optique d'applications technologiques. Ce sont donc ces conditions que nous cherchons à simuler. Nous donnons cependant dans le quatrième chapitre une idée des mécanismes pouvant être la cause des variations observées.

supérieures, c'est en général grâce à l'ajustement de paramètres (comme le paramètre R dans le modèle de J. Tersoff et D. R. Hamann⁴³, ou la distance moyenne pointe-substrat dans d'autres^{44,45}). Dans notre cas la distance pointe-substrat est fixée (entre autres) par la mise en concordance, au contact pointe-substrat, des termes de couplage avec les termes de Harrison ; il n'y a donc aucun ajustement.

Le changement d'aspect des images en fonction de la polarisation appliquée constitue également un test intéressant de nos simulations. P. Ebert *et al.*⁴⁶ ont en effet observé que, sur les surfaces (110) des semi-conducteurs III-V (InP, GaP et GaAs (110)), les pics mesurés au-dessus des atomes de Ga (pour le GaAs) s'allongent dans la direction x (c'est-à-dire (001)) lorsque la polarisation de la pointe, négative, diminue en valeur absolue (donc lorsque le niveau de Fermi E_{FP} de la pointe s'abaisse et se rapproche du niveau E_C du bas de la bande de conduction). Les rangées d'atomes, habituellement parallèles à la direction y ($\bar{1}10$) car ils sont plus rapprochés dans cette direction, semblent alors tourner

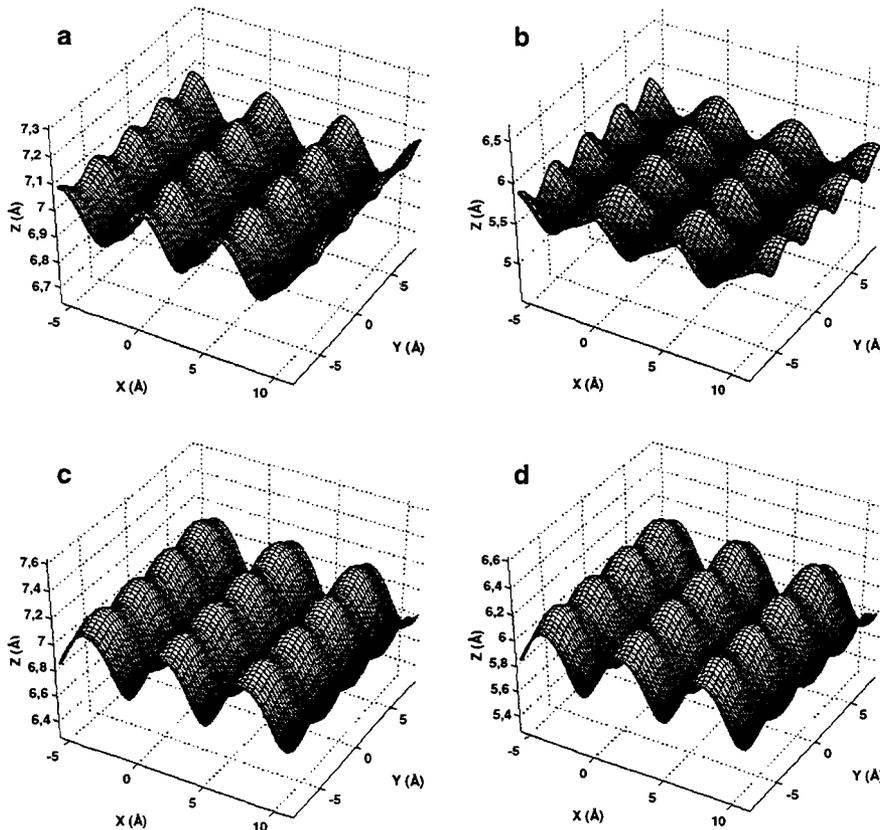


Figure 14 : Image d'une surface (110) de GaAs, à polarisation négative (a et b), et positive (c et d). A gauche la polarisation est forte (a : $E_{FP} - E_C = 1,4 \text{ eV}$; c : $E_V - E_{FP} = 1,4 \text{ eV}$), à droite la polarisation est faible (b : $E_{FP} - E_C = 0,3 \text{ eV}$; d : $E_V - E_{FP} = 0,3 \text{ eV}$). Le courant est fixé à $0,1 \text{ nA}$.

de 90° et s'orienter dans la direction x (001). Simultanément la rugosité de l'image selon la direction y augmente par rapport à la rugosité selon x . Par contre, à polarisation de la pointe positive, l'aspect des images ne change pas.

Nous retrouvons bien ce comportement sur nos simulations. La figure 14 présente quatre images de la surface (110) du GaAs pour quatre polarisations différentes : deux négatives (a et b : états vides concernés), et deux positives (c et d : états pleins concernés). La polarisation est faible dans les cas b et d (dans le cas b le niveau de Fermi E_{FP} de la pointe est proche du niveau E_c du bas de la bande de conduction, dans le cas d il est proche du niveau E_v du haut de la bande de valence). La polarisation est forte dans les cas a et c ($E_{FP} \gg E_c$ dans le cas a , $E_{FP} \ll E_v$ dans le cas d). Nous observons effectivement dans le cas b un allongement des pics de l'image (par rapport au cas a) et une augmentation de la rugosité selon y , au contraire du cas d où l'image varie peu par rapport au cas c . P. Ebert *et al.*⁴⁷, grâce à une simulation utilisant le modèle simple de J. Tersoff et D. R. Hamann⁴⁸ et un calcul en densité locale, expliquent cette différence par la présence de niveaux de surface résonnants au bas de la bande de conduction, dont la répartition spatiale est allongée selon la direction x ($\bar{1}10$).

Autres résultats.

Estimons maintenant l'importance des interactions pointe-substrat. Les matrices A apparaissant dans l'équation du courant (équation (5)) les traduisent. Elles tendent logiquement vers la matrice identité lorsque la matrice de transfert T diminue, donc lorsque la séparation z augmente. La figure 15 montre en deçà de quelle séparation cette interaction doit être prise en compte. A cet effet sont comparés les résultats obtenus en appliquant l'équation (5) telle quelle, ou en remplaçant les matrices A par des matrices identité (interactions supprimées). Comme nous pouvons l'observer, l'influence des interactions

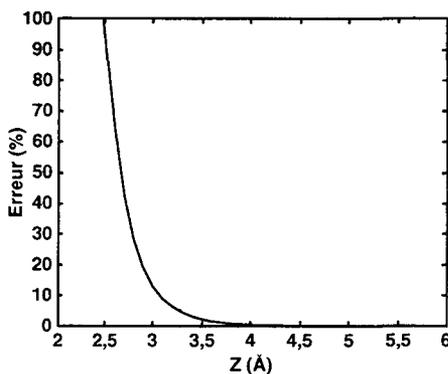


Figure 15 : Erreur relative sur le courant lorsque celui-ci est calculé sans tenir compte du terme d'interaction A , en fonction de l'écart z entre la pointe et le substrat : $Erreur = 100 \times (I_A - I_I) / I_A$ où I_A est le courant calculé avec A , et I_I avec $A = I$.

pointe-substrat devient grande lorsque la séparation devient de l'ordre de $z = 4 \text{ \AA}$, c'est-à-dire lorsque nous nous trouvons très proche du contact. Cette influence peut, comme cela a été observé expérimentalement, être plus importante sur d'autres substrats⁴⁹. D'autre part les courbes $I(z)$ ne sont pas nécessairement les plus sensibles à cette influence : des états résonnants induits par la pointe sur le substrat pourraient modifier plus fortement des courbes $I(V)$. Nous nous intéresserons plus particulièrement au quatrième chapitre à la vitesse de décroissance de cette courbe.

Après avoir obtenu des courbes $z(x,y)$ et $I(z)$, il serait intéressant de présenter dès maintenant des courbes $I(V)$, c'est-à-dire des courbes de spectroscopie. Il est toutefois nécessaire avant cela de tenir compte de l'influence électrostatique de la pointe polarisée sur la surface, qui crée entre autres dans le substrat une zone de charge d'espace. C'est l'objet du troisième chapitre.

Conclusion du chapitre.

Nous avons expliqué dans ce chapitre comment mettre en œuvre concrètement le modèle présenté au premier chapitre, dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes. Nous avons pour cela explicité chacun des termes apparaissant dans la formule du courant. Parmi ceux-ci nous avons spécialement insisté sur la matrice de couplage car son rôle dans le calcul du courant est prédominant. Nous avons ensuite appliqué notre méthode à un système particulier, la surface (110) de GaAs et la pointe de tungstène, afin de s'assurer de son réalisme. Le résultat semble satisfaisant, le changement de contraste avec la polarisation étant par exemple retrouvé. Nous avons également estimé à 4 \AA la portée des interactions pointe-substrat dues aux diffusions multiples des électrons dans la barrière de potentiel. Enfin nous avons senti la nécessité de tenir compte de l'interaction électrostatique pointe-substrat, notamment pour les courbes de spectroscopie, et avons donc décidé d'y consacrer le prochain chapitre.

REFERENCES

- ¹ J. C. Slater et G. F. Koster, Phys. rev. 94, 6, 1498 (1954).
- ² W. A. Harrison, « Electronic structure and the properties of solids », Freeman (1979).
- ³ W. A. Harrison, *op. cit.* (1979).
- ⁴ C. B. Duke, « Solid state physics – Tunneling in solids », Academic press (1969), page 209.
- ⁵ C. Julian Chen, « Introduction to scanning tunneling microscopy » (1993), page 67.
- ⁶ L. Landau et E. Lifchitz, « Mécanique quantique », éditions Mir, Moscou (1966) : équation (6,1) page 31.
- ⁷ L. Landau et E. Lifchitz, « Mechanics », Pergamon press (1960) : équation (2,1) page 2 ; et L. Landau et E. Lifchitz, *op. cit.* (1966) : équation (46,5) page 192.
- ⁸ L. Landau et E. Lifchitz, *op. cit.* (1960) : équation (4,2) page 7.
- ⁹ L. Landau et E. Lifchitz, *op. cit.* (1966) : équation (46,5) page 192.
- ¹⁰ L. Landau et E. Lifchitz, *op. cit.* (1960) : paragraphe 2 page 2.
- ¹¹ L. Landau et E. Lifchitz, *op. cit.* (1960) : équation (2,6) page 3.
- ¹² L. Landau et E. Lifchitz, *op. cit.* (1960) : équation (5,2) page 9.
- ¹³ L. Landau et E. Lifchitz, *op. cit.* (1966) : page 191.
- ¹⁴ C. Julian Chen, *op. cit.* (1993), page 78.
- ¹⁵ J. Bardeen, Phys. rev. letters 6, 2, 57 (1961).
- ¹⁶ C. B. Duke, *op. cit.* (1969), page 207.
- ¹⁷ J. Bardeen, *op. cit.* (1961).
- ¹⁸ J. Bardeen, *op. cit.* (1961) et C. B. Duke, *op. cit.* (1969), page 207.
- ¹⁹ J. Ferrer, A. Martin-Rodero et F. Flores, Phys. rev. B 38 (14), 10113 (1988) et 10047 (1988), ou M. Lannoo, « Relation entre le courant tunnel de Bardeen et les éléments de matrice en liaisons fortes », Communication privée.
- ²⁰ C. Julian Chen, *op. cit.* (1993), page 78.
- ²¹ C. Julian Chen, *op. cit.* (1993), page 75.
- ²² C. Julian Chen, J. vac. sci. technol. A 6 (2), 319 (1988).
- ²³ C. Julian Chen, *op. cit.* (1993), page 83.
- ²⁴ J. C. Slater et G. F. Koster, *op. cit.* (1954).
- ²⁵ W. A. Harrison, *op. cit.*, Freeman (1979).
- ²⁶ R. M. Feenstra et A. P. Fein, Phys. rev. B 32, 2, 1394 (1985).

- ²⁷ R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff et A. P. Fein, *Phys. rev. lett.* 58, 12, 1192 (1987).
- ²⁸ J. Tersoff, R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio et A. P. Fein, *J. vac. sci. technol. A* 6 (2), 497 (1988).
- ²⁹ A. J. Heinrich, M. Wenderoth, M. A. Schneider et R. G. Ulbrich, *Appl. phys. lett.* 70 (4), 449 (1997).
- ³⁰ T. Takahashi et M. Yoshita, *Appl. phys. lett.* 70 (16), 2162 (1997).
- ³¹ P. Vogl, H. P. Hjalmarson et J. Dow, *J. phys. chem. solids* 44, 365 (1983).
- ³² M. Lannoo et P. Friedel, « Atomic and electric structure of surfaces – Theoretical foundations », Springer-Verlag (1991) – page 56.
- ³³ M. C. Desjonquères, *J. phys. France* 5, 1368 (1975).
- ³⁴ R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff et A. P. Fein, *Phys. rev. letters* 58 (12), 1192 (1987).
- ³⁵ R. M. Feenstra et Joseph A. Stroscio, *J. vac. sci. technol. B* 5 (4), 923 (1987).
- ³⁶ R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff et A. P. Fein, *op. cit.* (1987).
- ³⁷ R. M. Feenstra et A. P. Fein, *Phys. rev. B* 32 (2), 1394 (1985).
- ³⁸ J. Tersoff, R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio et A. P. Fein, *op. cit.* (1988).
- ³⁹ A. J. Heinrich, M. Wenderoth, M. A. Rosentreter, M. A. Schneider et R. G. Ulbrich, *Appl. phys. lett.* 70 (4), 449 (1996).
- ⁴⁰ B. Grandidier, « Contribution à l'étude de faces clivées (110) de semi-conducteur III-V par spectroscopie S.T.M. en U.H.V. : application au dopage planaire de silicium dans GaAs », thèse de doctorat, Université de Lille (1997), page 27.
- ⁴¹ Nikos D. Jäger, X. Liu, J. F. Zheng, N. Newman, D. F. Ogletree, E. R. Weber et M. Salmeron, *CPS-96* (1996).
- ⁴² B. Grandidier, *op. cit.* (1997), page 29.
- ⁴³ J. Tersoff et D. R. Hamann, *Phys. rev. lett.* 50 (25), 1998 (1983).
- ⁴⁴ J. Wang, T. Arias et J. Joannopoulos, *Phys. rev. B* 47, 10326 (1993).
- ⁴⁵ J. M. Bass et C. C. Matthai, *Phys. rev. B* 52 (7), 4712 (1995).
- ⁴⁶ P. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, C. Domke, M. Heinrich et K. Urban, *Phys. rev. lett.* 77 (14), 2997 (1996).
- ⁴⁷ P. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, C. Domke, M. Heinrich et K. Urban, *op. cit.* (1996).
- ⁴⁸ J. Tersoff et D. R. Hamann, *op. cit.* (1983).

- ⁴⁹ Comme étude théorique, voir : S. Ciraci et Inder P. Batra, Phys. rev. B 36 (11), 6194 (1987) et S. Ciraci, A. Baratoff et Inder P. Batra, Phys. rev. B 41 (5), 2763 (1990).

CHAPITRE TROISIÈME

POTENTIEL MACROSCOPIQUE ET AUTO-
COHERENCE

Les étapes précédentes de notre travail nous ont permis de calculer le courant tunnel s'établissant entre une pointe et un substrat lorsque le système est polarisé (premier et deuxième chapitres). La méthode présentée ne prenait cependant pas en compte l'influence électrostatique réciproque de chacune des régions.

Cette influence a pourtant des effets importants sur le courant, particulièrement lorsque le pointe se rapproche du substrat. C'est d'ailleurs ce que confirment les expériences de manipulation d'atomes (voir l'introduction de la thèse). Le fort champ présent au sommet de la pointe y provoque l'accumulation de charges. La densité d'états locale est donc modifiée et ainsi l'intensité du courant. Par ailleurs lorsque le substrat est semi-conducteur une zone de charges d'espace se forme à sa surface, ce qui change complètement les mesures de spectroscopie. Il est donc nécessaire d'inclure ces effets dans notre modèle.

La prise en compte de cette influence électrostatique est obtenue en améliorant l'auto-cohérence de notre calcul. Nous en montrons le principe dans la partie I-. Ce calcul nécessite la connaissance du potentiel électrostatique macroscopique qui apparaît dans le vide séparant la pointe du substrat. Nous présentons donc dans la partie II- la méthode que nous avons mise au point pour le calculer facilement, et nous l'accompagnerons de quelques applications possibles. Enfin nous expliquons comment concrètement améliorer l'auto-cohérence de nos simulations en utilisant ce potentiel (partie III-).

I- PRINCIPE

Le principe de l'interaction électrostatique est résumé sur la figure 1. La polarisation de la pointe par rapport au substrat établit un potentiel électrostatique variant continûment dans le vide séparant leur surface, selon l'équation de Laplace ($\Delta\rho = 0$). Attirées par ce potentiel des charges se déplacent, à l'intérieur de la pointe et du substrat, vers les surfaces. Dans la pointe métallique le nombre de charges libres disponibles (positives ou négatives) est toujours suffisant. Ces charges s'accumulent donc à la surface (sur une très faible profondeur) jusqu'à ce que le champ à l'intérieur de la pointe s'annule. Par contre dans le substrat semi-conducteur la densité de porteurs libres est limitée (si le dopage n'est pas très fort). L'annulation du champ à l'intérieur du substrat est donc très progressive et crée une zone de charges d'espace. Il en résulte un décalage des bandes d'énergie. Or l'accumulation de charges en surface de la pointe comme le décalage des bandes d'énergie à l'intérieur du substrat modifient les densités d'états. Et comme densités d'états et fonction de Green sont liées, et que le calcul du courant fait intervenir ces fonctions de Green, l'intensité du courant tunnel subit elle aussi une correction.

Pour tenir compte de l'interaction électrostatique il est par conséquent nécessaire

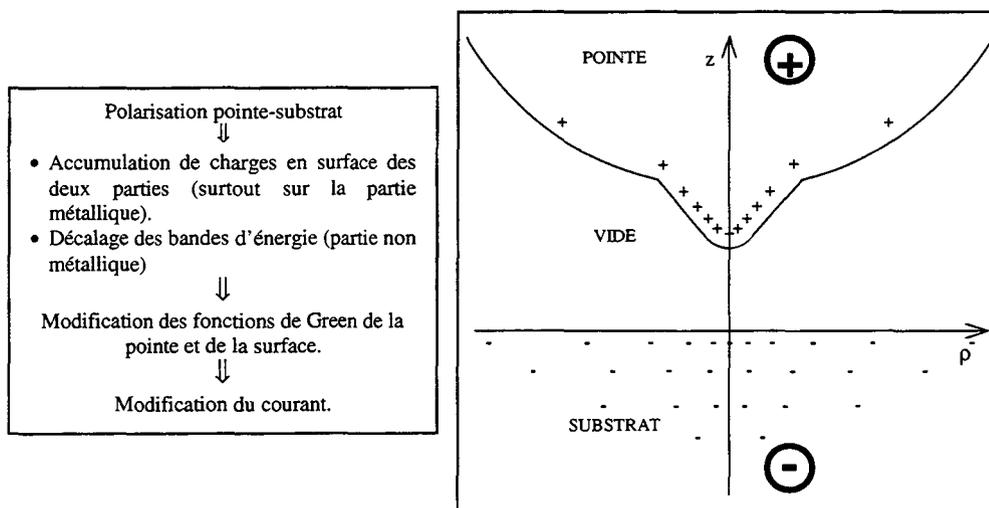


Figure 1 : A gauche, résumé du principe de l'interaction électrostatique pointe-substrat. A droite, illustration de déplacements de charges pour une polarisation pointe-substrat positive.

de calculer le potentiel électrostatique dans le vide séparant la pointe du substrat. La manière la plus rigoureuse serait de partir d'une répartition de charges, d'en déduire le potentiel électrostatique qu'elles créent, de recalculer la répartition de charges que celui-ci implique et ainsi de suite jusqu'à ce que les conditions aux limites soient remplies (c'est-à-dire jusqu'à ce que la différence de potentiel dans la pointe et le substrat, loin de leur surface, soit la polarisation appliquée). Ce calcul, assez lourd, n'est cependant pas applicable ici car il met en jeu à la fois une échelle atomique et une échelle macroscopique (car la taille de la zone de charges d'espace est grande par rapport à celle des atomes). Nous avons donc découpé les problèmes macroscopique et microscopique, comme c'est l'usage pour les surfaces et interfaces. Nous résolvons d'abord le problème macroscopique, considérant ainsi les solides comme des milieux continus et non plus comme des milieux constitués d'atomes. Le passage de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique se fait ensuite en imposant les valeurs macroscopiques aux grandeurs moyennes correspondantes de chaque atome.

La méthode de calcul du potentiel macroscopique¹ est présentée dans la partie II-. Nous montrons ensuite comment en déduire les accumulations de charges et les décalages de bandes d'énergie qui en résultent, et comment calculer alors les nouvelles fonctions de Green et le courant (partie III-).

II- METHODE DE CALCUL DU POTENTIEL MACROSCOPIQUE

Le champ électrique généré par une fine pointe au-dessus d'une surface plane est l'un des paramètres importants gouvernant, entre autres, la microscopie à effet tunnel^{2,3,4,5} ou l'émission de champ^{6,7,8}. Son influence sur la valeur du courant tunnel est importante notamment à faible distance. Nous avons donc mis au point une méthode de calcul du champ électrostatique présent entre une pointe métallique de forme quelconque (à symétrie axiale) et la surface d'un semi-conducteur. Cette méthode est une généralisation de la méthode de la charge image^{2,9,10}, dont l'idée de base est de remplacer les électrodes par un ensemble de charges virtuelles. Ces charges sont ajustées, en utilisant la méthode classique des moindres carrés, de telle sorte que les conditions aux limites sur les surfaces soient satisfaites. L'originalité de cette méthode est qu'elle est applicable non seulement à des échantillons métalliques, mais aussi à des semi-conducteurs. Elle est plus simple et plus rapide que les techniques habituelles utilisées pour résoudre l'équation de Laplace^{3,11,12}, et peut être appliquée plus généralement à toutes les situations où une relation locale entre le potentiel et le champ peut être écrite aux interfaces.

Nous commencerons par rappeler¹³ (section 1-) l'expression reliant le potentiel et le champ électrique dans un semi-conducteur, qui résulte de l'intégration de l'équation de Poisson. Cette expression est en effet nécessaire à l'écriture des conditions aux limites à la surface de l'échantillon semi-conducteur. Nous étudierons ensuite (section 2-) la solution du problème simple à une dimension où la pointe et l'échantillon sont des demi-espaces de surface plane séparés par le vide. Nous nous intéresserons plus spécialement au comportement du potentiel de surface quand la polarisation pointe-substrat est modifiée : c'est un critère de comparaison facile entre les problèmes à une et trois dimensions qui nous permettra de juger de la validité de notre méthode. Nous présenterons alors (section 3-) notre méthode de calcul du potentiel dans le vide séparant l'échantillon de la pointe dont la forme de symétrie axiale est quelconque. Cette méthode a été essayée sur des exemples afin de déterminer ses conditions de convergence, et de vérifier qu'elle donne des résultats réalistes. Finalement, nous étudierons (section 4-) quelques applications relatives à la théorie du microscope à champ proche. Nous nous intéresserons d'abord à la valeur du

potentiel de surface de l'échantillon, car il y gouverne la position des bandes d'énergies et peut ainsi modifier substantiellement le courant tunnel pointe-substrat. Puis nous étudierons la portée du champ électrique à l'interface échantillon-vide : son effet est important dans l'oxydation de surface assistée par une pointe¹⁴. Nous montrerons ensuite comment modifier notre méthode pour tenir compte de la présence possible d'une couche de diélectrique isolant (oxyde ou eau) à la surface du semi-conducteur. Enfin, nous prendrons en compte la présence éventuelle d'états de surface sur le substrat (section 5-).

1- Relation entre champ et potentiel dans le semi-conducteur.

Commençons donc par rappeler l'expression reliant le potentiel et le champ électriques dans un semi-conducteur en vue d'écrire les conditions à la limite vide-substrat. Quand un semi-conducteur est placé sous l'influence d'un champ externe, les porteurs de charges se déplacent de telle sorte qu'une densité de charges d'espace $\rho(\vec{r})$ et un champ électrique $\vec{E}(\vec{r})$ sont créés. L'équation de Poisson lie $\vec{E}(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$ et s'écrit :

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_s} \quad (1)$$

en fonction du potentiel $V(\vec{r})$. Ce potentiel change l'énergie potentielle $E_p(\vec{r})$ des électrons ($E_p(\vec{r}) = q V(\vec{r})$; q est la charge de l'électron), ce qui entraîne une modification de la densité de charge (voir figure 2). L'équation de Poisson devient donc¹³ :

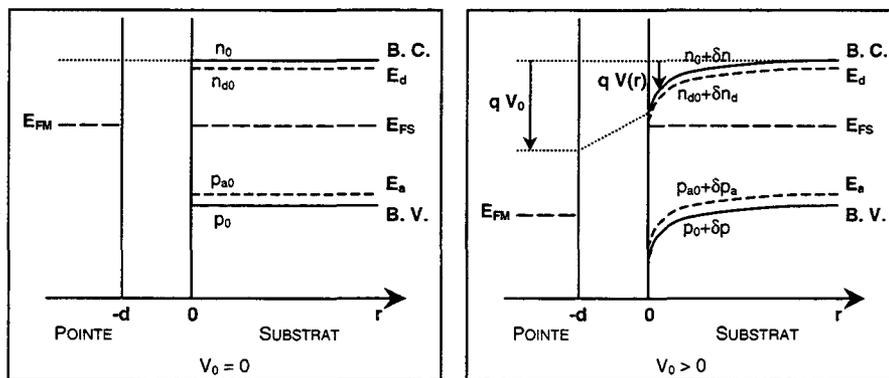


Figure 2 : Allure des bandes d'énergies (B. C. et B. V.) et des niveaux de dopants (E_d et E_a) sans polarisation ($V_0 = 0$, à gauche), dans le cas où l'équilibre donne des bandes plates, et avec polarisation ($V_0 > 0$, à droite). Population de ces niveaux. E_{FM} et E_{FS} sont les niveaux de Fermi de la pointe et du substrat.

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -\frac{q}{\epsilon_s} (\delta n + \delta n_d - \delta p - \delta p_a) \quad (2)$$

où δn , δp , δn_d , δp_a sont les variations (par rapport aux densités sans potentiel externe) de la densité des électrons et des trous dans les bandes de conduction et de valence, et sur les niveaux donneurs et accepteurs. Dans un semi-conducteur non dégénéré les densités n et p sont le résultat des équations

$$\delta n(\vec{r}) = n_0 \left(\exp\left(-\frac{qV(\vec{r})}{kT}\right) - 1 \right), \quad \delta p(\vec{r}) = p_0 \left(\exp\left(\frac{qV(\vec{r})}{kT}\right) - 1 \right) \quad (3)$$

où n_0 et p_0 sont les densités sans potentiel externe. En multipliant (1) par $\bar{\nabla} V(\vec{r})$, et en introduisant la fonction $\Omega(\vec{r})$ qui satisfait à l'équation

$$(\delta n_d - \delta p_a) \bar{\nabla} V(\vec{r}) = \bar{\nabla} \Omega(\vec{r}), \quad (4)$$

nous pouvons intégrer directement l'équation de Poisson et obtenir¹³ :

$$\begin{aligned} \pm |\bar{\nabla} V(\vec{r})| = & \left\{ \frac{2kT}{\epsilon_s} \left[n_0 \left(\exp\left(-\frac{qV(\vec{r})}{kT}\right) + \frac{qV(\vec{r})}{kT} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + p_0 \left(\exp\left(\frac{qV(\vec{r})}{kT}\right) - \frac{qV(\vec{r})}{kT} \right) \right] - \frac{2}{\epsilon_s} \Omega(\vec{r}) + C \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (5)$$

La constante C est fixée par les conditions aux limites imposées sur $V(\vec{r})$ et $\bar{\nabla} V(\vec{r})$: si l'origine des potentiels est choisie où le champ est égal à zéro, alors cette condition est $V(\vec{r}) = 0$ pour $\bar{\nabla} V(\vec{r}) = \vec{0}$.

En général la fonction $\Omega(\vec{r})$ définie par l'équation (4) ne peut être obtenue que par un traitement numérique complexe. Heureusement dans la plupart des situations expérimentales $\delta n_d = \delta p_a = 0$, auquel cas $\Omega(\vec{r}) = 0$. C'est ce qui se passe par exemple pour le semi-conducteur intrinsèque ($n_0 = p_0 = n_i$) où l'équation (5) se réduit à¹³ :

$$\pm |\bar{\nabla} V(\vec{r})| = 2 \sqrt{\frac{2n_i kT}{\epsilon_s}} \operatorname{sh} \frac{qV(\vec{r})}{2kT}. \quad (6)$$

C'est également vrai dans le cas des semi-conducteurs extrinsèques non dégénérés à température ambiante dans lesquels toutes les impuretés sont ionisées. Pour un dopage de type n, $n_0 = N_d$, $p_0 = n_i^2/N_d$, et l'équation (5) devient¹³

$$\pm |\bar{\nabla} V(\bar{r})| = \sqrt{\frac{2n_0 k T}{\epsilon_s} \left[\exp\left(-\frac{qV(\bar{r})}{kT}\right) + \frac{qV(\bar{r})}{kT} \left(1 - \frac{n_i^2}{N_d^2}\right) + \frac{n_i^2}{N_d^2} \exp\left(\frac{qV(\bar{r})}{kT}\right) - \left(1 + \frac{n_i^2}{N_d^2}\right) \right]} \quad (7)$$

Les équations (6) et (7) relient localement le module du champ électrique au potentiel électrique et joueront un rôle essentiel dans notre traitement des conditions aux limites à la surface du semi-conducteur.

2- Solution du problème à une dimension.

Essayons tout d'abord de trouver la valeur du potentiel $V(\bar{r})$ en tout point du vide séparant la pointe de l'échantillon, dans le cas simple unidimensionnel. Pointe et substrat sont des demi-espaces de surface plane, séparés par le vide. Soit (O,x) l'axe perpendiculaire aux surfaces, orienté de la pointe vers le substrat. L'abscisse de la surface de la pointe est $x = -d$ et celle du substrat est $x = 0$ (voir figure 2). La solution de l'équation de Laplace est alors

$$V(x) = Ax + B \quad (8)$$

où A et B sont des constantes déterminées par les conditions aux limites. Dans le cas où les effets des états de surface peuvent être négligés celles-ci sont :

$$\begin{aligned} V|_{x=-d} &= V_0 \\ \frac{dV}{dx}|_{x=0^-} &= \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} \frac{dV}{dx}|_{x=0^+} \end{aligned} \quad (9)$$

(V_0 est le potentiel de la pointe et 0 est le potentiel du substrat quand $x \rightarrow \infty$). En appliquant ces conditions à l'équation (8) nous obtenons finalement :

$$V(x) = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} \cdot (x+d) \cdot \frac{dV}{dx}|_{x=0^+} + V_0 \quad (10)$$

La forme (linéaire) du potentiel dans le vide est bien caractérisée par la valeur du champ ou par le potentiel à la surface du substrat ($V_s = V(0)$). Choisissons de considérer ce dernier paramètre parce qu'il gouverne la position des bandes d'énergies du semi-conducteur, et parce qu'il permet une comparaison facile entre les problèmes à une et trois dimensions. L'expression liant V_s à la polarisation appliquée V_0 est obtenue en reportant les équations (6) ou (7) dans l'équation (10). Cela donne dans le cas intrinsèque

$$V_S = \frac{d}{\epsilon_0} \sqrt{8kT n_i \epsilon_s} \operatorname{sh} \left(\frac{qV_S}{2kT} \right) + V_0, \tag{11}$$

et dans le cas extrinsèque de type n

$$V_S = \pm d \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} \left\{ \frac{2n_0 kT}{\epsilon_s} \left[\exp \left(-\frac{qV_S}{kT} \right) + \frac{qV_S}{kT} \left(1 - \frac{n_i^2}{N_d^2} \right) \right] + \frac{n_i^2}{N_d^2} \exp \left(\frac{qV_S}{kT} \right) - \left(1 + \frac{n_i^2}{N_d^2} \right) \right\}^{1/2} + V_0 \tag{12}$$

(le signe est + si V_S (ou V_0) est positif, - si V_S est négatif).

Ces équations sont résolues numériquement en utilisant la méthode de linéarisation de Newton. Les résultats sont présentés sur la figure 3 dans les cas intrinsèque (tirets) et extrinsèque de type n (pour le GaAs – lignes pleines). Considérons tout d’abord le cas intrinsèque, avec un potentiel appliqué V_0 positif (voir figure 4).

- Lorsque $V_0 < E_g/2$ (figure 4a ; $-q E_g$ est la largeur de la bande interdite : 1,4 eV pour le GaAs), la bande de conduction subit dans le substrat une courbure de $qV(\bar{r})$. Comme $0 < V(\bar{r}) < V_0 < E_g/2$, elle reste toujours éloignée du niveau de Fermi E_{FS} du substrat et le nombre de porteurs libres dans le substrat est toujours très faible. Le potentiel décroît donc très lentement dans le substrat, et par conséquent dans le vide (équation (9)). Le potentiel de surface V_S reste ainsi toujours très proche de V_0 (voir figure 3).
- Lorsque $V_0 \approx E_g/2$ (figure 4b), la bande de conduction s’approche du niveau de Fermi en surface. Le nombre de porteurs libres s’accroît et la vitesse de décroissance du potentiel augmente. V_S s’éloigne donc peu à peu de V_0 (voir figure 3).
- Lorsque la bande de conduction est proche de E_{FS} , une faible augmentation de sa courbure suffit à créer beaucoup de charges libres (la dépendance est exponentielle). Celles-ci forment un écran entre le vide et l’intérieur du substrat qui compense dans le

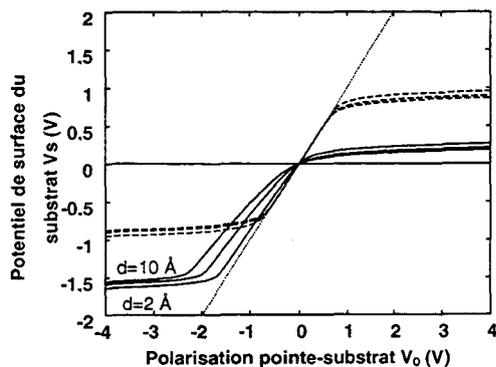
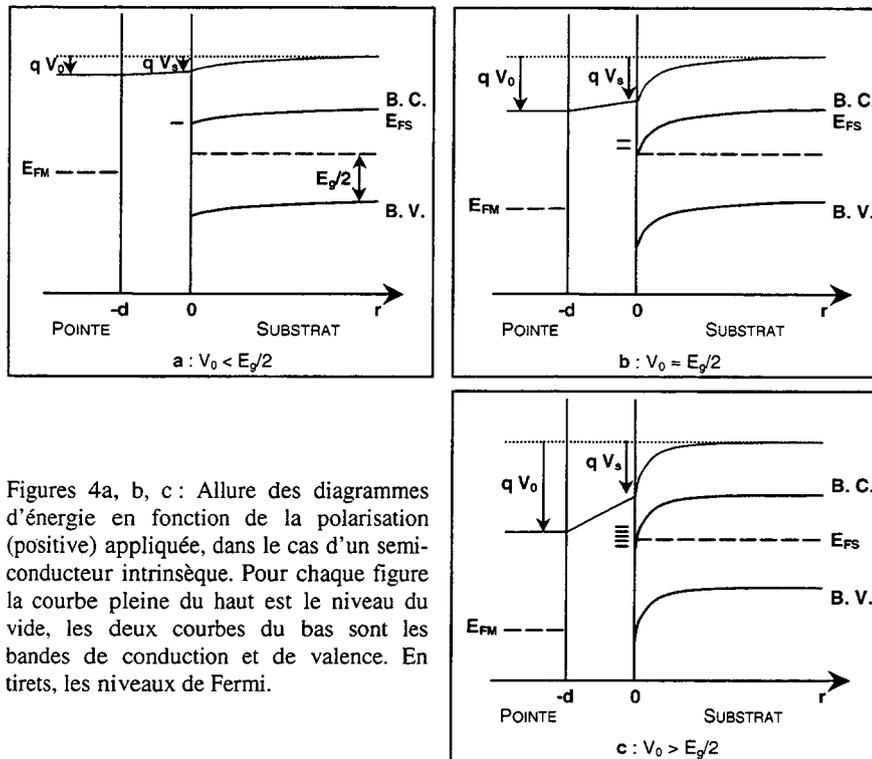


Figure 3 : Potentiel de surface du substrat dans le problème à une dimension en fonction de la polarisation pointe-substrat, pour des distances de 2, 6 à 10 Å, et pour un substrat de GaAs ($E_g = 1,52$ eV). Lignes pleines : cas extrinsèque, $N_d = 10^{18}$ /cm³. Lignes en tirets : cas intrinsèque.



substrat l'augmentation du potentiel extérieur ($V_0 > E_g/2$, figure 4c). V_s reste donc égal à $\approx E_g/2$ (voir figure 3).

Le comportement est symétrique quand la polarisation appliquée est négative, les potentiels et les charges changeant de signe et la bande de valence jouant le rôle de la bande de conduction. Dans le cas du semi-conducteur extrinsèque de type n , le niveau de Fermi du substrat est, loin de l'interface, très proche de la bande de conduction. A polarisation positive le cas de la figure 4c s'applique donc aussitôt, même pour une polarisation V_0 très faible. Par contre lorsque V_{pol} est négatif il faut attendre que $|V_0| \approx E_g$ (et non $E_g/2$) pour que les cas des figures 4b puis 4c s'appliquent (voir figure 3).

3- Méthode des charges virtuelles pour une configuration pointe-substrat réaliste.

Intéressons-nous maintenant au problème général à trois dimensions du calcul du champ électrique entre une pointe métallique de forme arbitraire (à symétrie axiale) et la surface d'un substrat semi-conducteur (voir figure 5). La méthode que nous utilisons pour résoudre ce problème peut être vue comme une généralisation de la méthode des charges

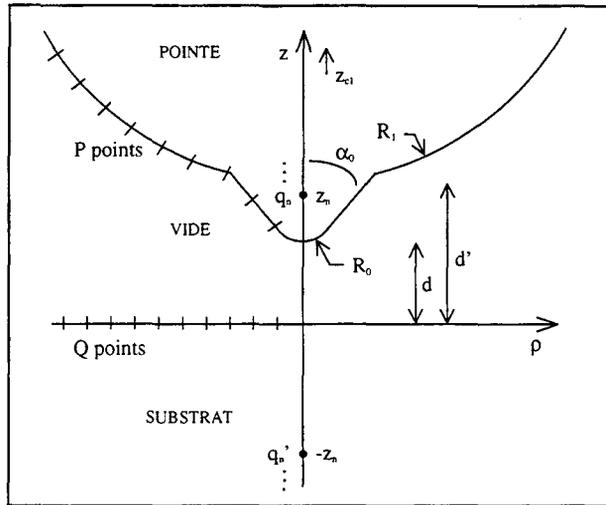


Figure 5 : Forme de la pointe et ses paramètres ($R_0, \alpha_0, R_1, z_{c1}$) ; définition de la distance pointe-substrat (d, d') ; paramètres de la fonction-potentiel (q_n, q_n', z_n) ; position des points aux interfaces.

images⁹ utilisée pour les surfaces de substrats métalliques. Elle est fondée sur le principe selon lequel tout potentiel solution de l'équation de Laplace dans une région, et satisfaisant aux conditions aux limites en un grand nombre de points distribués aux limites de cette région, est une approximation du potentiel réel dans cette zone. Le potentiel approché est déterminé en appliquant le principe variationnel : nous choisissons une fonction paramétrée solution de l'équation de Laplace, et nous ajustons les paramètres de la fonction par la méthode des moindres carrés de manière à remplir au mieux les conditions aux limites.

Tirant parti du principe de superposition la fonction paramétrée que nous avons choisie est le potentiel créé par un ensemble de M segments chargés et N charges ponctuelles placées – dans le cas d'une symétrie axiale – le long de l'axe de symétrie de la pointe, et hors de la zone où nous voulons calculer le potentiel. A chaque charge dans la pointe nous associons une charge image à une position symétrique (par rapport à la surface) dans le substrat, mais l'amplitude de ces charges est considérée comme un paramètre variationnel (voir la figure 5 – la symétrie des positions des charges n'est pas nécessaire, mais réduit le nombre de paramètres et facilite la convergence de la méthode). Le potentiel généré par ces charges dans la région du vide est bien solution de l'équation de Laplace dans cette zone, et peut être choisi comme fonction paramétrée.

Ce potentiel doit en outre satisfaire aux conditions aux limites de la zone où il est calculé. Pour un point (ρ, z) (en coordonnées cylindriques) de l'interface pointe-vide celles-ci sont :

$$V_v(\rho, z) = V_0 \quad (13)$$

où $V_v(\rho, z)$ est la fonction-potential dans le vide et V_0 le potentiel constant de la pointe (implicitement le champ est normal à la surface de la pointe parce que l'interface est une équipotentielle). Pour un point (ρ, z) de l'interface vide-substrat les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned} V_v(\rho, z) &= V_s(\rho, z) \\ E_{vn}(\rho, z) &= \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} E_{sn}(\rho, z) \\ E_{vt}(\rho, z) &= E_{st}(\rho, z) \end{aligned} \quad (14)$$

où $\vec{E}_s(\rho, z)$ est la fonction du champ du côté substrat de l'interface ; $\vec{E}_v(\rho, z)$ est la fonction du champ du côté vide de la même interface, $V_s(\rho, z)$ est la fonction-potential dans le substrat, et n, t sont les indices se référant aux composantes normale et tangentielle du champ (nous supposons que le courant pointe-substrat n'a pas de composante transversale). Nous avons de plus écrit dans la section 1- une relation entre le potentiel et le module du champ dans le substrat (voir les équations (6) et (7)). Notons cette relation $E_s(\rho, z) = f(V_s(\rho, z))$. En utilisant cette relation et certaines des équations (14), les conditions aux limites peuvent se résumer à seulement deux équations :

$$\begin{aligned} V_v(\rho, z) &= V_0 && \text{à l'interface pointe-vide,} \\ E_{vn}^2(\rho, z) &= \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} \right)^2 \left[E_s^2(V_s(\rho, z)) - E_{vt}^2(\rho, z) \right] && \text{à l'interface vide-substrat.} \end{aligned} \quad (15)$$

Nous ne devons pas être surpris que seul le module du champ semble être fixé du côté échantillon de l'interface : sa direction l'est aussi, mais cette information est implicitement contenue.

Pour imposer les conditions aux limites à la fonction paramétrée qui approche le potentiel, choisissons P points sur la surface de la pointe, Q points sur la surface de l'échantillon (voir figure 5), et ajustons les paramètres de telle sorte que les conditions aux limites à ces points soient vérifiées. Nous pouvons alors considérer que les conditions aux limites sont approximativement respectées en tout point des surfaces. Le nombre de points doit être très supérieur au nombre de paramètres, et la densité de ces points plus importante

là où le rayon de courbure est plus faible. Les paramètres à ajuster sont la position z_n de chaque paire de charges sur l'axe de symétrie, l'amplitude q_n et q_n' des charges de chaque paire, et la longueur $2L_n$ des segments si les charges sont des segments chargés.

Pour ajuster ces paramètres nous utilisons une méthode des moindres carrés dans laquelle la fonction χ suivante est minimisée par rapport à tous les paramètres :

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^P \left[\frac{V_v(\bar{r}_j) - V_0}{V_0} \right]^2 + \sum_{l=1}^Q \left| \frac{E_{vn}^2(\bar{r}_l) - (\epsilon_s/\epsilon_0)^2 [E_s^2(V_s(\bar{r}_l)) - E_{vt}^2(\bar{r}_l)]}{E_p^2} \right| \quad (16)$$

où $\bar{r}_j(\rho_j, z_j)$ sont les coordonnées des P points de la surface de la pointe et $\bar{r}_l(\rho_l, z_l)$ celles des Q points de l'interface vide-substrat, $V_v(\rho, z)$ est la fonction paramétrée du potentiel en ces points :

$$V_v(\rho, z) = \sum_{n=1}^N [V_{cn}(\rho, z; q_n, z_n) + V_{cn}(\rho, z; q_n', -z_n)] + \sum_{m=1}^M [V_{sm}(\rho, z; q_m, z_m, L_m) + V_{sm}(\rho, z; q_m', -z_m, L_m)] \quad (17)$$

V_{cn} est le potentiel créé par une charge ponctuelle :

$$V_{cn}(\rho, z; q_n, z_n) = \frac{q_n}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z - z_n)^2}}, \quad (18)$$

V_{sm} est le potentiel créé par un segment chargé

$$V_{sm}(\rho, z; q_m, z_m, L_m) = \frac{q_m}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2L_m} \ln \left(\frac{z - z_m + L_m + \sqrt{\rho^2 + (z - z_m + L_m)^2}}{z - z_m - L_m + \sqrt{\rho^2 + (z - z_m - L_m)^2}} \right), \quad (19)$$

$E_{vn}(\rho, z)$ et $E_{vt}(\rho, z)$ sont les composantes du champ correspondant au potentiel $V_v(\rho, z)$ et calculées aux points d'interface :

$$E_{vn}(\rho, z) = - \left. \frac{\partial V_v}{\partial z} \right|_{\rho, z}, \quad E_{vt}(\rho, z) = - \left. \frac{\partial V_v}{\partial \rho} \right|_{\rho, z}, \quad (20)$$

et $E_s(V_s)$ est donné par les équations (6) ou (7) avec $V(\bar{r}) = V_s$.

Finalement E_p est le champ créé sur la surface par une plaque métallique située au-dessus d'une surface métallique, à la même distance qu'est la pointe du substrat. Ce dernier terme est destiné à accorder l'ordre de grandeur des termes du champ dans l'équation (16) à celui des termes du potentiel (ainsi les ordres de grandeur deviennent un , et les dimensions sont V^2/\mathcal{V}^2 pour les premiers termes et $(V/m)^2/(V/m)^2$ pour les seconds). Ceci est nécessaire à une convergence correcte de la méthode des moindres carrés.

En appliquant la méthode à divers exemples nous avons vérifié qu'elle donne des résultats réalistes. Nous nous sommes assurés par exemple que les résultats sont en accord avec ceux du cas à une dimension lorsque le rayon de courbure de la pointe est grand. Nous avons également modifié les valeurs initiales des paramètres variationnels, ou les valeurs des paramètres de programmation (c'est-à-dire les nombres de charge N et M et le nombre de points aux interfaces P et Q), pour comparer les résultats. Nous concluons de tous les essais réalisés que la méthode converge bien toujours vers une solution unique. Les valeurs minimales de N , M , P et Q dépendent des valeurs initiales des paramètres variationnels, de la complexité de la forme de la pointe, de la distance pointe-substrat. $(N+Q)$ est généralement supérieur à 5, et $(P+Q)$ supérieur à 100.

Pour terminer notons que la planéité de la surface du semi-conducteur n'est pas nécessaire à la méthode : en abandonnant la symétrie des positions des charges de chaque côté de la surface, des formes de surface complexes peuvent être considérées. La symétrie axiale du problème n'est pas non plus imposée par la méthode : le nombre de charges virtuelles devient simplement dans ce cas supérieur. Par ailleurs la force électrostatique qu'exerce la pointe sur le substrat peut facilement être calculée, puisqu'elle se réduit aux forces entre charges virtuelles. La méthode peut enfin être adaptée au calcul du potentiel image créé par une charge se déplaçant entre la pointe et le substrat, de manière à calculer la forme de la barrière d'énergie potentielle que doit traverser cette charge et ainsi sa probabilité de transition (voir le quatrième chapitre).

4- Application à la théorie du microscope à champ proche.

Notre méthode maintenant mise au point nous pouvons l'appliquer à un certain nombre de problèmes relatifs à la théorie du microscope à champ proche.

Potentiel de surface du substrat.

Il est intéressant par exemple de connaître la valeur du potentiel en surface du substrat car il y gouverne la position des bandes d'énergie, qui modifient le courant tunnel pointe-substrat. Considérons pour commencer une pointe dont la forme est supposée reproduire celle d'une pointe de microscope à effet tunnel¹⁵ (figure 5) : une large sphère dont le rayon R_l est le rayon de courbure macroscopique de la pointe, complétée d'une

petite protubérance conique contenant les quelques atomes impliqués dans le courant tunnel.

La figure 6 présente la forme du potentiel pointe-substrat calculée en appliquant notre méthode : dans la partie haute de la figure chaque ligne donne le potentiel à une distance z fixée de la surface du substrat, en fonction de la distance x par rapport à l'axe de symétrie. La partie basse de la figure représente les lignes de niveau (à potentiel fixé) en fonction des même variables x et z . L'une des informations intéressantes données par cette figure est le potentiel à la surface du substrat (représenté par la ligne $z = 0$ de la partie haute) parce qu'elle est aisément comparable avec le problème à une dimension.

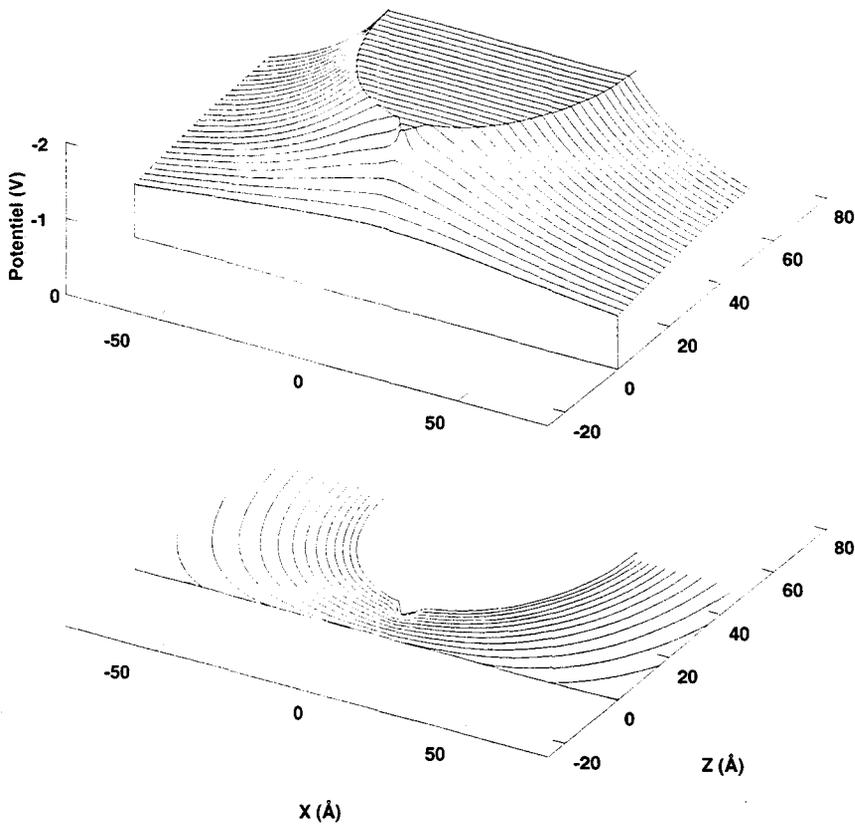


Figure 6 : Potentiel entre la pointe et le substrat. Partie haute : chaque ligne donne le potentiel à une distance z de la surface du substrat ($z = 0$), en fonction de la distance radiale x . Partie basse : lignes de niveau ($\Delta V = 0,1$ V) du potentiel en fonction de x et z . $R_0 = 1$ Å, $\alpha_0 = 45^\circ$, $R_I = 40$ Å, $z_{cI} = 3$ Å + R_I . $N_d = 10^{18}$ /cm³. $d = 10$ Å, $V = -2$ V.

Calculons ce potentiel dans différents cas ; les résultats sont représentés figure 7. Les lignes pleines de la partie basse montrent le potentiel de surface pour un semi-conducteur extrinsèque, avec des distances pointe-substrat de 2 \AA ou 10 \AA , et des polarisations de $+2 \text{ V}$ ou -2 V . La partie haute donne ce potentiel dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque ($z = 10 \text{ \AA}$, $V_0 = \pm 2 \text{ V}$). Dans chaque partie les lignes en tirets correspondent au potentiel obtenu dans le cas à une dimension. Nous remarquons ainsi que, pour la forme de pointe choisie (qui est typique des expériences de microscopie en champ proche), le potentiel sous la pointe et près de son axe de symétrie est toujours très proche de ce qu'il est dans le cas à une dimension. Cela signifie que l'influence électrostatique de la protubérance sur le potentiel de surface est négligeable (notons que la distance choisie dans le cas à une dimension est d' et non d – voir figure 5). En pratique le seul cas où le résultat diffère du cas à une dimension est celui où la distance pointe-substrat est fortement réduite (comparée à la taille de la protubérance), de telle sorte que l'influence de la protubérance devient logiquement importante.

Pour étudier de plus près la correspondance avec le modèle à une dimension nous avons choisi de modifier la forme de la pointe : celle-ci est maintenant constituée d'un cône

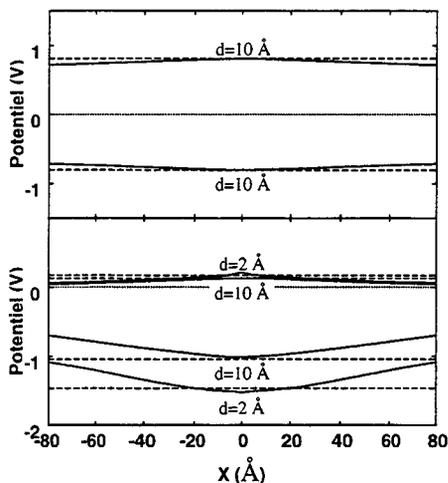


Figure 7 : Potentiel de surface du substrat en fonction de la distance radiale x . Partie positive : la polarisation pointe-substrat est $+2 \text{ V}$. Partie négative : $V = -2 \text{ V}$. Partie basse, lignes pleines : cas extrinsèque ($N_d = 10^{18} / \text{cm}^3$) avec des distances pointe-substrat d de 2 \AA et 10 \AA . Partie basse, lignes pleines : cas intrinsèque avec $d = 10 \text{ \AA}$. Lignes en tirets : potentiel correspondant donné par le problème à une dimension.

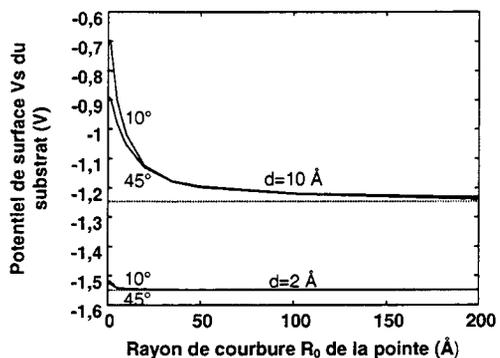


Figure 8 : Potentiel de surface du substrat en fonction du rayon de courbure R_0 de la pointe, pour deux demi-angles d'ouverture ($\alpha_0 = 10^\circ$ et 45°) et deux distances pointe-substrat ($d = 2 \text{ \AA}$ et 10 \AA). La pointe est conique (voir texte), ses paramètres sont R_0 et α_0 . $N_d = 10^{18} / \text{cm}^3$. Lignes pointillées : potentiel correspondant donné par le problème à une dimension.

tronqué par une sphère de rayon R_0 . Le potentiel de surface sous la pointe est représenté sur la figure 8 comme une fonction du rayon de courbure, pour deux demi-angles d'ouverture de la pointe : 10° (ligne supérieure) et 45° (ligne inférieure), la distance pointe-substrat étant de 10 \AA . La ligne pointillée est la solution du problème à une dimension. Nous remarquons ainsi que le potentiel est proche de sa valeur à une dimension quand le rayon devient supérieur à 40 \AA . Autrement, comme attendu, la différence augmente quand le demi-angle décroît. *En conclusion, dans le cas d'une pointe de microscopie en champ proche, le problème à une dimension est une bonne approximation du potentiel de surface du substrat.*

Portée latérale du champ électrique à l'interface du semi-conducteur : application à l'oxydation assistée par microscope à effet tunnel.

Intéressons-nous maintenant à un autre point de la théorie du microscope à champ proche, l'oxydation assistée par microscope. Le microscope à effet tunnel peut en effet être utilisé pour contrôler les réactions chimiques. Il peut par exemple, sur une surface de silicium préalablement rendue non réactive par la saturation en hydrogène des liaisons pendantes, rétablir dans des régions données, par oxydation, la réactivité des atomes. La portée latérale de cette oxydation dépend, comme cela a été montré expérimentalement, à vitesse de balayage donnée, de la polarisation pointe-substrat^{14,16,17,18,19}. Cette portée latérale est moindre que le rayon de courbure macroscopique de la pointe (10 à 30 nm pour un rayon de 40 nm). Or le taux initial de formation d'oxyde est supposé dépendre de l'amplitude du champ appliqué^{14,17,18}. Un test clef de cette hypothèse est de vérifier si le champ à la surface du semi-conducteur décroît assez rapidement, en s'éloignant de l'axe de symétrie, pour expliquer l'extension réduite de l'oxydation. Ce problème a été étudié dans la référence⁽¹⁴⁾ sur la base d'un modèle composé d'une pointe métallique sphérique et

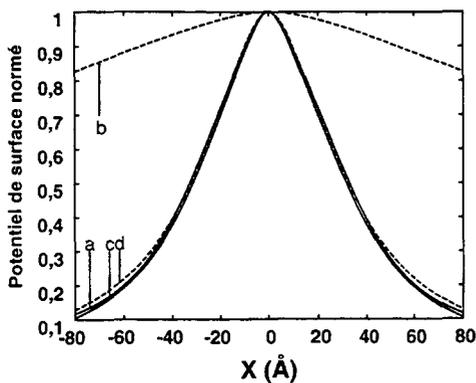


Figure 9 : Champ de surface normalisé en fonction de la distance radiale x . Lignes pleines (a, c) : côté vide. Lignes en tirets (b, d) : côté substrat. Polarisation pointe-substrat : -2 V (a, b) ou $+2 \text{ V}$ (c, d). $R_0 = 1 \text{ \AA}$, $\alpha_0 = 45^\circ$, $R_1 = 40 \text{ \AA}$, $z_{C1} = 3 \text{ \AA} + R_1$. $N_d = 10^{18} / \text{cm}^3$. $d = 10 \text{ \AA}$.

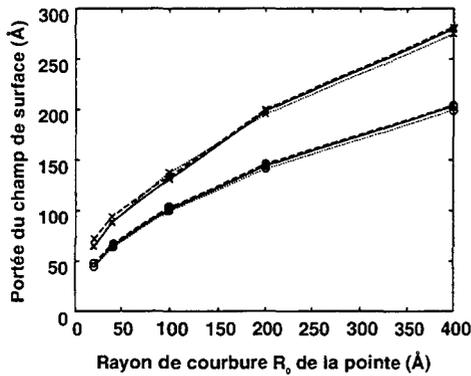


Figure 10: Portée du champ de surface (distance au-delà de laquelle le champ perd plus de la moitié de sa valeur maximale) en fonction du rayon de courbure pour un substrat de type n ($N_d = 10^{18} / \text{cm}^3$). Polarisation pointe-substrat: +2 V. Lignes pleines: côté vide. Lignes en tirets: côté substrat. Lignes pointillées: cas métallique. Lignes supérieures: $d = 20 \text{ \AA}$; lignes inférieures: $d = 10 \text{ \AA}$.

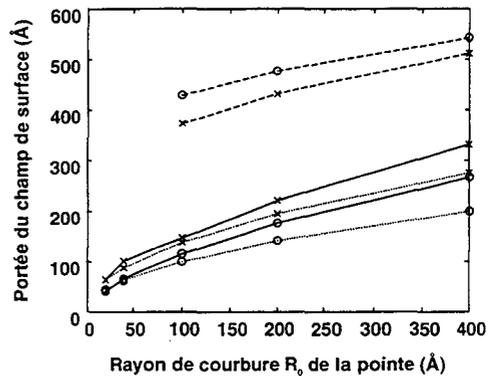


Figure 11: Portée du champ de surface en fonction du rayon de courbure de la pointe. Polarisation pointe-substrat: -2 V. Mêmes conventions que pour la figure 10.

d'une surface métallique plane; ce modèle a montré que le champ est réduit à moins de la moitié de sa valeur maximale hors d'une zone d'un diamètre approximativement égal au rayon de courbure de la pointe. Il est intéressant d'examiner si le fait de considérer une pointe plus réaliste et un substrat semi-conducteur modifie fortement cette conclusion.

La figure 9 montre les variations typiques du module du champ à la surface du semi-conducteur avec la distance à l'axe de symétrie, pour des polarisations positives et négatives. Les deux côtés de l'interface sont considérés à cause de la discontinuité du champ à la surface du substrat. Nous remarquons ainsi que le champ décroît rapidement du côté vide aussi bien pour une polarisation positive que pour une polarisation négative. La distance pour laquelle le champ est réduit à la moitié de sa valeur maximale est représentée sur la figure 10 pour une polarisation positive (+2 V) et sur la figure 11 pour une polarisation négative (-2 V), en fonction du rayon de courbure de la pointe. Dans le premier cas la portée du champ électrique de surface (ligne pleine pour le côté vide, ligne en tirets pour le côté substrat) est très proche du champ pour un substrat métallique (ligne pointillée). Ceci est logique car le grand nombre de porteurs de charges apportés par le dopant a le même effet que les porteurs libres du métal. Quand la polarisation est négative la décroissance du champ à l'intérieur du semi-conducteur est par contre beaucoup plus lente qu'à l'intérieur du métal car le nombre de porteurs libres à la surface est réduit. En ce qui concerne l'expérience on n'observe pas de différence d'ordre de grandeur de

l'extension de l'oxydation selon les types de dopage (n ou p)^{14,16,18}. Ceci est en accord avec ce que nous trouvons pour le champ de surface côté vide (l'inversion du dopage est équivalente dans notre modèle à l'inversion de la polarisation), ce qui renforce l'idée intuitive que c'est ce champ qui gouverne l'oxydation. Par ailleurs la capacité de prendre en compte le dopage des substrats sera certainement utile à une meilleure compréhension de l'oxydation, en autorisant une comparaison plus fine entre l'expérience et les modèles théoriques.

Couche isolante diélectrique sur la surface du semi-conducteur.

Attachons-nous maintenant à un nouveau problème que soulève la microscopie en champ proche : l'influence d'une couche isolante diélectrique déposée sur la surface du semi-conducteur. Cette couche diélectrique peut être par exemple une couche d'eau en microscopie en champ proche à l'air libre, ou une couche d'oxyde. La méthode de calcul que nous avons proposée est directement applicable à ce problème, en particulier quand la couche diélectrique est plane. Le calcul précédent peut en effet être repris en se contentant de remplacer l'équation (17) par l'équation suivante (voir figure 12) :

$$V_v(\rho, z) = \sum_{n=1}^N [V_{cn}(\rho, z; q_{n1}, z_n) + V_{cn}(\rho, z; q_{n2}, -z_n) + V_{cn}(\rho, z; q_{n3}, 2z_0 - z_n) + V_{cn}(\rho, z; q_{n4}, 2z_0 + z_n)] \quad (21)$$

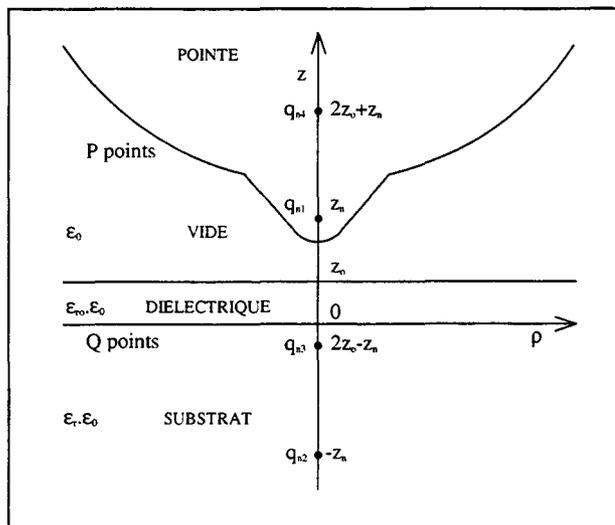


Figure 12 : Position et valeur des charges images quand une couche diélectrique isolante est déposée sur le substrat. z est la distance par rapport à la surface du substrat, ρ est la distance radiale.

où z_0 est l'ordonnée de la surface de la couche diélectrique, q_{n1} , q_{n2} , q_{n3} , q_{n4} sont tels que :

$$\left. \begin{array}{l} q_{n1} = q_n \\ q_{n2} = \frac{2}{\epsilon_{ro} + 1} q_n \\ q_{n3} = \frac{1 - \epsilon_{ro}}{1 + \epsilon_{ro}} q_n \\ q_{n4} = 0 \end{array} \right\} \text{si } z \geq z_0, \quad \left. \begin{array}{l} q_{n1} = \frac{2}{1 + \epsilon_{ro}} q_n \\ q_{n2} = \frac{1}{\epsilon_{ro}} q_n \\ q_{n3} = 0 \\ q_{n4} = \frac{1}{\epsilon_{ro}} \frac{\epsilon_{ro} - 1}{\epsilon_{ro} + 1} q_n \end{array} \right\} \text{si } z < z_0, \quad (22)$$

et ϵ_{ro} la constante diélectrique relative de la couche diélectrique. Cette nouvelle équation (21) de la fonction-potentiel la rend automatiquement conforme aux conditions aux limites car elle applique les règles usuelles²⁰ qui s'imposent aux charges images situées de part et d'autre de l'interface séparant les deux milieux diélectriques. Le nombre de paramètres n'est pas plus grand que précédemment (ce sont toujours q_n , q_n' , z_n) et le temps de calcul

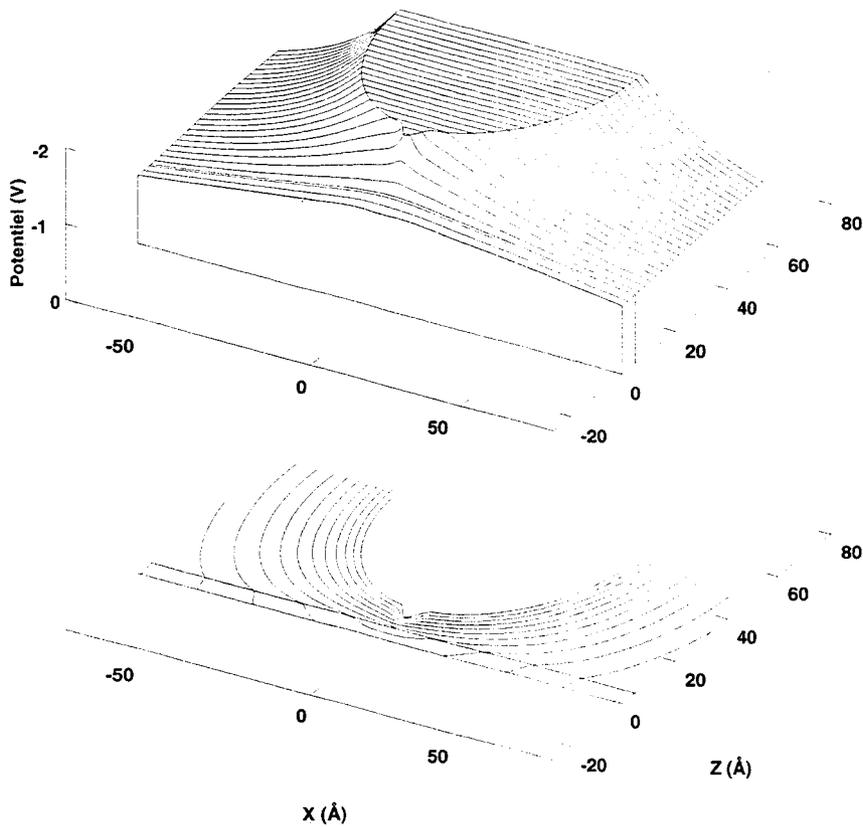


Figure 13: Potentiel pointe-substrat quand une couche diélectrique est déposée sur le substrat. Voir figure 6. L'épaisseur du diélectrique est $z_0 = 5 \text{ \AA}$.

n'est pas plus long. Par contre il n'est plus possible d'utiliser de segments chargés car les règles sur les charges images ne s'y appliquent plus.

Un exemple de résultat est montré sur la figure 13. Il représente la fonction-potentiel quand une couche d'oxyde de 5 Å d'épaisseur (créée par exemple à l'aide de la pointe d'un microscope à effet tunnel) est déposée sur une surface de silicium de type n. Les informations données sur la figure sont les mêmes que celles de la figure 6. Le champ est légèrement plus concentré sur la surface du semi-conducteur (il perd la moitié de sa valeur au bout de 26,8 Å) que sur la surface de l'oxyde (23,9 Å), comparé au cas sans couche d'oxyde (32,2 Å à la surface, 29,4 Å à 5 Å au-dessus). Ceci confirme les conclusions de notre précédente section.

Il est à noter que notre méthode de calcul peut également s'appliquer à des cas où la surface de l'oxyde n'est pas plane. Deux ensembles de charges sont alors nécessaires : les paramètres des charges du premier ensemble définiront la fonction-potentiel dans le vide, ceux du second la fonction-potentiel dans la couche d'oxyde. Le terme à minimiser par la méthode des moindres carrés doit en outre inclure maintenant des différences calculées en des points distribués sur les trois interfaces. Le temps de calcul est néanmoins un peu plus long car le nombre de paramètres et de points est plus grand, et la convergence un peu plus difficile à obtenir. Mais il est possible de simuler, par exemple, la croissance de l'oxyde au-dessous de la pointe (si une relation entre le champ et la formation de l'oxyde peut être écrite).

5- Influence des états de surface.

Nous nous proposons pour terminer d'étendre la méthode de calcul du potentiel macroscopique que nous venons de présenter au cas où le substrat semi-conducteur possède des états de surface dans la bande interdite²¹. Supposons que ces états²² peuvent être décrits en fonction de l'énergie E par une densité d'états $n_s(E)$, que nous prendrons pour simplifier homogène sur toute la surface. Suivant la valeur du potentiel électrostatique $V_s(\rho, z)$ en surface du semi-conducteur ces états seront plus ou moins remplis. Il en résultera l'apparition d'une densité surfacique de charges σ_s à l'interface substrat-vide :

$$\sigma_s(V_s(\rho, z)) = -e \int_{-eV_d}^{-eV_s(\rho, z)} n_s(E) dE \quad (23)$$

où V_d est le potentiel électrostatique correspondant à une variation de charge de surface nulle.

La présence de cette densité de charges surfacique modifie les conditions aux limites à l'interface. Les composantes normales E_n du champ électrique à la surface obéissent ainsi à la relation :

$$\varepsilon_0 E_{nv}(\rho, z) - \varepsilon_s E_{ns}(\rho, z) = \sigma_s(\rho, z) \quad (24)$$

où les indices v et s se réfèrent respectivement aux côtés vide et substrat de l'interface. En revanche les autres conditions aux limites concernant le potentiel V et la projection tangentielle \vec{E}_t du champ demeurent

$$V_v(\rho, z) = V_s(\rho, z) \quad (25)$$

et

$$\vec{E}_{ts}(\rho, z) = \vec{E}_{tv}(\rho, z). \quad (26)$$

Pour ajuster les charges virtuelles de la méthode les trois relations (24), (25) et (26) doivent pouvoir se réduire à une seule, et chaque terme qui y apparaît doit pouvoir être calculé. Les composantes côté vide (E_{nv} , \vec{E}_{tv} et V_v) se déterminent directement à partir de la valeur et de la position des charges virtuelles. \vec{E}_{ts} et V_s s'en déduisent immédiatement par les relations (25) et (26). Connaissant V_s , l'expression (23) permet de connaître σ_s . Reste à calculer E_{ns} . L'intégration de l'équation de Poisson dans le substrat donne le module E_s du champ à l'interface côté substrat, en fonction du potentiel V_s (équations (11) ou (12)). On en déduit ainsi le champ normal E_{ns} :

$$E_{ns} = \pm \sqrt{E_s^2 - E_{ts}^2} = \pm \sqrt{E_s^2 - E_{tv}^2}. \quad (27)$$

Le signe se détermine en remarquant que le potentiel dans le semi-conducteur est une fonction monotone selon z . L'origine du potentiel étant choisie nulle en profondeur du substrat ($z \rightarrow -\infty$), son signe ne change pas et le signe du champ est l'opposé de celui du potentiel V_s . Finalement la condition à appliquer à l'interface est donc :

$$\frac{\varepsilon_0 E_{nv} - \sigma_s(V_s)}{\varepsilon_s} = -\text{signe}(V_s) \sqrt{E_s^2(V_s) - E_{tv}^2}. \quad (28)$$

A l'interface vide-pointe la condition aux limites est toujours

$$V_v(\rho, z) = V_{pol} \quad (29)$$

où V_{pol} est la polarisation de la pointe. L'ajustement des charges se fait alors comme précédemment par la méthode des moindres carrés, en minimisant cette fois le terme

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^P \left[\frac{V_v(\vec{r}_j) - V_0}{V_0} \right]^2 + \sum_{l=1}^Q \left[\frac{\frac{\epsilon_0 E_{nv}(\vec{r}_l) - \sigma_s(V_s)}{\epsilon_s} + \text{signe}(V_s) \sqrt{E_s^2(V_s) - E_{vt}^2(\vec{r}_l)}}{E_{nv}(\vec{r}_l)}} \right]^2 \quad (30)$$

où $\vec{r}_j(\rho_j, z_j)$ et $\vec{r}_l(\rho_l, z_l)$ sont respectivement les coordonnées des points P et Q à l'interface (figure 5).

Appliquons notre méthode à un exemple. Si nous choisissons pour $n_s(E)$ une gaussienne centrée sur $-e V_d$ et d'écart type Δ alors

$$\sigma_s(V_s) = -e N_s \text{erf} \left(\frac{e(V_s - V_d)}{\sqrt{2} \Delta} \right) \quad (31)$$

où erf est la fonction erreur et N_s le nombre d'états de surface dans la bande interdite. La forme de la pointe est celle indiquée sur la figure 5 (avec $R_0 = 1 \text{ \AA}$, $\alpha_0 = 45^\circ$, $R_l = 40 \text{ \AA}$, $z_{c1} = 3 \text{ \AA} + R_l$). La figure 14 présente alors le potentiel de surface V_s à la verticale de la pointe en fonction de N_s pour deux polarisations de la pointe par rapport à la surface ($V_{pol} = \pm 2 \text{ V}$). Deux régimes se détachent. Lorsque N_s est faible, on retrouve les résultats du cas où il n'y a pas d'états de surface dans la bande interdite. A polarisation positive, et pour un semi-conducteur de type n, une faible incurvation des bandes suffit à créer assez de charges négatives pour écranter le potentiel. Par contre à polarisation négative l'incurvation doit être voisine de la largeur de la bande interdite pour que le nombre de charges positives d'écran soit important. A l'inverse, lorsque N_s est très grand ($N_s \gg 10^{13} / \text{cm}^2$) un niveau de

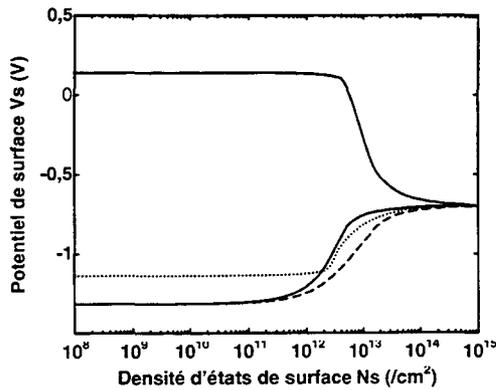


Figure 14 : Potentiel électrostatique V_s à la verticale de la pointe, sur la surface du substrat, en fonction de la densité surfacique d'états de surface N_s .

Traits pleins : $V_{pol} = +2 \text{ V}$ (haut) ou -2 V (bas), $\Delta = 0,2 \text{ eV}$, $V_d = 0,7 \text{ V}$, $N_d = 10^{18} / \text{cm}^3$.

Tirets : *Idem* avec $V_{pol} = -2 \text{ V}$ et $\Delta = 0,8 \text{ eV}$ (pic de densité d'états de surface élargi).

Pointillés : *Idem* avec $V_{pol} = -2 \text{ V}$ et $N_d = 10^{12} / \text{cm}^3$ (densité de défauts plus faible).

Fermi même peu éloigné du niveau V_d de neutralité des états de surface suffit à créer beaucoup de charges d'écran. Le potentiel V_s est donc très proche du potentiel V_d , que la polarisation soit positive ou négative.

A nombre d'états de surface constant, le basculement du potentiel de surface est d'autant moins rapide que la largeur 2Δ du pic de densité d'états de surface est large (voir figure 14) : les états étant plus répartis dans la bande interdite, leur variation de population est plus lente. Par contre le niveau de basculement est très peu sensible à la concentration de dopants N_d (voir figure 14). En effet l'équation (28) ne diffère notablement du cas où il n'y a pas d'états de surface dans la bande interdite ($\sigma_s = 0$) que lorsque $|\sigma_s|$ devient de l'ordre de $|\varepsilon_0 E_{nv}|$. Or, à la verticale de la pointe, $E_{nv} \approx \frac{V_{pol} - V_s}{d}$ et juste avant le basculement V_s est très loin de V_d ; donc $\sigma_s \approx -e N_s$. Le seuil de basculement correspond ainsi à

$$N_s \approx \frac{V_{pol} - V_s}{e d} \varepsilon_0 \quad (32)$$

soit ici $7.10^{12} / \text{cm}^2$, ce qui est bien en accord avec le seuil observé. En outre, l'équation (32) confirme que ce seuil est peu dépendant de la densité de dopants N_d .

La méthode que nous venons de présenter est assez générale pour être appliquée à de nombreux problèmes rencontrés en microscopie à champ proche, et très simple à mettre en œuvre tant que le profil de la densité d'états de surface est connu. Cependant, nous devons souligner que ce traitement n'est valide que si les charges de surface peuvent être considérées macroscopiquement, c'est-à-dire lorsque la nature discrète des charges intervient peu. Ceci implique que le nombre d'états de surface influencé par le champ électrique de la pointe doit être grand. Or nous avons montré que la portée du champ est de l'ordre du rayon de courbure de la pointe R_0 . La valeur critique de N_s est donc approximativement $1/(\pi R_0^2)$, soit $2.10^{12} / \text{cm}^2$ pour $R_0 = 40 \text{ \AA}$ et $4.10^{10} / \text{cm}^2$ pour $R_0 = 200 \text{ \AA}$. En dessous de ces valeurs, un moyen correct de calculer le champ électrostatique est de traiter macroscopiquement le problème sans état de surface, puis, dans le cas où un ou plusieurs états de surface passent dans l'aire d'influence de la pointe, de corriger le champ par un calcul microscopique auto-cohérent²³ (voir le quatrième chapitre). Un exemple de problème intéressant qui pourrait être abordé par cette méthode serait l'étude de l'évolution du niveau de Fermi à la surface d'un substrat lorsque des atomes ou des molécules y sont déposés.

6- Conclusion.

La méthode que nous avons présentée dans cette partie de chapitre est assez générale pour être appliquée à de nombreux problèmes différents où l'équation de Laplace est vérifiée et où les conditions aux limites aux interfaces peuvent être écrites. Elle permet en particulier de calculer la fonction-potentiel entre une pointe métallique polarisée et un substrat semi-conducteur. Appliquée au microscope à champ proche elle montre que le potentiel à la surface du substrat au-dessous de la pointe est proche de celui calculé dans un modèle à une dimension. Le calcul des courbures de bandes au-dessous de la pointe est ainsi relativement facile. Nous avons également calculé la décroissance du champ à la surface du semi-conducteur sous la pointe en s'éloignant de l'axe de symétrie. Nous en avons conclu que cette décroissance est assez rapide pour expliquer l'extension latérale réduite de l'oxydation. Nous avons ensuite montré comment la méthode peut être modifiée pour prendre en compte l'influence d'une couche diélectrique isolante déposée sur le semi-conducteur, qui accroît encore la vitesse de décroissance du champ de surface. Enfin, nous avons étudié l'influence sur le potentiel d'une densité d'états de surface dans le substrat.

III- INTRODUCTION DE L' AUTO-COHERENCE SOUS FORME APPROCHEE

La partie précédente nous a permis de calculer le potentiel macroscopique qui s'établit entre la pointe et le substrat lorsque celle-ci est polarisée. Nous avons expliqué dans la partie I- que nous utiliserions ce potentiel macroscopique pour imposer à l'échelle atomique les modifications de densité de charges qui en résultent, rendant ainsi notre modèle cohérent. En effet, les problèmes macroscopique et microscopique sont généralement découplés : la solution microscopique redonne simplement la solution macroscopique quand des moyennes sont effectuées. Cependant la résolution auto-cohérente du problème microscopique impose au système des dimensions caractéristiques inaccessibles aux capacités de calcul numérique. Nous suivons donc la démarche inverse, et approchons l'auto-cohérence en imposant aux solutions microscopiques les valeurs moyennes calculées macroscopiquement.

Nous distinguerons d'abord deux cas de figure, suivant le dopage du substrat (section 1-). Nous montrerons alors comment calculer la densité électronique sur chaque atome de la pointe et du substrat (section 2-), puis comment ajuster celle-ci à la densité électronique imposée par le potentiel macroscopique (section 3-). Elle-même sera calculée dans la section 4-. Enfin, nous expliquerons comment obtenir la nouvelle valeur modifiée du courant (section 5-).

1- Deux cas suivant le dopage du substrat.

La méthode utilisée pour imposer microscopiquement les modifications de charges se produisant à l'échelle macroscopique consiste à ajouter à chaque atome un potentiel intra-atomique moyen, sous la forme d'un terme diagonal ajouté à leur hamiltonien de liaisons fortes. Deux cas se présentent alors. Soit le potentiel varie beaucoup sur une dimension de l'ordre du rayon atomique, alors le potentiel moyen à ajouter sur chaque atome est ajusté de manière à ce que le calcul des densités de charges sur ces atomes redonne la densité de charge macroscopique imposée. Soit le potentiel macroscopique varie

lentement par rapport aux dimensions atomiques, auquel cas le potentiel moyen à ajouter sur les atomes est directement le potentiel macroscopique là où est placé l'atome.

Le premier cas s'applique à la pointe métallique, et au substrat si le dopage est très fort ($\geq 10^{20} / \text{cm}^3$) : la longueur d'écrantage est alors de l'ordre de l'angström. Le potentiel moyen ne sera ajusté que sur les atomes très proches de la surface.

Le deuxième cas s'applique au substrat lorsque le dopage est moins fort ($< 10^{20} / \text{cm}^3$). Il faut alors connaître le potentiel macroscopique à l'intérieur du substrat, ce que ne nous permet pas la méthode décrite dans la partie II- de ce chapitre (le potentiel est connu uniquement dans le vide). Cependant seuls les atomes proches de la surface (appartenant aux deux premières couches – voir deuxième chapitre) participent au courant, et donc interviennent dans notre calcul. Et comme la zone de charge d'espace est large*, le potentiel macroscopique varie lentement et est pour eux très proche du potentiel de surface qui, lui, est connu. Nous ferons donc l'approximation que le potentiel macroscopique des deux premières couches est le potentiel de surface du substrat. Par ailleurs, la variation lente du potentiel macroscopique nous évitera également d'avoir à recalculer la fonction de Green du substrat, car l'ajout de termes diagonaux sur l'hamiltonien se traduit dans ce cas par un simple décalage, de même énergie, de la fonction de Green.

2- Densités électroniques sur les atomes.

Nous venons de voir qu'un simple décalage en énergie des fonctions de Green du substrat suffisait à le rendre pratiquement auto-cohérent lorsque son dopage n'est pas trop fort. Intéressons-nous donc maintenant au calcul des nouvelles fonctions de Green de la pointe, et du substrat lorsque son dopage est très fort.

Pour ajouter un potentiel moyen sur un atome, comme l'auto-cohérence nous l'impose, il suffit, nous l'avons dit, de l'ajouter aux termes diagonaux intra-atomiques de

* Comme nous l'avons remarqué dans la section II- (figure 7), dans les cas usuels de microscopie tunnel, le potentiel de surface du substrat varie très lentement lorsque l'on s'éloigne de l'axe de la pointe. La profondeur de la zone de charges d'espace (longueur de Debye) sera donc sous l'axe de la pointe proche de sa valeur dans le cas à une dimension. Si le dopage est inférieur à $10^{20} / \text{cm}^3$, celle-ci est supérieure à 15 Å.

son hamiltonien de liaisons fortes²⁴. La nouvelle fonction de Green G s'obtient alors en utilisant l'équation de Dyson :

$$G = g + g V G \quad (33)$$

où g est l'ancienne fonction de Green et V est la matrice de perturbation. Si g est, comme c'est notre cas, la fonction de Green de la pointe et du substrat isolés, la matrice de couplage doit intégrer à la fois les termes de transfert de la pointe vers le substrat et réciproquement (comme précédemment), et les potentiels ajoutés aux atomes. La matrice V a donc la forme suivante :

$$V = \begin{bmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{bmatrix} \quad (34)$$

où les indices 1 et 2 font référence à la pointe et au substrat, V_{11} et V_{22} sont les matrices diagonales contenant les potentiels moyens à ajouter à chaque atome, et V_{12} et V_{21} sont les matrices de transfert d'une région à l'autre.

La résolution de l'équation de Dyson (33) donne alors l'expression des fonctions de Green corrigées :

$$\begin{aligned} G_{11} &= \Lambda_{11} g_{11} & \text{avec } \Lambda_{11} &= \left(I_{11} - g_{11} V_{11} - g_{11} V_{12} (I_{22} - g_{22} V_{22})^{-1} g_{22} V_{21} \right)^{-1} \\ G_{22} &= \Lambda_{22} g_{22} & \text{avec } \Lambda_{22} &= \left(I_{22} - g_{22} V_{22} - g_{22} V_{21} (I_{11} - g_{11} V_{11})^{-1} g_{11} V_{12} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (35)$$

d'où l'on tire la densité électronique n sur chaque atome j :

$$n_j = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_f} \text{Im Tr}_j G(E) dE \quad (36)$$

où Tr_j désigne la trace de la matrice de Green G sur les fonctions de l'atome j .

3- Ajustement des potentiels intra-atomiques supplémentaires.

Maintenant que nous savons comment calculer la densité électronique sur chaque atome, il nous faut ajuster les potentiels atomiques supplémentaires (matrices V_{11} et V_{22}) pour que cette nouvelle densité électronique concorde avec celle calculée macroscopiquement.

L'ajustement des potentiels se fait par approximations successives, par la méthode de linéarisation de Newton, jusqu'à ce que l'écart entre la densité électronique calculée (n_c) et la densité électronique macroscopique imposée (n_m) soit suffisamment faible. Le vecteur

colonne ΔV des corrections de potentiel ΔV_i à apporter à chaque atome i est alors donné par l'équation

$$\Delta V = D_n \cdot (n_m - n_c) \quad (37)$$

où n_m et n_c sont des vecteurs colonnes et Dn est la matrice des dérivées de la fonction de Green, dont les termes sont :

$$Dn_{ij} = \frac{\partial n_j}{\partial V_i} = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \sum_{k \in j} \frac{\partial G_{kk}}{\partial V_i} dE. \quad (38)$$

L'indice k désigne les fonctions de l'atome j .

Une méthode permet par ailleurs de calculer rapidement $\frac{\partial G_{kk}}{\partial V_i}$:

$$G = g + g V G$$

donc

$$G = g + g V g + g V g V g + \dots \quad (39)$$

d'où

$$G_{kk} = g_{kk} + \sum_l g_{kl} V_l g_{lk} + \dots \quad (40)$$

et

$$\frac{\partial G_{kk}}{\partial V_i} \approx \sum_{l \in i} g_{kl} g_{lk} = \sum_{l \in i} g_{kl}^2. \quad (41)$$

On obtient donc finalement :

$$Dn_{ij} = \frac{\partial n_j}{\partial V_i} = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \sum_{k \in j, l \in i} g_{kl}^2 dE. \quad (42)$$

4- Densité électronique macroscopique imposée.

Nous savons donc maintenant imposer la charge électronique d'un atome. La dernière étape consiste à déterminer quelle charge impose le potentiel macroscopique calculé dans la partie II- sur chaque atome. Ce potentiel macroscopique V_m (et le champ qui en découle) est connu en tout point des surfaces de la pointe et du substrat. La méthode consiste à attribuer à chaque atome j de la surface une portion S_j de la surface macroscopique. La charge n_{mj} sur cet atome j est alors donnée par la formule

$$n_{mj} = \iint_{S_j} \frac{\epsilon_0}{e} \nabla V_m dS + n_{0j} \quad (43)$$

où n_{0j} est la charge portée par l'atome j lorsque le système n'est pas polarisé. Pour les atomes plus en profondeur, la charge à imposer est $n_{mj} = n_{0j}$.

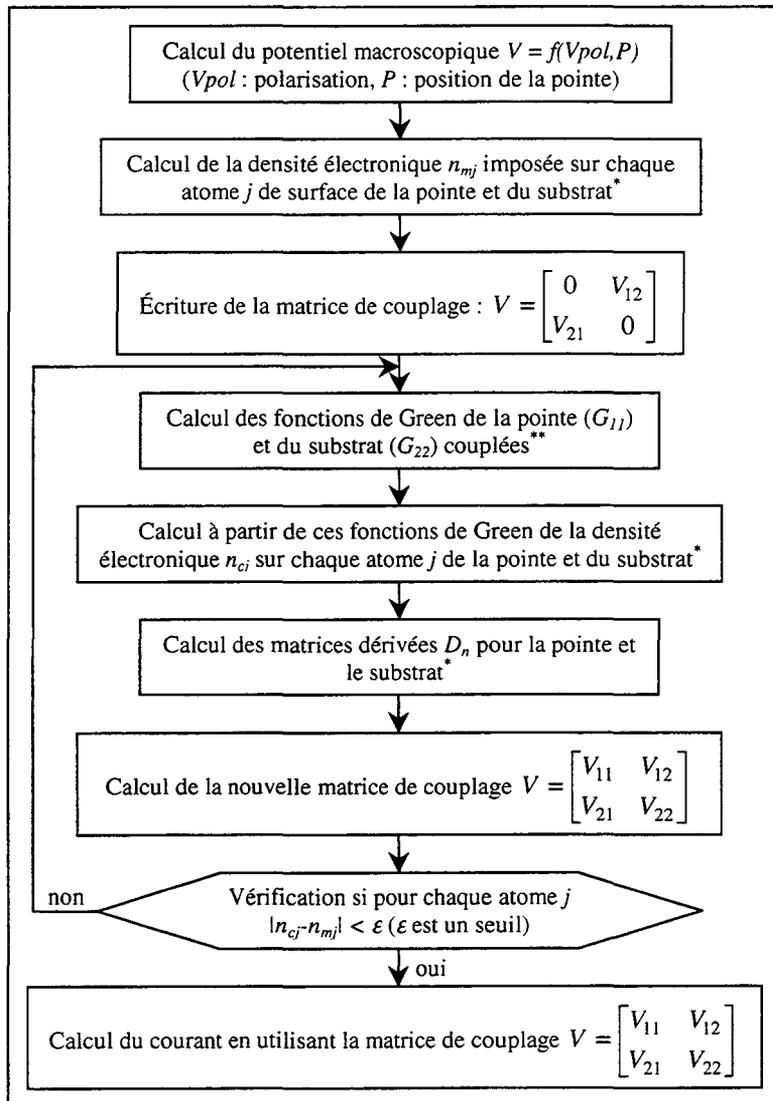


Figure 15 : Algorithme d'auto-cohérence électrostatique.

* Calculé uniquement pour la pointe si le dopage n'est pas très fort.

** Si le dopage n'est pas très important ($< 10^{20}/\text{cm}^3$) alors $V_{22} = 0$ mais la fonction de Green du substrat est décalée en énergie de $-e V_s$, où V_s est le potentiel de surface du substrat.

5- Nouvelle valeur du courant.

Ayant enfin obtenu la nouvelle matrice de couplage tenant compte de l'interaction électrostatique, il ne nous reste plus qu'à l'introduire dans notre expression du courant. Il suffit pour cela de remplacer dans l'équation du courant (chapitre premier) les matrices de Green de la pointe (g_{11}) et du substrat (g_{22}) découplés par la solution de l'équation de Dyson, où le potentiel diffusif est la matrice diagonale des potentiels intra-atomiques supplémentaires (V_{11} et V_{22}). Un résumé de la méthode que nous venons d'expliquer, qui améliore l'auto-cohérence de notre modèle, est présenté sous forme d'algorithme sur la figure 15.

IV- EFFETS DU POTENTIEL ELECTROSTATIQUE

Comme nous l'avons déjà souligné, l'interaction électrostatique entre la pointe et le substrat a deux effets majeurs : d'une part l'accumulation de charges sur les surfaces, ce qui modifie la forme des fonctions de Green, et d'autre part la formation d'une zone de charge d'espace, ce qui décale en énergie la fonction de Green du substrat. Étudions donc ces deux effets en appliquant notre méthode de calcul où l'approche de l'auto-cohérence est améliorée.

1- Accumulation de charges en surface.

L'accumulation de charges en surface de la pointe et du substrat dépend du champ qui se forme entre ces deux éléments. Elle varie donc fortement avec la distance qui les sépare et sera donc surtout sensible sur les courbes $I(z)$. La figure 16 montre l'erreur réalisée sur la valeur du courant lorsque cet effet n'est pas pris en compte, en fonction de l'écart pointe-substrat. Nous vérifions bien que cette erreur (différence relative des courants) n'est sensible que lorsque la pointe se rapproche beaucoup de la surface ($z < 4 \text{ \AA}$). Il sera donc nécessaire de prendre cet effet en compte lorsque nous souhaiterons nous approcher des conditions de manipulation d'atomes, ou lorsque nous étudierons le coefficient de décroissance du courant avec la distance (hauteur apparente de la barrière de potentiel : voir quatrième chapitre).

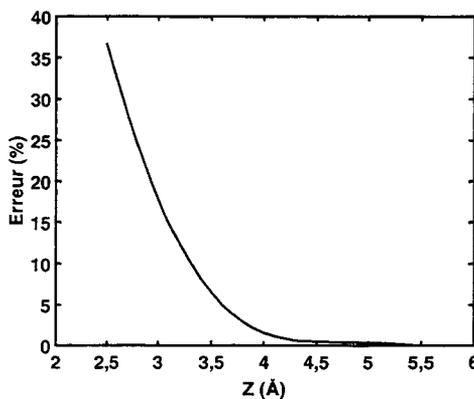


Figure 16 : Erreur relative sur le courant lorsque celui-ci est calculé sans tenir compte de l'interaction électrostatique (accumulation de charges sur les surfaces) en fonction de l'écart z entre la pointe et le substrat : $Erreur = 100 \times (I_a - I_s) / I_a$ où I_a est le courant calculé avec interaction, et I_s sans. Concentrations N_d de dopants (type n) : $10^{21} / \text{cm}^3$. La pointe est à 6 \AA au-dessus d'un As. La polarisation est de 4 V .

2- Décalage des bandes d'énergie.

Le deuxième effet électrostatique, le décalage des bandes d'énergie du substrat, est donné directement par le potentiel de surface. Celui-ci dépend bien sûr fortement de la polarisation appliquée au système, mais assez peu de la distance pointe-substrat (voir figure 3 page 75). Cet effet est donc surtout sensible sur les courbes de spectroscopie $I(V)$, même quand la distance pointe-substrat est importante. La figure 17 montre deux courbes $I(V)$ réalisées pour deux dopages (de type n) différents : $N_d = 10^{18}/\text{cm}^3$ (tirets) et $N_d = 10^{21}/\text{cm}^3$ (traits pleins – ce dopage est difficilement accessible en pratique ; nous l'utilisons pour éliminer totalement le décalage des bandes). Nous pouvons observer que la largeur de la zone où le courant est faible varie beaucoup. Dans le premier cas une large zone de charge d'espace se crée à l'intérieur du substrat lorsque la polarisation est négative, alors que dans le second le substrat se comporte d'un point de vue électrostatique comme un métal, c'est-à-dire que le potentiel de surface reste nul. A polarisation positive il y a peu de différence entre les deux courbes car dans les deux cas le potentiel de surface est quasiment nul. Par contre à polarisation négative on observe, lorsque le dopage n'est pas trop élevé, un «élargissement de la bande interdite». Celui-ci se comprend aisément : lorsque la polarisation est supérieure à $-1,4\text{ V}$ (la largeur de la bande interdite), le potentiel de surface reste très proche du potentiel appliqué sur la pointe (voir figure 3 page 75). Les bandes d'énergie du substrat « suivent » donc la polarisation appliquée, et le courant passe par les seuls états du bas de la bande de conduction (celle-ci correspond aux potentiels négatifs). Lorsque la polarisation devient inférieure à $-1,4\text{ V}$, le potentiel de surface reste à cette valeur (voir figure 3) et le courant peut enfin passer par un nombre plus important d'états de la bande de conduction, et ainsi augmenter. La courbe est alors semblable à l'autre courbe réalisée à très fort dopage, mais décalée de $1,4\text{ V}$ vers la gauche.

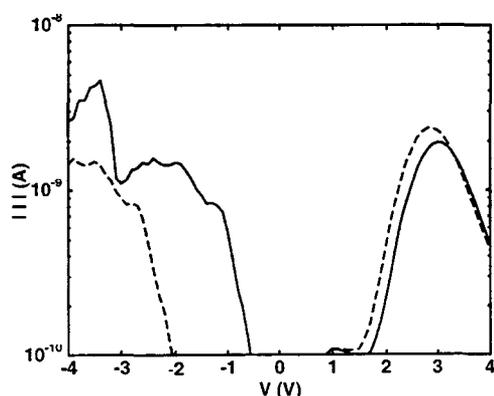


Figure 17 : Valeur absolue $|I|$ du courant I en fonction de la polarisation pointe-substrat V , pour deux concentrations N_d de dopants (type n) : $10^{21}/\text{cm}^3$ (traits pleins) et $10^{18}/\text{cm}^3$ (tirets). La pointe est à 6 \AA au-dessus d'un As.

La manière la plus simple de vérifier l'effet de la courbure de bandes induite par la polarisation de la pointe serait d'effectuer des mesures de spectroscopie sur des échantillons dopés à différentes concentrations. On repèrerait un pic situé dans la zone correspondant à la bande de conduction ou de valence, et on mesurerait son déplacement en fonction du dopage. Cette étude n'a à notre connaissance jamais été effectuée.

Par contre l'élargissement apparent de la bande interdite a bien été observé^{25,26}, et l'influence sur celle-ci de la courbure de bande étudiée par R. M. Feenstra *et al.*^{27,28} Les auteurs ont pour cela comparé les courbes courant-tension $I(V)$ mesurées sur deux échantillons de GaAs (110) dopés n et p (à une concentration de $10^{18}/\text{cm}^3$) avec les résultats d'un modèle²⁹ à une dimension, très simple, de calcul du courant tunnel (la forme des bandes d'énergies est supposée parabolique et le coefficient de transmission est calculé dans l'approximation WKB ; par contre la courbure des bandes est prise en compte). Ils en ont conclu que l'élargissement apparent de la bande interdite pouvait bien s'interpréter par la courbure des bandes, mais ont constaté que le calcul surestimait cet effet de quelques dixièmes d'électronvolts. Cette différence est attribuée à une conduction tunnel à travers la zone de charges d'espace. En effet, d'après une estimation faite par les auteurs, lorsque la courbure des bandes n'excède pas 0,2 eV le courant passant à travers la zone de charges d'espace, bien que très faible, peut devenir comparable au courant passant en surface du substrat par le bord de bande interdite (lui aussi très faible puisque, s'il n'y a pas de conduction due aux dopants, la limite de la bande interdite est définie comme la polarisation pour laquelle le courant passe en dessous d'un certain seuil). Dans cet intervalle d'énergie de quelques dixièmes d'électronvolts à proximité de la bande de conduction, le courant peut donc provenir non pas des atomes de surface dont les états à l'énergie correspondante sont vides, mais, de manière très atténuée, d'états remplis d'atomes situés au-delà de la zone de charges d'espace. Les auteurs concluent que la courbure de bandes s'effectue bien mais que son effet sur la largeur apparente de la bande interdite est ainsi atténué.

Il est donc important de prendre en compte cet effet de courbure de bande dans les simulations de spectroscopie. Si nous ne pouvons pas prétendre décrire correctement par notre modèle la diminution du courant en bord de bande interdite lorsque le courant devient très faible (car nous négligeons tout courant tunnel à travers la zone de charge d'espace*),

* Notons que, indépendamment de cette approximation, la méthode des liaisons fortes ne nous permet de toutes façons pas de décrire précisément les bords de la bande interdite ; de plus la variation du

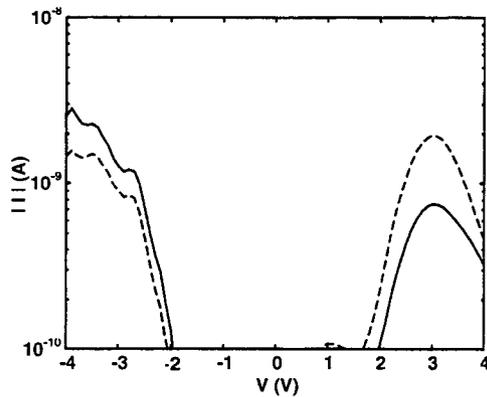


Figure 18 : Valeur absolue $|I|$ du courant I en fonction de la polarisation pointe-substrat V , quand la pointe est à 6 \AA au-dessus d'un Ga (traits pleins) ou au-dessus d'un As (tirets). Concentrations N_d de dopants (type n) : $10^{18} / \text{cm}^3$.

notre description spectroscopique des bandes de valence et de conduction sera, elle, fortement améliorée.

3- Spectroscopie.

Nous profitons de ce que l'auto-cohérence de notre modèle soit maintenant améliorée pour effectuer quelques autres simulations de courbes de spectroscopie que nous n'avions pas voulu réaliser au deuxième chapitre, faute d'un modèle complet. Intéressons-nous notamment (figure 18) à la comparaison des courbes de spectroscopie réalisées au-dessus d'un Ga (traits pleins) et au-dessus d'un As (tirets).

Nous constatons qu'à polarisation négative le courant est supérieur lorsque la pointe se trouve au-dessus d'un Ga plutôt qu'un As, et inversement à polarisation positive. Ceci est cohérent avec nos simulations d'images où la pointe s'élevait au-dessus des Ga à polarisation positive et au-dessus des As à polarisation négative (voir figure 11 page 57 du deuxième chapitre). Cela confirme aussi notre interprétation de ce résultat soulignant que la bande de conduction contient davantage d'états de Ga que la bande de valence, et inversement pour le As (voir figure 9 page 55 et figure 12 page 58 du deuxième chapitre). Cela est surtout conforme aux observations³⁰.

La figure 19 présente deux courbes de spectroscopie calculées avec deux pointes de formes différentes (ces formes sont définies sur la figure 7 page 54 du deuxième chapitre) : la forme A (tirets) et la forme B (traits pleins). Comme nous pouvons le constater

courant dépend fortement à cet endroit de la valeur de la partie imaginaire de l'énergie utilisée pour calculer les fonctions de Green (et élargir les niveaux d'énergie).

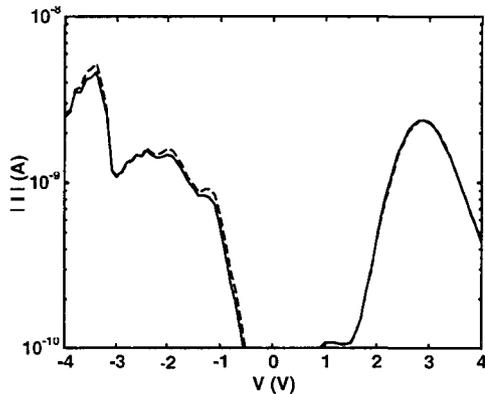


Figure 19 : Valeur absolue $|I|$ du courant I en fonction de la polarisation pointe-substrat V , pour deux formes de pointe (voir deuxième chapitre) : A (tirets) et B (traits pleins). La pointe est à 6 \AA au-dessus As (tirets). Concentrations N_d de dopants (type n) : $10^{21} / \text{cm}^3$.

ces différences de forme, bien que très importantes (une pointe est très aiguisée, l'autre aplatie), ont très peu d'influence sur les courbes de spectroscopie. Ceci vient en contradiction avec la nécessité parfois affirmée³¹ d'utiliser en spectroscopie des pointes de plus grand rayon de courbure qu'en imagerie. Nous verrons par contre dans le chapitre suivant que l'adsorption d'un atome étranger sur la pointe modifie, elle, très fortement les simulations.

Conclusion du chapitre.

Nous avons montré dans ce chapitre comment améliorer l'auto-cohérence de notre modèle de calcul du courant dans l'approximation des liaisons fortes. Le potentiel électrostatique réel est approché par le potentiel macroscopique apparaissant entre la pointe et le substrat lorsque ceux-ci sont polarisés. Pour calculer ce potentiel, nous avons mis au point une méthode simple évitant l'intégration numérique de l'équation de Laplace. Nous en avons profité pour étudier quelques problèmes annexes liés à la microscopie tunnel dont nous résumons les conclusions page 91. Nous avons ensuite expliqué comment mettre en concordance le potentiel macroscopique et la densité électronique sur chaque atome.

Les effets de cette interaction électrostatique sont de deux ordres : accumulation de charges sur les surfaces modifiant les densités d'états locales, et formation d'une zone de charge d'espace courbant les bandes d'énergie du substrat. Le premier effet doit être pris en compte lorsque la distance pointe-substrat devient de l'ordre de 4 \AA , ce qui est le cas lors de la manipulation d'atomes ou lorsqu'on étudie la décroissance du courant avec la distance (hauteur apparente de la barrière de potentiel : voir chapitre suivant). Le deuxième effet est sensible quelle que soit la distance et il est particulièrement nécessaire de l'inclure lors de la

sensible quelle que soit la distance et il est particulièrement nécessaire de l'inclure lors de la simulation de courbes de spectroscopie : si son influence peut être partiellement masquée, comme le montre l'expérience, quand les bords de la bande interdite sont étudiés (et que le courant est faible), ses conséquences sont importantes sur la position des pics de spectroscopie dans les bandes de valence et de conduction.

Pour terminer, l'étude des courbes de spectroscopie en fonction de la position de la pointe (au-dessus d'un Ga ou d'un As) a confirmé l'interprétation faite précédemment de la différence de position des maxima observée en imagerie en fonction du signe de la polarisation appliquée. La forme macroscopique de la pointe (son rayon de courbure) semble par contre d'influence très négligeable sur ces spectroscopies.

REFERENCES

- ¹ X. de la Broïse, M. Lannoo et C. Delerue, *J. appl. phys.* 82 (11), 5589 (1997).
- ² S. Belaidi, P. Girard et G. Leveque, *J. appl. phys.* 81 (1997), 1023.
- ³ S. Watanabe, H. Hane, T. Ohye, M. Ito et T. Goto, *J. vac. sci. technol. B*11 (5) (1993), 1774.
- ⁴ S. Hudlet, M. Saint-Jean, B. Roulet, J. Berger et C. Guthman, *J. appl. phys.* 77(7) (1995), 3308.
- ⁵ Huang Wen Hao, A. M. Baró et J. J. Sáenz, *J. vac. sci. technol. B*9 (2) (1991), 1323.
- ⁶ M. L. Yu, B. W. Hussey, H.-S. Kim et T. H. P. Chang, *J. vac. sci. technol. B*12 (1994), 3431.
- ⁷ Vu Thien Binh et S. T. Purcel, *Appl. surf. sci.* 111 (1997), 157.
- ⁸ R. Morin et H.-W. Fink, *Appl. phys. lett.* 65 (18) (1994), 2363.
- ⁹ G. Mesa, E. Dobado-Fuentes et J. J. Sáens, *J. appl. phys.* 79 (1) (1996), 39.
- ¹⁰ M. Veleda et B. Jouffrey, 13th International congress of electron microscopy, Ed. de physique (Paris) 2 (1994), 583.
- ¹¹ U. Muller, S. Hofschien, S. Böhm, J. Sprengel, E. Kubalek et A. Beyer, *Microelectronic engineering* 31 (1996).
- ¹² Th. Laloyaux, I. Derycke, J.-P. Vigneron, Ph. Lambin et A. A. Lucas, *Phys. rev. B* 47 (12), 7508 (1993).
- ¹³ Voir, par exemple, Kiréev, « La physique des semi-conducteurs » Mir, Moscou (1975).
- ¹⁴ E. S. Snow et P. M. Campbell, *Appl. phys. lett.* 64 (15) (1994), 1932.
- ¹⁵ Voir, par exemple, R. Zhang et G. Ivey, *J. vac. sci. technol. B* 14 (1) (1996), 1.
- ¹⁶ T. Hattori, Y. Ejiri, K. Saito et M. Yasutake, *J. vac. sci. technol. A*12 (4) (1994), 2586.
- ¹⁷ A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Liftin et T. K. Higman, *J. vac. sci. technol. B*13 (6) (1995), 2805.
- ¹⁸ P.-A. Fontaine, E. Dubois et D. Stiévenard, *Appl. phys. lett.* 70, 3272 (1997).
- ¹⁹ P. Avouris, T. Hertel et R. Martel, *Appl. phys. lett.* 71 (2), 285 (1997).
- ²⁰ L. Landau et E. Lifshitz, « Électrodynamique des milieux continus » Mir, Moscou (1966).
- ²¹ X. de la Broïse, C. Delerue et M. Lannoo, à paraître.
- ²² M. Lannoo et F. Friedel, « Atomic and electronic structure of surfaces », Springer-Verlag (1991).

- ²³ H. Ness et A. J. Fisher, à paraître (1996).
- ²⁴ M. Lannoo et F. Friedel, *op. cit.* (1991) – page 64.
- ²⁵ R. M. Feenstra et J. A. Stroschio, *J. vac. sci. technol. B* 5 (4), 923 (1987) ; voir aussi P. M. Thibado, T. W. Mercer, S. Fu, T. Egami, N. J. DiNardo et D. A. Bonnel, *J. vac. sci. technol. B* 14 (3), 1607 (1996).
- ²⁶ B. Grandidier, Thèse de doctorat, Université de Lille (1997), page 110.
- ²⁷ R. M. Feenstra et J. A. Stroschio, *op. cit.* (1987).
- ²⁸ J. A. Stroschio et R. M. Feenstra, *J. vac. sci. technol. B* 6 (4), 1472 (1988).
- ²⁹ J. Bono et R. H. Good, *Surf. sci.* 175, 415 (1986).
- ³⁰ R. M. Feenstra, J. A. Stroschio, J. Tersoff et A. P. Fein, *Phys. rev. lett.* 58 (12), 1192 (1987).
- ³¹ B. Grandidier, *op. cit.* (1997).

CHAPITRE QUATRIÈME

APPLICATIONS

Le modèle utilisé pour calculer le courant tunnel a été présenté dans le premier chapitre ; les modalités de sa mise en œuvre ont été décrites dans le deuxième chapitre ; et la méthode pour améliorer son auto-cohérence formulée dans le troisième chapitre. Nous allons maintenant pouvoir enfin l'appliquer à des problèmes spécifiques.

Les deux problèmes que nous avons choisis d'étudier sont partis de deux observations expérimentales. La première porte sur la vitesse de décroissance du courant avec la distance pointe-substrat. Il a en effet été observé qu'elle pouvait varier de manière très importante en fonction de la pointe utilisée, et parfois même au cours d'une même mesure. Elle s'accompagne d'une variation de la rugosité du substrat sur les images. Cela pose le problème de la reproductibilité des mesures et des manipulations. Il est donc intéressant d'en comprendre l'origine. Cela fera l'objet de la partie I-, à travers un paramètre lié à cette décroissance : la hauteur apparente de la barrière de potentiel.

La deuxième observation qui a attiré notre attention est le constat de fortes différences dans les spectroscopies réalisées au-dessus de défauts ponctuels. Dans certains cas des pics apparaissent dans la zone correspondant à la bande interdite¹, dans d'autres cas non². La compréhension de ce résultat serait utile à la recherche de méthodes de caractérisation de ces défauts, pour mesurer par exemple leur état de charge et leurs niveaux de transition. Nous y consacrerons donc la partie II- de ce chapitre.

I- HAUTEUR APPARENTE DE LA BARRIERE DE POTENTIEL

L'observation d'une forte dépendance du coefficient de variation du courant avec l'écart pointe-substrat nous a amenés à nous intéresser au paramètre qui le traduit : la hauteur apparente de la barrière de potentiel. Sa sensibilité aux conditions expérimentales³ posait en effet le problème de la reproductibilité des mesures. Une modification de l'état de la pointe, par adsorption d'un atome étranger à son extrémité, était soupçonnée. Nous avons donc décidé de vérifier cette hypothèse, et d'expliquer plus généralement le comportement observé de cette hauteur apparente. Après en avoir rappelé la définition et les différentes méthodes de mesure utilisées (section 1-), nous présenterons les principaux résultats expérimentaux obtenus (section 2-). En vue de les interpréter, nous étudierons alors l'influence du potentiel image qui permet une meilleure approximation de la forme de la barrière de potentiel (section 3-), puis appliquerons notre méthode de calcul du courant présentée dans les chapitres précédents pour mettre notamment en évidence l'influence de la forme de la densité d'états sur la pointe (section 4-). A partir des conclusions que nous auront inspirées ces deux études nous avancerons alors une explication des faits expérimentaux présentés précédemment (section 5-).

1- Définition et méthodes de mesure.

Définition.

La forme approchée de l'expression du courant tunnel est, lorsque la pointe n'est pas trop proche du substrat (voir par exemple J. Tersoff et D. R. Hamann⁴, ou notre formule du courant et la forme des termes de couplage) :

$$I \propto \int_{E_{FS}}^{E_{FS}-eV_{pol}} n_s(E) n_p(E) e^{-2z \frac{\sqrt{2m(\Phi_M+(E-E_{FS}))}}{\hbar}} dE \quad (1)$$

où $n_s(E)$ et $n_p(E)$ sont les densités d'états locales du substrat et de la pointe, E_{FS} est le niveau de Fermi du substrat, Φ_M est la hauteur de la barrière de potentiel, et V_{pol} est la

polarisation appliquée. Lorsque la polarisation est faible le terme exponentiel varie peu avec l'énergie et peut être sorti de l'intégrale. La dérivée du courant par rapport à la distance pointe-substrat z est alors proche de $I \times 2\sqrt{2m\Phi_M}/\hbar$. Par analogie on définit donc la hauteur apparente Φ de la barrière par la relation :

$$\Phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{d \ln I}{dz} \right)^2. \quad (2)$$

Méthode de mesure.

Il existe trois méthodes pour mesurer cette hauteur de barrière. La première consiste à appliquer directement la formule (2) à partir d'une mesure du courant I en fonction de l'écart z entre pointe et substrat ($I(z)$).

La deuxième méthode a été proposée par Feenstra⁵. Elle est basée sur la mesure de la conductivité à distance z variable⁶. Il a montré que la hauteur apparente de la barrière est égale à :

$$\Phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{d}{dz} \ln \left(\frac{\sigma'(z_0, V)}{\sigma(z(V), V)} \right) \right)^2 \quad (3)$$

où la conductivité $\sigma'(z_0, V)$ est donnée par :

$$\sigma'(z_0, V) = I(z_0, V_0) g(z(V), V) \exp \left(\int_{V_0}^V g(z(E), E) dE \right), \quad (4)$$

$\sigma(z(V), V)$ est la conductivité mesurée :

$$\sigma(z(V), V) = g(z(V), V) I(z(V), V), \quad (5)$$

V est la polarisation imposée, et V_0 est une polarisation donnée ($z_0 = z(V_0)$), et $g = ((dI/dV)/(IV))$.

Enfin, la troisième méthode est associée à l'étude de l'écart z quand la polarisation V varie ($z(V)$), la boucle de contre-réaction du microscope à effet tunnel étant fermée. Lorsque V augmente, la barrière se triangularise de plus en plus et quand eV dépasse Φ alors des oscillations de z sont détectées, qui sont associées à la formation d'ondes stationnaires entre la pointe et le substrat^{7,8}.

2- Résultats expérimentaux.

Mesures obtenues par les deux premières méthodes (variation de z).

La hauteur apparente de la barrière de potentiel a fait l'objet de diverses études^{9,10,11,12}, utilisant les deux premières méthodes présentées plus haut ($I(z)$ ou $I(z(V), V)$). Elle a par exemple été mesurée¹³ sous ultravide sur une surface (110) de GaAs. La figure 1 présente le rapport σ'/σ , obtenu à partir d'une mesure de $I(z(V), V)$, en fonction du rapprochement Δz de la pointe par rapport au substrat (le rapprochement maximal est de 6 Å par rapport à la position d'origine), pour des polarisations positives (à gauche) ou négatives (à droite). Les hauteurs apparentes de barrière ϕ se déduisent de la pente de ces courbes (voir figure). Deux pointes différentes (A et B) ont été utilisées. L'une (A) permet d'obtenir les rugosités de surface habituelles lorsqu'elle est utilisée en mode imagerie, alors qu'avec l'autre (B) les rugosités mesurées sont fortement amoindries. Par ailleurs il est possible de passer brusquement au cours d'une même manipulation d'un type de résultats à l'autre.

L'observation de cette figure permet de tirer trois conclusions :

- La hauteur apparente de la barrière est, aux distances usuelles de microscopie tunnel ($|\Delta z| < 2,5 \text{ \AA}$), de l'ordre de 2 à 2,5 eV, ce qui est inférieur au travail de sortie du substrat et de la pointe ($\approx 4,5 \text{ eV}$).
- Elle augmente¹⁵ ($\phi > 6 \text{ eV}$) quand la pointe devient très proche du substrat ($|\Delta z| > 2,5 \text{ \AA}$).
- Elle peut fortement diminuer suivant l'état de la pointe.

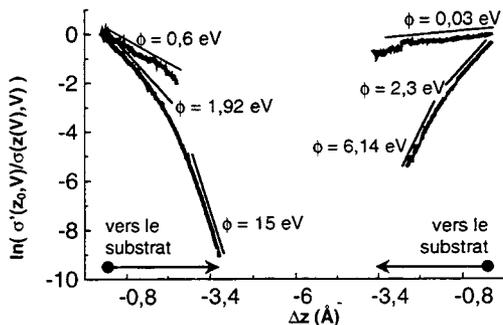


Figure 1 : Variations¹⁴ de $\ln(\sigma'(z_0, V)/\sigma(z(V), V))$ en fonction de l'amplitude de déplacement de la pointe vers le substrat, pour deux pointes : A (lignes inférieures) et B (lignes supérieures). Les flèches indiquent le sens de déplacement de la pointe vers le substrat. A gauche la polarisation pointe-substrat est positive, à droite elle est négative.

Mesures obtenues par la troisième méthode (variation de V).

La troisième méthode de mesure utilisée (augmentation de la polarisation V jusqu'à apparition d'oscillations de l'écart z) fournit par contre des résultats en contradiction avec les mesures précédentes¹⁶, puisque la valeur de la hauteur apparente de barrière obtenue est toujours voisine de 4 eV.

Nous allons tenter d'expliquer ces quatre observations. Pour cela, nous étudierons tout d'abord l'influence de deux éléments qui nous semblent jouer un rôle prépondérant dans la valeur de la hauteur apparente de la barrière : la forme précise de la barrière de potentiel approchée par le potentiel image d'un part, et la forme de la densité d'états locale à l'extrémité de la pointe d'autre part. Des conclusions que nous en tirerons nous proposerons ensuite une interprétation des résultats expérimentaux.

3- Influence du potentiel image.

La hauteur apparente de la barrière de potentiel étant directement liée à la forme de cette barrière, il nous semble tout d'abord nécessaire d'en améliorer la description (elle était jusqu'ici approchée par une fonction carrée). La forme de cette barrière est bien approchée^{17,18} si l'on ajoute au travail d'extraction des matériaux un terme d'interaction entre l'électron transitant dans la barrière et les électrons des deux matériaux. Ce terme est baptisé potentiel image. Nous commencerons donc par quelques rappels à son sujet. Nous en déduirons ensuite, par l'intermédiaire du coefficient de transmission, l'évolution de la hauteur apparente dans le cas d'une barrière à une dimension (en ignorant l'influence des densités d'états locales de la pointe et du substrat). Puis nous étudierons l'effet de la prise en compte de la forme tridimensionnelle de la pointe et de la nature semi-conductrice du substrat. Nous tirerons finalement quelques conclusions qui nous seront utiles lors de l'interprétation des résultats expérimentaux.

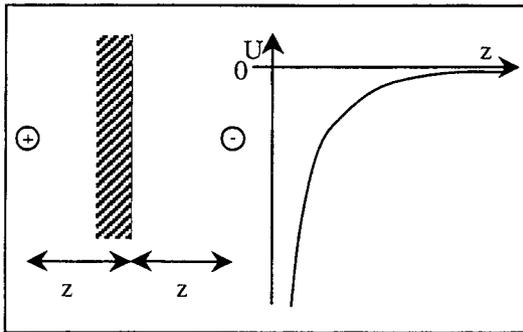


Figure 2 : Charge image (+) créée par un électron (-) placé devant la surface d'un métal (à gauche) et énergie potentielle qui en résulte sur celui-ci (à droite).

Rappels sur le potentiel image.

Potentiel image.

Plaçons nous dans le cas statique où les effets du mouvement de l'électron sont négligeables. L'origine du potentiel image peut alors être comprise par des arguments électrostatiques simples. Lorsqu'un électron est placé à proximité d'une surface métallique, il induit sur celle-ci, afin d'annuler le champ dans le métal, une répartition de charges dont l'effet est identique à celui d'une charge image opposée placée symétriquement par rapport à la surface (figure 2). En particulier, une force

$$f = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{4z} \tag{6}$$

s'applique sur cet électron ce qui se traduit par l'existence d'une énergie potentielle :

$$U(z) = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{4z} = -\frac{e V(2z)}{2} \tag{7}$$

($V(z)$ étant le potentiel électrostatique créé par la charge image). L'énergie $\phi_M + U(z)$ est

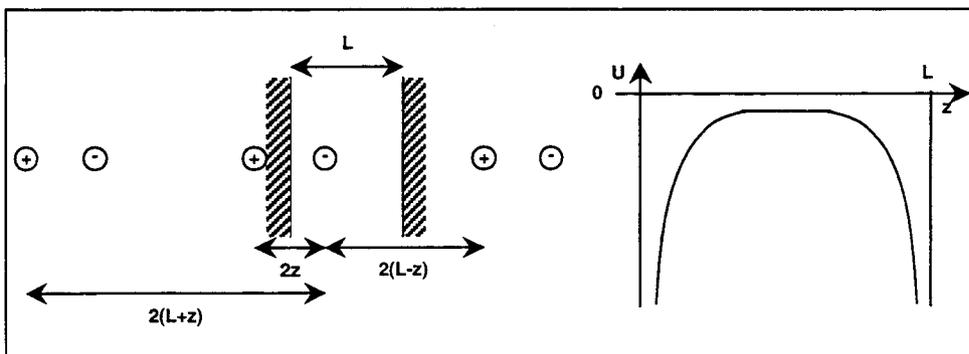


Figure 3 : Charges images créées par un électron placé entre deux surfaces métalliques parallèles (à gauche) et énergie potentielle qui en résulte sur celui-ci (à droite).

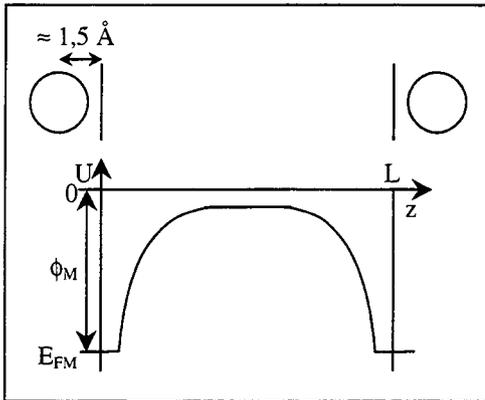


Figure 4 : Forme approchée du potentiel réel, par rapport à la position des atomes de surface. ϕ_M est le travail de sortie du métal et E_{FM} son niveau de Fermi.

alors l'énergie qu'il faut fournir à un électron de la surface pour l'extraire du métal et le placer à la distance z (ϕ_M est le travail de sortie du métal). Si l'électron est maintenant placé entre deux plaques métalliques disposées parallèlement, il donnera naissance à de multiples charges images (figure 3), et son énergie potentielle deviendra

$$U(z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{e^2}{4z} - \frac{e^2}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{nL}{n^2L^2 - z^2} - \frac{1}{nL} \right) \right]. \quad (8)$$

Ce potentiel image tend vers $-\infty$ à l'approche des surfaces, ce qui ne peut physiquement se produire. En réalité, une résolution quantique du problème^{19,20} montre que l'équation (8) est une bonne approximation du potentiel réel si la surface utilisée est une surface effective placée approximativement à 1,5 Å des noyaux des atomes de surface, et si le potentiel est tronqué près des surfaces comme sur la figure 4 (il ne peut tendre en effet vers $-\infty$).

Coefficient de transmission.

Le courant s'établissant entre l'une et l'autre surface est directement proportionnel au coefficient de transmission. Dans le cas d'une barrière de potentiel carrée à une dimension (figure 5), trois fonctions d'onde entrent en jeu : l'onde incidente $\exp(iqz)$,

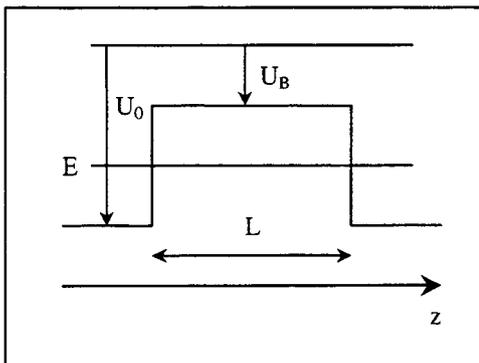


Figure 5 : Caractéristiques de la barrière carrée à une dimension.

l'onde réfléchie $A \exp(-i q z)$ et l'onde transmise $B \exp(i q z)$, où

$$q = \frac{\sqrt{2m(E-U_0)}}{\hbar} \tag{9}$$

Le coefficient de transmission est alors défini comme $T = |B|^2/(I+|A|^2)$ et son expression est dans le cas où $E < U_B$ (barrière classiquement interdite)²¹ :

$$T = \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{k}{q} + \frac{q}{k} \right)^2 \text{sh}^2(k L) \right]^{-1} \underset{L \text{ grand}}{\approx} 2 \left(\frac{k}{q} + \frac{q}{k} \right)^{-2} e^{-2kL}, \tag{10}$$

avec

$$k = \frac{\sqrt{2m(U_B - E)}}{\hbar} \tag{11}$$

(on retrouve le coefficient de décroissance exponentiel de l'approximation W. K. B. (voir deuxième chapitre)). Dans le cas d'une barrière non carrée, le coefficient de transmission peut être calculé numériquement en décomposant la barrière en une série de barrières carrées de largeur très petite. La méthode est donnée en annexe III-.

Hauteur apparente de la barrière en fonction de la distance.

Barrière métal-métal à une dimension.

Expérimentalement^{22,23} la hauteur apparente de la barrière tunnel change peu quand la séparation pointe-substrat z varie dans l'intervalle autorisé par le microscope à effet tunnel (c'est-à-dire $z \leq 10 \text{ \AA}$; au-delà le courant est trop faible), à l'exception des très faibles séparations. Or, à cause du potentiel image, la hauteur réelle maximale de la barrière (calculée à partir de la formule (8)) varie fortement avec la largeur de la barrière (elle diminue – voir figure 6, lignes en tirets suivant la polarisation appliquée). Pour l'expliquer,

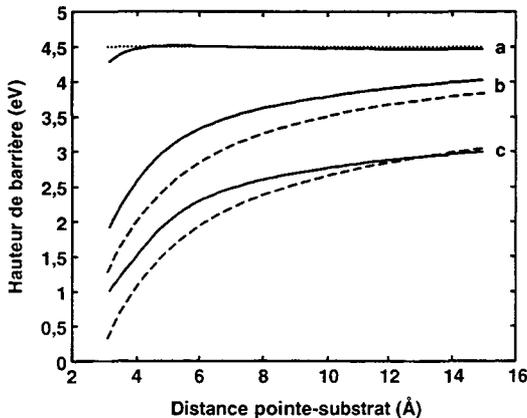


Figure 6 : Hauteur apparente de barrière (traits pleins) – a : selon l'approximation de Chen ; b : entre deux plaques métalliques non polarisées ; c : *idem* avec une polarisation de $\pm 2 \text{ V}$. Traits en tirets : hauteur maximale de la barrière réelle.

C. J. Chen²⁴ a calculé la hauteur apparente de la barrière (équation (2)) à partir du coefficient de transmission (équation (10)), mais en n'utilisant pas la forme réelle de la barrière de potentiel (figure 4) : il l'a approchée par une barrière carrée dont la hauteur est la hauteur maximale de la barrière réelle. Le résultat est montré sur la figure 6 (courbe pleine *a*). La hauteur apparente est effectivement constante sauf à distance très réduite, mais sa valeur est le travail de sortie du métal (4,5 eV). Ceci est contradiction avec la hauteur apparente mesurée (2 à 2,5 eV ; voir figure 1)

Cependant nous avons refait le calcul en prenant en compte la forme réelle de la barrière de potentiel (en utilisant la méthode de calcul du coefficient de transmission donnée en annexe III-), et en ne faisant donc plus cette approximation de la barrière carrée. Le résultat est présenté sur la figure 6 en ligne pleine, courbes *b* et *c* suivant la polarisation appliquée. Nous remarquons que la hauteur apparente varie peu aux distances usuelles (6 – 10 Å) de microscopie, mais qu'elle est nettement inférieure au travail de sortie du métal (une part est due au potentiel image lui-même (courbe *b*), l'autre part à la polarisation appliquée (différence entre les courbes *b* et *c*)). La hauteur apparente de la barrière est alors comprise entre 2,5 et 3 eV, ce qui est plus conforme à l'expérience (2 à 2,5 eV ; voir figure 1). Par contre, la hauteur apparente chute fortement lorsque la distance pointe-substrat devient très réduite, ce qui est contraire à ce qui est observé en général (elle augmente : voir figure 1). Nous expliquerons ce phénomène lorsque nous étudierons l'influence de la densité d'états sur la pointe. Mais achevons tout d'abord notre étude de l'influence du potentiel image, en estimant l'effet d'une description plus réaliste de la géométrie et de la nature de notre système pointe-substrat.

Barrière semi-conducteur-métal à trois dimensions.

Nous avons modélisé jusqu'ici notre système par une jonction métal-vide-métal à une dimension. Quelle peut être l'effet de la prise en compte de la forme à trois dimensions de la pointe et de la nature semi-conductrice du substrat ? Pour le calculer nous avons adapté notre méthode de calcul du potentiel macroscopique présentée au troisième chapitre. Celle-ci consiste à placer des charges virtuelles dans la pointe et le substrat et à ajuster leur position et leur amplitude pour que les conditions aux limites imposées sur les surfaces des solides soient remplies. Pour calculer le potentiel image en un point donné nous y disposons en supplément une charge d'amplitude $-e$ (voir figure 7 – pour des raisons de symétrie nous nous limiterons au calcul du potentiel image dans l'axe du système). Une fois les charges virtuelles ajustées nous retirons cette charge $-e$ et calculons le potentiel

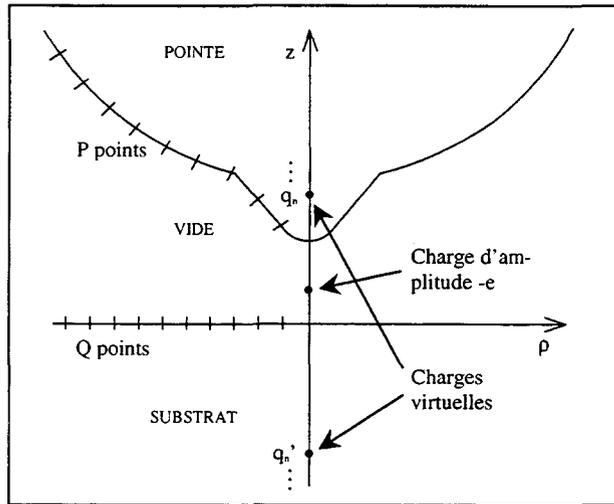


Figure 7 : Position des charges virtuelles, et de la charge d'amplitude $-e$ placée là où l'on désire calculer le potentiel image.

électrostatique V créé en ce point par toutes les charges virtuelles. L'énergie potentielle U est alors donnée par la relation²⁵

$$U(\rho, z) = -e \frac{V(\rho, z)}{2} \tag{12}$$

La figure 8 montre la forme du potentiel image dans l'axe de la pointe ainsi obtenue, pour une distance pointe-substrat de 8 \AA (à partir des surfaces), et pour la même forme de pointe qu'au troisième chapitre. Nous rappelons tout d'abord en tirets les résultats du cas unidimensionnel métal-vide-métal, lorsque la polarisation appliquée est V_{pol} (a), où $V_{pol} - V_s$ ((c) - V_s est défini plus bas). Nous calculons ensuite la forme de la barrière dans le cas tridimensionnel mais avec un substrat métallique (f). Nous constatons que la barrière est en réalité assez bien approchée par le cas unidimensionnel (a). Quand nous effectuons le même calcul avec cette fois un substrat semi-conducteur (g), nous remarquons que la

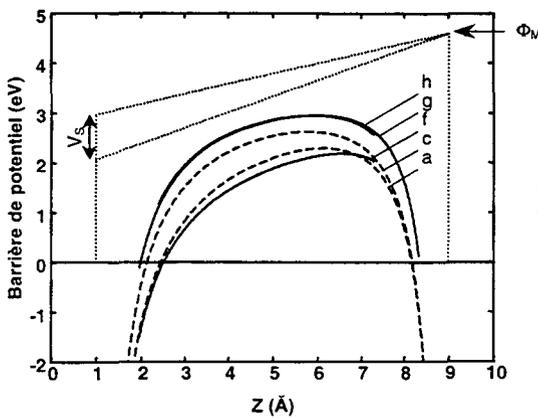


Figure 8 : Forme de la barrière de potentiel. Traits en tirets : dans le cas unidimensionnel métal-métal, avec une polarisation $V_{pol} = -2 \text{ V}$ (a) et $V_{pol} - V_s$ (c). Traits pleins : dans le cas tridimensionnel métal-métal avec une polarisation $V_{pol} = -2 \text{ V}$ (f) et $V_{pol} - V_s$ (h), et métal-semi-conducteur (g).

hauteur de la barrière augmente. Si nous comparons ce résultat avec le cas précédent (interface métal-vide-métal à trois dimensions), mais où la polarisation appliquée n'est plus V_{pol} mais $V_{pol}-V_s$ ($(h) - V_s$ est le potentiel de surface du semi-conducteur, non nul à cause de la formation de la zone de charge d'espace), nous observons que les deux courbes se recouvrent. Enfin, si nous comparons ces deux courbes ((g) et (h)) au même cas que (h) mais unidimensionnel ((c)), nous nous apercevons que la forme de barrière obtenue est proche mais que sa hauteur est légèrement sous-évaluée.

Ces courbes nous inspirent donc deux conclusions :

- L'effet de la nature semi-conductrice du substrat est très bien pris en compte si l'interface métal-vide-semi-conducteur est remplacée par une interface métal-vide-métal, à condition que la polarisation V_{pol} appliquée soit remplacée par une polarisation $V_{pol}-V_s$, où V_s est le potentiel de surface du substrat.
- L'effet de la géométrie particulière de la pointe est d'augmenter légèrement la hauteur de la barrière de potentiel (si l'on calcule la différence de hauteur de barrière apparente en utilisant l'approximation W.K.B. – c'est-à-dire si l'on calcule la différence de hauteur moyenne des barrières – celle-ci se limite à environ 0,15 eV pour une distance pointe-substrat de 8 Å).

Nous pouvons donc nous rassurer sur le réalisme de notre approximation de la forme du potentiel image entre la pointe tridimensionnelle et le substrat semi-conducteur par une interface métal-vide-métal unidimensionnelle (à condition de modifier la polarisation).

Conclusion sur l'influence du potentiel image.

Finalement, les deux principales conclusions que nous retiendrons sur l'influence du potentiel image sont les suivantes :

- La hauteur apparente de la barrière, dans les conditions usuelles d'utilisation du microscope (lorsque la pointe n'est pas trop proche du substrat), est inférieure au travail de sortie de la pointe et du métal, et approximativement constante.
- Elle diminue par contre lorsque la pointe se rapproche très près du substrat, ce qui est contraire aux mesures.

Nous les utiliserons lors de notre interprétation des résultats expérimentaux.

4- Influence de la densité d'états sur la pointe.

L'étude de l'influence du potentiel image sur la hauteur apparente de la barrière a soulevé le problème de son comportement pour de faibles distances pointe-substrat (une diminution est prévue alors qu'une augmentation est observée). La description plus réaliste fournie par notre méthode de calcul du courant (chapitres précédents) semble donc nécessaire. Par ailleurs nous souhaitons également expliquer les variations de la hauteur apparente mesurée en fonction de l'état de la pointe. Comme ces variations peuvent se produire brusquement au cours d'une même expérience²⁶, nous avons supposé que les différences obtenues étaient dues à l'adsorption d'un atome étranger sur le sommet de la pointe.

Application de notre méthode de calcul du courant.

Nous avons donc repris notre méthode de calcul du courant (deuxième et troisième chapitres) en substituant à l'atome de tungstène de l'extrémité de la pointe un atome de Ga ou As (figure 9). Ceci se traduit par un nouveau calcul de la fonction de Green de la pointe. La distance entre l'atome adsorbé et ses premiers voisins est donnée par la somme de leurs rayons covalents. La neutralité locale de la pointe est assurée comme précédemment en supposant que la charge sur les atomes de surface de la pointe ne varie pas par rapport à la charge des atomes de volume, et en ajustant des termes diagonaux ajoutés à leur hamiltonien de liaisons fortes pour que cette condition soit remplie (voir troisième chapitre).

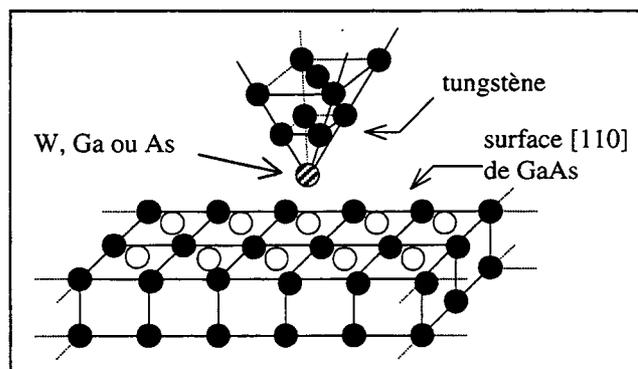


Figure 9 : Système étudié : un atome étranger (Ga ou As) est substitué à l'atome du sommet de la pointe.

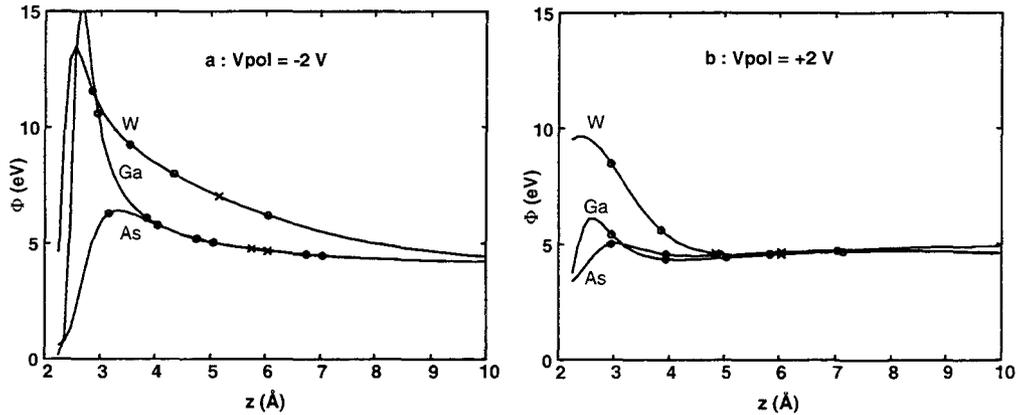


Figure 10 : Hauteur apparente de la barrière en fonction de la distance pointe-substrat, pour différents atomes au bout de la pointe. *a* : $V_{pol} = -2V$, *b* : $V_{pol} = +2V$. Les croix indiquent un courant de 0,1 nA, les points une variation de ce courant d'une décade.

N. B. : Le potentiel image n'est pas inclus dans ces calculs, mais s'applique de la même manière sur chaque cas (W, Ga ou As) en abaissant les courbes quasiment de la même quantité.

La hauteur apparente Φ de la barrière est alors obtenue à partir du courant I en appliquant sa définition (2). La figure 10 présente le résultat de notre simulation pour deux polarisations (+2 V et -2 V) et trois types d'atomes au bout de la pointe (W, Ga, As). La distance z exprime toujours l'écart entre le noyau de l'atome de l'extrémité de la pointe et le plan des noyaux des atomes de surface du substrat (en leur position non relaxée). Comme nous pouvons le constater, la hauteur apparente varie fortement avec le type d'atome au bout de la pointe. Ceci s'explique en considérant la forme approchée du courant (équation (1)) : lorsque la densité d'états locale présente un pic à une certaine énergie E_{pic} , l'intégrant à cette énergie devient plus grand et le terme correspondant $\sqrt{\Phi_M + E}$ a plus de poids dans le calcul de la hauteur de barrière ϕ . Donc la valeur de ϕ s'approche de $\phi_M + (E_{pic} - E_{FS})$ (E_{FS} est le niveau de Fermi du substrat). Or précisément la forme de la densité d'états locale sur l'atome extrême de la pointe varie beaucoup avec sa nature (figure 11) : dans le cas du tungstène un pic apparaît au voisinage du niveau de Fermi, alors que les pics sont loin du niveau de Fermi dans les cas du Ga ou de l'As. Cela explique pourquoi la hauteur apparente de la barrière varie avec la nature de l'atome du sommet de la pointe.

Cette variation diminue lorsque la barrière s'élargit, parce que la décroissance de l'exponentielle avec l'énergie devient trop rapide par rapport aux variations de $n_s(E)$ et $n_p(E)$, et c'est donc l'exposant $\sqrt{\Phi_M + E}$ le plus grand qui prédomine. Nous pouvons

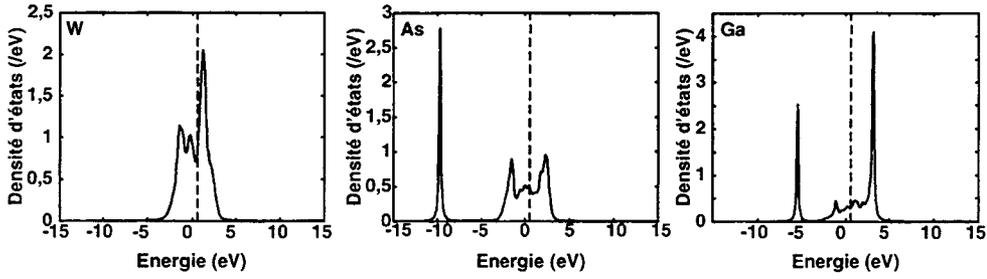


Figure 11 : Densité d'états locale sur l'atome extrême de la pointe, pour les trois espèces possibles : W, As ou Ga. Lignes en tirets : position du niveau de Fermi. L'échelle des ordonnées est différente sur chaque figure.

aisément nous convaincre de ces arguments en étudiant le cas très simple où $n_s(E) = n_p(E) = 1$ quel que soit E . En utilisant les équations (1) et (2) on obtient la courbe pleine de la figure 12, où l'on voit que ϕ augmente lorsque z diminue. En remplaçant $n_p(E)$ par une gaussienne centrée par exemple en $E_{FS} + 1 \text{ eV}$, on remarque (tirets sur la figure 12) que lorsque z diminue ϕ tend à augmenter de 1 eV.

Précisons qu'il est cependant difficile de tirer directement des conclusions sur la hauteur apparente de la barrière de potentiel à partir des courbes de densité d'états de la pointe (figure 11) : le courant résulte en effet d'une convolution de celle-ci avec la densité d'états du substrat, et l'interaction pointe-substrat entre en jeu aux faibles distances. Nous soulignons simplement l'importance de cette densité d'états, et présentons par quel mécanisme elle agit sur la hauteur apparente de la barrière.

Un deuxième effet vient renforcer fortement l'influence, sur la hauteur apparente de la barrière, de la variation des densités d'états en fonction de l'atome adsorbé sur la pointe : il s'agit de la modification des termes de couplage eux-mêmes, qui sont de la forme

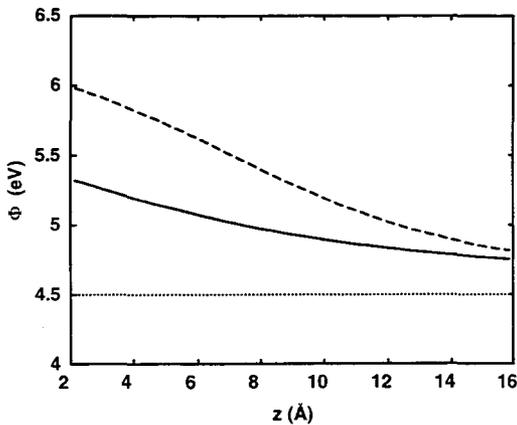


Figure 12 : Hauteur apparente de barrière calculée à partir de la formule 1, avec $\Phi_M = 4,5 \text{ eV}$ (en pointillés), $E_{FS} = 0 \text{ eV}$, $E_{FP} = 2 \text{ eV}$, $n_s(E) = 1 / \text{eV}$, et $n_p(E) = 1 / \text{eV}$, (ligne pleine) ou $n_p(E) = 0,05 + 0,95 * \exp(-(E - 1)^2 / 0,1 * \sqrt{2})$ (tirets).

$((k r)^{-1} + \alpha (k r)^{-2} + \beta (k r)^{-3} + \dots) \exp(-k r)$ (voir deuxième chapitre). Si à distance moyenne ces termes varient en $\exp(-k r)/(k r)$ (ce qui en soi provoque une augmentation de la hauteur apparente puisque leur dérivée est supérieure à celle de $\exp(-k r)$), les ordres supérieurs du polynôme prennent de l'importance lorsque r diminue. Or ils diffèrent selon que le couplage se fait entre une orbitale s ou p et une fonction d (cas de la pointe entièrement en tungstène), ou entre une orbitale s ou p et une autre orbitale s ou p (cas d'un atome de Ga ou As adsorbé sur la pointe). On peut vérifier par un calcul du même type que celui présenté sur la figure 12 que cela provoque, jusqu'à des distances de 5 à 6 Å, une variation de la hauteur apparente de l'ordre de 1,5 eV. Cela explique pourquoi celle-ci est généralement supérieure lorsque la pointe est entièrement en tungstène. Notons enfin que la diminution de la hauteur de barrière lorsque la pointe est presque au contact est due au terme A apparaissant dans la formule du courant, comme on peut le vérifier en retirant celui-ci (il traduit l'interaction de diffusion entre pointe et substrat).

Effet du dipôle électrostatique.

Ces effets sont accentués par la formation d'un dipôle électrique sur le sommet de la pointe, apparaissant lorsqu'on impose la neutralité locale de la pointe comme rappelé plus haut. Notons que son effet sur la répartition des charges dans la pointe a déjà été pris en compte à travers la modification de la fonction de Green. Il s'agit ici d'estimer son effet sur la hauteur de la barrière tunnel, et donc sur les termes de couplage pointe-substrat. Pour estimer cette variation du potentiel, nous l'avons calculé²⁷ dans l'approximation de la densité locale (voir cinquième chapitre) pour deux types de pointe (extrémité en W ou en Ga). La figure 13 représente la différence entre le potentiel calculé avec le premier type de

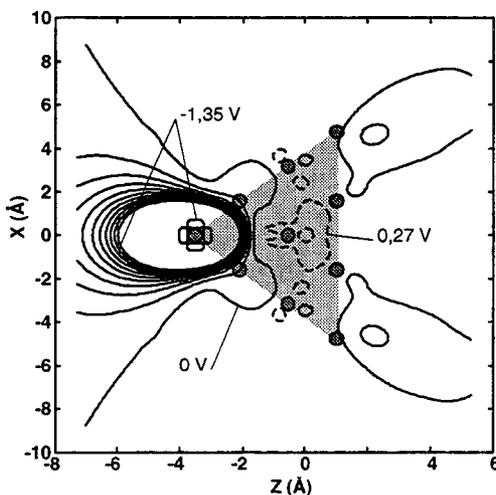


Figure 13 : Différence de potentiel électrostatique entre une pointe dont l'extrémité est en W et une pointe dont l'extrémité est en Ga. Le potentiel est calculé dans l'approximation de la densité locale. La pointe pyramidale est vue de profil. Les lignes de niveau sont séparées de 0,135 V ; celles correspondant à des polarisations négatives sont en lignes pleines, les autres sont en tirets.

pointe et celui calculé avec le second. Comme nous pouvons l'observer, celle-ci est très forte à l'extrémité de la pointe et s'étend loin selon la direction de son axe. Nous avons estimé l'influence possible de cette différence de potentiel* à une différence de hauteur apparente de barrière de 0,5 à 1 eV. Et ces valeurs pourraient augmenter si plusieurs atomes étrangers au lieu d'un seul s'adsorbaient sur la pointe.

Conclusion sur l'influence de la densité d'états à l'extrémité de la pointe.

Avant d'aborder l'interprétation des résultats expérimentaux que nous avons relevés au début de cette partie consacrée à la hauteur apparente de la barrière de potentiel, résumons les deux principales conclusions que nous avons obtenues grâce à l'application de notre méthode de calcul :

- Dans le cas d'une pointe en tungstène sans impureté la hauteur apparente de la barrière augmente fortement lorsque la pointe se rapproche du substrat, cet effet allant en concurrence avec la diminution du potentiel dû au potentiel image (section précédente).
- La hauteur apparente de barrière peut notablement diminuer lorsqu'un atome vient s'adsorber sur la pointe, à cause de la modification de la densité d'états locale sur la pointe et des termes de couplage pointe-substrat. La formation d'un dipôle électrostatique à l'extrémité de la pointe peut également venir accroître ces variations.

5- Interprétations des résultats expérimentaux.

Nous avons maintenant les éléments nécessaires pour interpréter les résultats expérimentaux que nous avons observés au début de cette partie du chapitre (voir page 111). Nous allons donc les rappeler successivement et proposer notre explication²⁸.

- *La hauteur apparente de la barrière est, aux distances usuelles de microscopie tunnel ($|\Delta z| < 2,5 \text{ \AA}$), de l'ordre de 2 à 2,5 eV, ce qui est inférieur au travail de sortie du substrat et de la pointe ($\approx 4,5 \text{ eV}$). Nous avons montré à ce sujet que l'effet du potentiel image et de la polarisation pointe-substrat est de diminuer la hauteur apparente de barrière, jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 2,5 eV (voir page 118).*

* Ce terme est estimé en calculant le coefficient de transmission (méthode donnée en annexe III-) à partir de l'équation du potentiel image unidimensionnel (équation (8)) auquel est ajouté le potentiel (de forme voisine de la différence présentée sur la figure 13) créé par un dipôle placé d'un côté de la barrière de potentiel.

- *La hauteur apparente de barrière augmente ($\phi > 6$ eV) quand la pointe devient très proche du substrat ($|\Delta z| > 2,5$ Å). L'étude du potentiel image prévoit une diminution de la hauteur apparente (voir page 118) mais celle-ci vient en concurrence d'une forte augmentation montrée par l'utilisation de notre méthode de calcul du courant (voir page 123). Cet effet pourrait être accru par l'influence évoquée par certains auteurs^{29,30,31} d'une déformation des électrodes due aux forces qui s'exercent entre elles.*
- *La hauteur apparente de barrière peut fortement diminuer suivant l'état de la pointe. Nous avons montré que l'adsorption d'un atome étranger sur l'extrémité de la pointe pouvait beaucoup modifier la hauteur apparente de barrière à cause du changement de forme de sa densité d'états locale et de la modification des termes de couplage, et que ceci pouvait être accru par la formation d'un dipôle au bout de la pointe (voir page 123).*
- *La méthode de mesure fondée sur l'augmentation de la polarisation V jusqu'à apparition d'oscillations de l'écart pointe-substrat z fournit des résultats en contradiction avec les mesures précédentes, puisque la valeur de la hauteur apparente de barrière obtenue est toujours voisine de 4 eV. En réalité l'augmentation du potentiel s'accompagne d'un éloignement important de la pointe³², pour lequel les effets de variation de la hauteur de barrière avec l'état de la pointe s'annulent (la figure 10 montre bien qu'au-delà de 7 – 8 Å la hauteur apparente de la barrière est proche de 4 eV quelles que soient la pointe et la polarisation). La valeur mesurée est donc bien celle qui triangularise la barrière à « grande distance ».*

Notons enfin que ces résultats demeurent malgré tout assez qualitatifs, car la description de la barrière de potentiel par le potentiel image devient problématique lorsque celle-ci est très étroite, et parce que d'autres effets tels que les effets dynamiques^{33,34} ne sont pas pris en compte (si l'électron transite très rapidement d'une électrode à l'autre, les électrons de celles-ci n'ont pas le temps de se déplacer et l'influence du potentiel image est surestimée de 20 à 30 %³⁵). Ils donnent cependant une bonne idée des mécanismes qui entrent en jeu.

II- COURANT TUNNEL ET DEFAUTS PONCTUELS DE SURFACE

La deuxième application de notre méthode de calcul du courant tunnel concerne l'observation de défauts ponctuels en surface d'un substrat. Cette étude a été motivée par le constat que les niveaux d'énergie associés à certains défauts ponctuels apparaissent dans les courbes de spectroscopie³⁶, et que ceux d'autres défauts n'y apparaissent pas³⁷. Nous avons donc souhaité en comprendre la raison. En rappelant les différentes mesures expérimentales réalisées à leur sujet et les simulations théoriques qui en ont été faites, nous remarquerons que la possibilité d'une conduction par des niveaux localisés et son influence sur les mesures n'ont à notre connaissance jamais été étudiées (section 1-). C'est précisément ce que nous ferons dans la section 2- : nous montrerons comment cette conduction peut être atténuée ou non suivant la valeur des probabilités de capture et d'émission du défaut, puis nous réfléchirons aux conséquences que cela peut avoir sur les courbes de spectroscopie quand le défaut possède un ou deux niveaux de transition dans la bande interdite. Nous illustrerons alors ces remarques dans la section 3- par l'exemple de la lacune d'arsenic en surface (110) de GaAs, pour laquelle nous effectuerons des simulations d'imagerie et de spectroscopie. Enfin, dans la section 4-, nous nous interrogerons sur la manière de mesurer expérimentalement les probabilités d'émission et de capture d'un défaut de surface.

1- Résultats expérimentaux.

L'une des possibilités offertes par le microscope à effet tunnel est l'observation directe de défauts ponctuels à la surface d'un substrat. L'objectif de cette mesure est de parvenir à extraire des informations sur ces défauts utiles à leur caractérisation. Leur nature dépend en effet des processus de fabrication qui ont été appliqués au substrat, ils permettent de déterminer sa composition en impuretés (même en volume du substrat, après clivage – par exemple clivage de super-réseaux), etc. Une bonne compréhension des mesures réalisées s'impose donc.

Divers types de défauts ponctuels ont déjà été observés : des dopants de substitution en surface de InSb (110)³⁸, de GaAs (110)^{39,40} (en particulier Si_{Ga} ⁴¹, Si_{As} ⁴² et Zn_{Ga} ⁴³), des lacunes en surface de InP (110) et GaP (110)^{44,45}, de GaAs (110)^{46,47}, des antisites⁴⁸, etc. La dynamique des défauts et leurs interactions ont également été observées^{49,50,51}, et étudiées^{52,53}.

Cependant, à notre connaissance, un seul type de défaut (l'un des plus simples) a fait l'objet de calculs théoriques : la lacune de As en surface (110) de GaAs^{54,55}. Ces calculs visaient, au moyen de la méthode de la densité locale, à déterminer les différents états de charge possibles en fonction de la position du niveau de Fermi, et la position de relaxation correspondante des atomes voisins. Chaque travail montrait en outre une image des lignes d'iso-densité d'états locale de la surface comme une représentation, à travers la formule simplifiée de Tersoff et Hamann⁵⁶, d'images de la surface en microscopie tunnel. L'accord de ces modèles avec l'expérience a fait l'objet de commentaires^{57,58}, mais semble finalement satisfaisant. Dans aucune de ces études l'éventualité d'une conduction à travers un niveau du défaut n'a été évoquée : implicitement, elle était supposée impossible. En outre aucun pic correspondant à la présence du défaut n'apparaît dans la courbe de spectroscopie mesurée expérimentalement au-dessus de celui-ci⁵⁹. Pourtant dans le cas de l'antisite As_{Ga} sur GaAs des pics apparaissent clairement⁶⁰.

Nous nous proposons donc ici de préciser les différents mécanismes possibles d'établissement ou non du courant tunnel à travers un défaut ponctuel lors de l'utilisation du microscope à effet tunnel. Nous les illustrerons, à travers notre modèle plus réaliste de calcul du courant, par l'exemple de la lacune de As en surface (110) de GaAs. Nous présenterons ainsi les différents types d'imagerie et de spectroscopie que nous pouvons nous attendre à trouver.

2- Théorie des défauts ponctuels et courant tunnel.

Niveaux d'énergie associés aux défauts ponctuels et niveaux de transition.

La présence d'un défaut ponctuel dans un substrat crée une perturbation localisée, pouvant donner naissance à des états localisés autour du défaut. La position du niveau de Fermi par rapport aux niveaux d'ionisation détermine l'état de charge du système. Le

niveau d'ionisation $E_{n/n+1}$ est l'énergie qu'il faut apporter au système pour lui ajouter un électron. Elle est définie par la relation

$$E_{n/n+1} = E_{n+1} - E_n \quad (13)$$

où E_n et E_{n+1} sont les énergies totales du système lorsqu'il contient respectivement n et $n+1$ électrons.

Lorsque l'approximation de Hartree (ou Hartree-Fock) est utilisée, les solutions ε_i du système d'équations mono-électroniques obtenues peuvent être interprétées comme les énergies qu'il faut fournir au système pour lui ajouter un électron dans l'état i . Cette interprétation est vraie si l'on néglige la relaxation électronique du système qui a lieu lors du passage de l'état initial à l'état final, et qui modifie l'interaction coulombienne moyenne entre électrons. Cette approximation peut être utilisée lorsque l'état i est délocalisé car la relaxation, répartie dans tout le système, est alors très faible. Elle n'est par contre plus valide lorsque l'état i est localisé, associé à un défaut.

Il est alors nécessaire de revenir à la définition de l'énergie d'ionisation (équation (13)). Malheureusement les énergies totales impliquées sont souvent difficiles à calculer, si bien qu'on a recours au concept de l'état de transition de Slater⁶¹. Selon cette approximation, valable au second ordre en perturbation (par rapport à l'écart au nombre d'occupation moyen),

$$E_{n/n+1} = \varepsilon_i(n+1/2), \quad (14)$$

où $\varepsilon_i(n+1/2)$ est l'énergie mono-électronique de l'état i calculée, selon l'approximation de Hartree, pour une occupation de $n+1/2$. L'occupation de l'état i sera donc conditionnée par la position du niveau de Fermi par rapport à ce niveau $E_{n/n+1}$, nommé niveau de transition.

Émission et recombinaison de porteurs par les défauts.

Un niveau associé à un défaut, situé dans la bande interdite d'un semi-conducteur, échange des porteurs avec les bandes de conduction et de valence par émission et capture d'électrons et de trous⁶². A chaque échange de porteur le défaut passera alternativement de l'état de charge n à l'état $n+1$, et de l'état $n+1$ à l'état n . Soit $E_t = E_{n/n+1}$ le niveau de transition du défaut de l'état n à l'état $n+1$ et $c_n n$, $c_p p$, e_n , e_p les probabilités par unité de temps d'émission (e) et de capture (c) d'électrons (indice n) et de trous (indice p) (voir figure 14 – n et p sont les concentrations d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence).

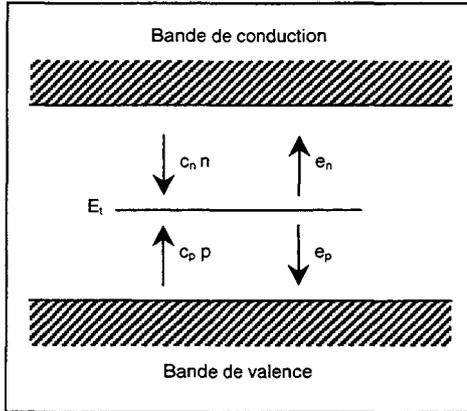


Figure 14 : Émissions et recombinaisons de porteurs par un défaut de niveau de transition E_i situé dans la bande interdite.

Ces probabilités sont définies en comptant le nombre d'électrons et de trous transférés par unité de temps sur un grand nombre de défauts, en considérant les défauts initialement dans l'état de charge $n+1$ pour e_n et $c_p p$, et dans l'état de charge n pour e_p et $c_n n$. La probabilité e_n est ainsi, par exemple, le nombre de défauts initialement dans l'état $n+1$ ayant émis un électron vers la bande de conduction durant un temps donné, sur le nombre total de défauts initialement dans l'état $n+1$, et divisé par la durée de l'observation. Selon le principe d'ergodicité, ces probabilités restent identiques si elles sont effectuées sur un seul défaut observé pendant un temps suffisamment long. La probabilité e_n est alors, par exemple, le nombre total d'émissions d'électron vers la bande de conduction lorsque l'état de charge est $n+1$, sur le temps total passé par le système dans l'état $n+1$.

Enfin, l'égalité des probabilités d'émission et de capture à l'équilibre thermique impose les relations suivantes entre e_n et c_n (et entre e_p et c_p) :

$$\begin{aligned} e_n &= c_n \gamma n_i e^{\frac{E_i - E_f}{kT}} \\ e_p &= \frac{c_p}{\gamma} n_i e^{\frac{E_f - E_i}{kT}} \end{aligned} \quad (15)$$

où n_i est la concentration intrinsèque de porteurs libres, E_f la position du niveau de Fermi intrinsèque et γ est le facteur de dégénérescence, égal au rapport des dégénérescences du niveau dans les états de charge n et $n+1$.

Courant tunnel à travers un défaut.

Étudions maintenant comment un courant peut s'établir entre une pointe et un substrat, en passant par un niveau localisé associé à un défaut. Soit un défaut dans un état

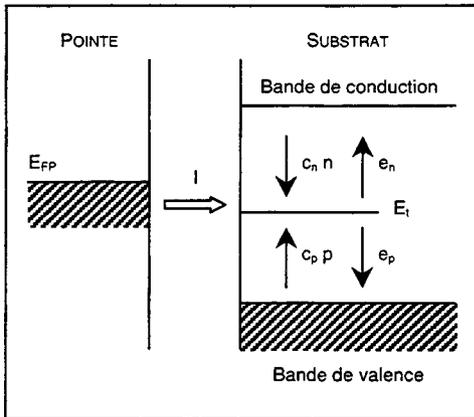


Figure 15 : Courant tunnel à travers un défaut de niveau de transition E_t , à partir d'une pointe de niveau de Fermi E_{FP} .

de charge donné (commandé par la position du niveau de Fermi du substrat). Supposons que le niveau de transition E_t de ce défaut vers l'état de charge supérieur (contenant un électron supplémentaire) se trouve dans la bande interdite du substrat, et que le niveau de Fermi E_{FP} de la pointe soit situé au-dessus de ce niveau de transition (voir figure 15). Il existe alors dans la pointe des états remplis d'énergie suffisante pour charger le défaut. Un courant I peut donc s'établir entre la pointe et le défaut. Le courant moyen mesuré peut alors se calculer à partir des probabilités définies plus haut même dans le cas d'un défaut unique chargé ou bien déchargé, car le comportement instantané doit être conforme aux lois statistiques s'appliquant aux moyennes. Soient W la probabilité de transfert d'un électron de la pointe vers la surface par unité de temps, et f la probabilité que le défaut soit plein. Le courant entre la pointe et le défaut est alors, lorsque le régime permanent est installé :

$$I = -e(1 - f)W \tag{16}$$

car la probabilité de remplissage du niveau de la pointe d'où viennent les électrons est égale à I . Pour que ce courant puisse s'établir il doit nécessairement être égal au courant d'échange d'électrons entre le défaut et les bandes de conduction et de valence du substrat :

$$I = -e[f(e_n + c_p p) - (1 - f)(c_n n + e_p)]. \tag{17}$$

On déduit de (16) et (17), en éliminant f , la valeur du courant :

$$I = -e \frac{W(e_n + c_p p)}{W + e_n + c_p p + e_p + c_n n}. \tag{18}$$

On observe que lorsque e_n ou $c_p p$ sont très grands, I tend vers $-eW$ alors que quand W est très grand, I tend vers $-e(e_n + c_p p)$. Ceci montre bien que c'est toujours le processus le plus lent qui limite le courant. D'autre part lorsque $c_n n$ ou e_p sont très grands, le courant tend vers zéro ce qui est naturel puisqu'ils traduisent des mouvements inverses d'électrons (au lieu d'avoir tendance à se vider dans les bandes, le niveau a tendance à se

remplir à partir des bandes comme il le fait à partir de la pointe ; le courant ne peut donc s'établir). Il s'agit donc de comparer l'importance relative des processus de remplissage du niveau de défaut à partir des bandes ($c_n n$ et e_p), de vidage du niveau dans les bandes (e_n et $c_p p$), et de transfert tunnel pointe-substrat (W). Lorsque le transfert tunnel n'existe pas, ce qui est le cas dans les études classiques de défaut sans utilisation du microscope à effet tunnel, un équilibre interne s'établit entre processus de remplissage et de vidage du niveau. Il est alors intéressant d'identifier le processus de remplissage dominant (émission de trous ou capture d'électrons) et le processus de vidage dominant (émission d'électrons ou capture de trous). On définit donc quatre types de défauts correspondant aux quatre cas possibles : le piège à électrons, le piège à trous, le centre de génération et le centre de recombinaison. Par contre, en ce qui nous concerne, l'équilibre qui s'établit fait aussi intervenir la probabilité de transfert tunnel. D'autre part seul le courant entre pointe et substrat nous intéresse, puisque c'est celui que nous mesurons. Or, nous l'avons vu (équation (18)), ce courant dépend des valeurs relatives des probabilités de transfert tunnel, de remplissage et de vidage du niveau de défaut (indépendamment de leur origine : capture ou émission de porteurs de charge). Les quatre catégories définies plus haut ne sont donc plus pertinentes pour l'étude du courant et il est préférable de considérer d'une part les défauts dont le remplissage est globalement dominant par rapport au vidage ($c_n n$ (ou e_p) $\gg e_n$ et $c_p p$), et d'autre part la catégorie inverse (e_n (ou $c_p p$) $\gg c_n n$ et e_p).

Lorsque la position des niveaux de Fermi de la pointe et du substrat est telle que les électrons transitent de la pointe vers le substrat, le courant s'établit avec le niveau de défaut sans être atténué si la probabilité de vidage est supérieure à la probabilité de remplissage (e_n (ou $c_p p$) $\gg c_n n$ et e_p), et si elle est supérieure à la probabilité de transfert tunnel (e_n (ou $c_p p$) $\gg W$). Sinon le transfert tunnel effectif est atténué plus ou moins fortement. Inversement si la polarisation pointe-substrat est opposée le courant s'établit comme avec les autres niveaux pleins du substrat (sans être atténué) si le remplissage est dominant par rapport au vidage ($c_n n$ (ou e_p) $\gg e_n$ et $c_p p$) et à la probabilité de transfert tunnel ($c_n n$ (ou e_p) $\gg W$).

Types de conduction attendus en fonction des caractéristiques du défaut et du substrat.

Pour déterminer si le courant tunnel passant par le niveau de défaut sera dans les cas pratiques atténué ou non, il est donc maintenant nécessaire d'évaluer les probabilités de

transition en fonction des caractéristiques du défaut et du substrat. Commençons par les probabilités de capture $c_n n$ et $c_p p$. Les coefficients c_n et c_p sont indépendants de la population des bandes (ils répondent en général à l'équation $c_\alpha = \sigma_\alpha v_\alpha$, où v_α est la vitesse quadratique moyenne (telle que $m_\alpha^* v_\alpha^2 / 2 = 3 k T / 2$), σ_α est la section de capture du défaut, m_α^* la masse effective des porteurs et l'indice α représente les indices n ou p ; ces coefficients varient donc lentement avec la température T). Les probabilités de capture sont en revanche proportionnelles aux densités de porteurs dans les bandes. Celles-ci dépendent à la fois du dopage N_a du semi-conducteur, et de la courbure des bandes induite dans le substrat par la polarisation de la pointe. Dans un semi-conducteur de type p dont tous les accepteurs sont ionisés la concentration p de trous dans la bande de valence est donnée par la relation

$$p = N_a e^{\frac{V_s}{kT}} \quad (19)$$

où V_s est l'énergie potentielle de surface du semi-conducteur (elle s'annule dans le fond du semi-conducteur – voir son calcul dans le troisième chapitre). V_s varie peu avec la concentration N_a (il diminue lorsque celle-ci augmente), $\exp(V_s/kT)$ également, si bien que l'on peut écrire dans le cas d'un semi-conducteur de type p que

$$c_p p \propto N_a. \quad (20)$$

Par contre, toujours dans le cas d'un semi-conducteur de type p , la concentration n d'électrons dans la bande de conduction est toujours très faible car

$$n = \frac{n_i^2}{N_a} e^{-\frac{V_s}{kT}} \quad (21)$$

(voir le troisième chapitre). On peut donc considérer que, par rapport à $c_p p$,

$$c_n n \approx 0. \quad (22)$$

Intéressons-nous maintenant aux probabilités d'émission e_n et e_p . Celles-ci sont données par les équations (15) et nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} e_n &\propto e^{\frac{E_i - E_c}{kT}} \\ e_p &\propto e^{\frac{E_i - E_v}{kT}} \end{aligned} \quad (23)$$

Ces probabilités ne prendront de valeurs importantes que lorsque le niveau de transition s'approchera de la bande de conduction pour e_n , et de la bande de valence pour e_p .

Nous allons utiliser ces remarques sur les valeurs des probabilités de capture et d'émission de porteurs pour commenter les résultats que nous obtenons sur le courant en

appliquant l'équation (18). En y reportant les équations (15), (19) et (21) nous obtenons la formule

$$I = -e \frac{W \left(c_n \gamma n_i e^{\frac{E_r - E_i}{kT}} + c_p N_a e^{\frac{V_s}{kT}} \right)}{W + c_n \gamma n_i e^{\frac{E_r - E_i}{kT}} + c_p N_a e^{\frac{V_s}{kT}} + \frac{c_p}{\gamma} n_i \frac{n_i^2}{N_a} e^{\frac{E_r - E_i}{kT}} + c_n \frac{n_i^2}{N_a} e^{\frac{V_s}{kT}}} \quad (24)$$

que nous avons représentée sur la figure 16 en fonction de la concentration de dopants N_a et de la position du niveau de transition du défaut par rapport au milieu de la bande interdite $E_r - E_i$ (ces coordonnées ont été choisies car ce sont les variables selon lesquelles les probabilités d'émission et de capture varient le plus – voir équations (20) et (23)). Trois températures T sont considérées : 110 K, 300 K et 600 K. Le substrat est de type p , des valeurs moyennes de sections de capture σ_n et σ_p ont été choisies ($\sigma_n = \sigma_p = 10^{-15} \text{ cm}^2$ – σ_n et σ_p sont habituellement de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-17} cm^2), et la probabilité de transition tunnel W a été fixée à $0,1 \text{ nA}/e = 6,25 \cdot 10^8 /s$ (sa valeur maximale pour un courant de $0,1 \text{ nA}$). Le potentiel de surface V_s du substrat est calculé selon la méthode donnée au troisième chapitre pour une interface métal-vide-semi-conducteur.

Remarquons pour commencer que la valeur maximale du courant est $0,1 \text{ nA}$ (figure 16b, zones A et B), ce qui correspond à la valeur de W choisie. Ceci est naturel

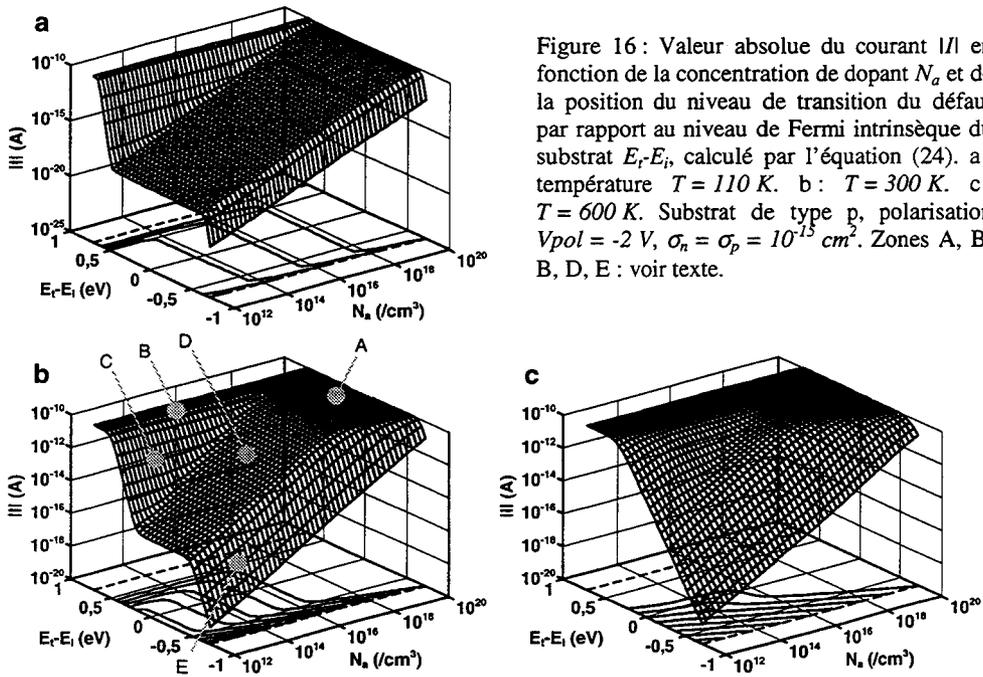


Figure 16 : Valeur absolue du courant $|I|$ en fonction de la concentration de dopant N_a et de la position du niveau de transition du défaut par rapport au niveau de Fermi intrinsèque du substrat $E_r - E_i$, calculé par l'équation (24). a : température $T = 110 \text{ K}$. b : $T = 300 \text{ K}$. c : $T = 600 \text{ K}$. Substrat de type p , polarisation $V_{pol} = -2 \text{ V}$, $\sigma_n = \sigma_p = 10^{-15} \text{ cm}^2$. Zones A, B, B, D, E : voir texte.

puisque quoi qu'il en soit par ailleurs le courant ne peut dépasser la valeur fixée par la probabilité de transition tunnel. D'autre part lorsque E_t se trouve loin des bandes du substrat ($-0,7 \text{ eV} \ll E_t - E_i \ll +0,7 \text{ eV}$), e_n et e_p (équation (23)) sont négligeables par rapport à $c_p p$ (et $c_n n$ est toujours négligeable – voir relation (22)). Alors

$$-I \approx e \frac{W c_p p}{W + c_p p}, \quad (25)$$

d'où $-I \approx e c_p p \propto N_a$ si $W \gg c_p p$ (figure 16b, zone D), et $-I \approx e W$ si $W \ll c_p p$ (zone A). Les électrons venant de la pointe sont ainsi réémis par le défaut vers la bande de valence en capturant un trou. Lorsque E_t s'approche de la bande de conduction ($E_t - E_i \approx +0,7 \text{ eV}$), e_n augmente progressivement (équation (23)) jusqu'à dépasser $c_p p$. Alors (zone C) :

$$-I \approx e \frac{W e_n}{W + e_n} \quad (26)$$

(lorsque e_n dépasse W , $-I \approx e W$ – zone B). Les électrons venant de la pointe sont ainsi réémis par le défaut vers la bande de conduction. Enfin lorsque E_t s'approche de la bande de valence ($E_t - E_i \approx -0,7 \text{ eV}$), e_p augmente progressivement (équation (23)) jusqu'à dépasser $c_p p$ et le courant, donné par la relation

$$-I \approx e \frac{c_p p}{e_p}, \quad (27)$$

diminue rapidement (zone E). Les électrons venant de la pointe sont ainsi en concurrence avec ceux capturés par le défaut sur la bande de conduction, et s'évacuent très mal vers les bandes.

En conclusion le transfert d'électrons de la pointe vers le niveau du défaut s'effectue comme vers les autres niveaux vides du substrat (c'est-à-dire sans être atténué) dans deux cas (pour un substrat de type p) : si la concentration de dopant est forte (sauf si le niveau de défaut est très proche de la bande de valence), ou si le niveau de défaut est proche de la bande de conduction. Comme la transition d'un comportement à l'autre (conduction atténuée ou non) se produit pour des valeurs de dopage et de position des niveaux que l'on rencontre couramment, ces deux comportements pourront être l'un comme l'autre observés expérimentalement, en fonction de la valeur précise du dopage et de la section de capture des défauts.

Remarquons pour terminer que dans le cas d'un courant d'électrons du substrat vers la pointe, la formule du courant devient

$$\begin{aligned}
 I &= -e f W = -e[(1-f)(c_n n + e_p) - f(e_n + c_p p)] \\
 &= -e \frac{W(e_n + c_p p)}{W + e_n + c_p p + e_p + c_n n}
 \end{aligned} \tag{28}$$

et a un comportement symétrique à l'équation (18).

Spectroscopie au-dessus d'un défaut : cas à un seul niveau de transition.

Nous avons montré que selon certaines conditions un courant peut s'établir ou non à travers un défaut. Étudions maintenant les conséquences que cela implique sur les courbes de spectroscopie (courbes $I(V)$ ou $(dI/dV)/(I/V)$ (V)) réalisées au-dessus d'un défaut, et commençons par le cas où le défaut ne possède qu'un seul niveau de transition dans la bande interdite du substrat. Nous nous intéresserons aux deux cas extrêmes qui peuvent se produire : la conduction à travers le niveau de la pointe n'est pas atténuée du tout, ou la conduction est tellement atténuée qu'elle est négligeable.

Le niveau de transition du défaut joue un rôle essentiel dans ces courbes de spectroscopie, puisqu'il détermine l'énergie à partir de laquelle un électron pourra éventuellement charger ou décharger le défaut à partir de la pointe. Ce niveau, comme les niveaux des bandes, pourra cependant subir un léger décalage en énergie lorsque la pointe s'approchera du défaut, par interaction avec la pointe (la charge image que crée, dans la pointe, la charge du défaut, vient par exemple modifier l'énergie potentielle de celui-ci).

Commençons par étudier le cas où le niveau de Fermi E_{FS} du substrat est au-dessous du niveau de transition E_t (figure 17). Si e_n et $c_p p$ sont petits (cas *a* et *c*) aucun courant ne peut transiter par le défaut (ou très peu) car il reçoit plus facilement des porteurs de la pointe qu'il ne peut en émettre vers les bandes du substrat. C'est donc le niveau de Fermi de la pointe (et non plus celui du substrat) qui commande leur état de charge. La seule influence de l'état de charge sur le courant se fera (lorsque le niveau de Fermi de la pointe arrive à la hauteur des bandes de valence ou de conduction) par la modification de la densité d'états du substrat, due au déplacement des éventuels niveaux résonnants (niveaux localisés situés dans les bandes de conduction ou de valence). Mais aucun pic de spectroscopie dû au défaut n'apparaîtra (figure 17*e*). Lorsque e_n ou $c_p p$ est grand (et e_p et $c_n n$ sont petits) deux cas de figure se présentent (figure 17, cas *a* et *b*). Soit E_{FP} est inférieur à E_t , (cas *a*) dans quel cas les électrons de la pointe n'ont pas l'énergie suffisante pour transiter par le défaut et le courant est nul. Soit E_{FP} est supérieur à E_t (cas *b*), alors les

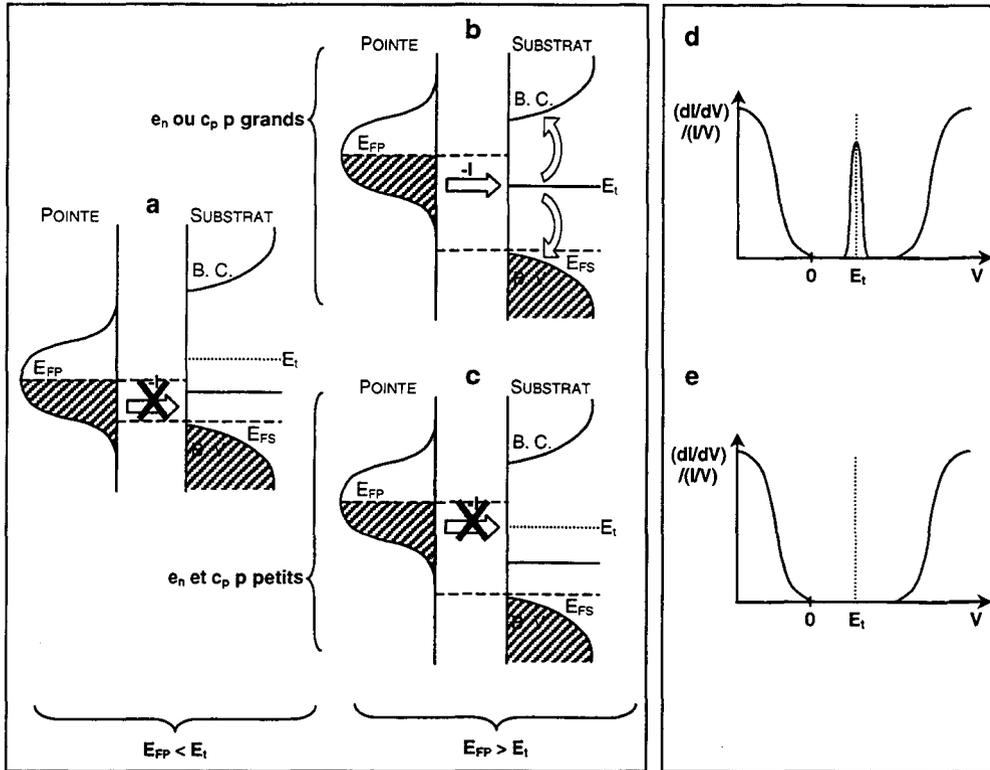


Figure 17 :

A gauche (a, b, c) : Représentation du courant (flèche vide) entre la pointe et le substrat lorsque le niveau de Fermi E_{FS} du substrat (tirets) est inférieur au niveau de transition E_t (pointillés). a : L'énergie des électrons venant de la pointe n'est pas assez élevée pour peupler le niveau. b et c : Elle l'est mais le courant ne s'établit que si le niveau peut se vider dans les bandes (cas b). Le trait plein est le niveau mono-électronique à utiliser pour le calcul du courant.

A droite (d, e) : Spectroscopies correspondantes. Un pic apparaît dans le cas a-b, non dans le cas a-c.

électrons de la pointe ont l'énergie suffisante pour charger le défaut après avoir franchi la barrière de potentiel, et ils sont ensuite évacués suffisamment rapidement vers les bandes ; le courant peut ainsi s'établir. Un pic apparaîtra donc sur la courbe de spectroscopie, situé en E_t (figure 17d).

La situation est symétrique lorsque le niveau de Fermi du substrat se situe au-dessus du niveau de transition E_t . Lorsque e_p et c_n sont petits aucun courant ne peut transiter par les défauts (ou très peu) et aucun pic de spectroscopie dû au défaut n'apparaît. Par contre lorsque e_p ou c_n est grand (et e_n et c_p sont petits) deux cas de figure se présentent à nouveau. Soit E_{FP} est supérieur à E_t , dans quel cas les électrons du niveau de défaut ne trouvent pas d'état vide de même énergie dans la pointe et le courant est nul. Soit E_{FP} est inférieur à E_t , alors les électrons du niveau de défaut peuvent trouver un état vide de

même énergie dans la pointe, et la transition se fait. Un pic apparaîtra donc sur la courbe de spectroscopie, situé en E_r .

Spectroscopie au-dessus d'un défaut : cas à deux niveaux de transition.

Nous allons maintenant appliquer le même raisonnement au cas où le défaut possède deux niveaux de transition dans la bande interdite. C'est en effet le cas de la lacune de As en surface du GaAs (110)⁶³ que nous étudierons ensuite pour illustrer nos remarques. C'est également le cas qui nous permettra d'expliquer les observations faites à propos de l'antisite d'arsenic en surface (110) du GaAs : suivant la position du niveau de Fermi du substrat un ou deux pics sont mesurés en spectroscopie. Selon les calculs de S. B. Zang et A. Zunger⁶⁴ les trois états de charges possibles de la lacune sont, dans le cas de la lacune de As, +, 0 et - (voir figure 18). Nous noterons donc les deux niveaux de transition $E_{+/0}$ et $E_{0/-}$. Nous supposons pour simplifier que les probabilités de capture et d'émission d'électrons et de trous sont pour chaque état du défaut du même ordre de grandeur (c'est-à-dire « élevées » ou « faibles »). Des raisonnements analogues à ceux que nous tiendrons permettent de traiter également de façon simple le cas contraire.

Commençons par étudier le cas où le niveau de Fermi E_{FS} du substrat est au-dessous du niveau de transition $E_{+/0}$ (figure 19). Si e_n et $c_p p$ sont petits (figures 19a, d, e) la situation est identique à celle du cas correspondant où le défaut ne possède qu'un seul état dans la bande interdite : aucun courant ne passe par les niveaux de défaut (ou très peu), aucun pic de spectroscopie n'apparaît donc (figure 20, en bas), et seul le déplacement des niveaux résonnants peut éventuellement venir modifier le courant.

Par contre lorsque e_n ou $c_p p$ est grand (figures 19a, b, c) trois cas de figure se présentent. Soit E_{FP} est inférieur à $E_{+/0}$, dans quel cas les électrons de la pointe n'ont pas

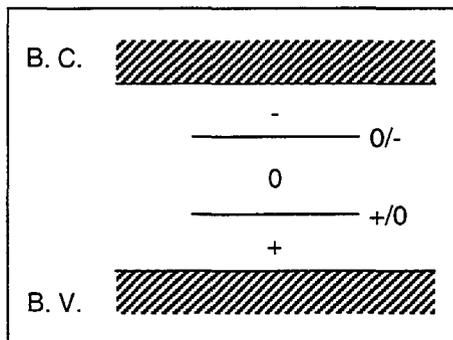


Figure 18 : Représentation des différents états de charge (+, 0, -) et états de transition (+/0, 0/-) possibles de la lacune de As en surface (110) de GaAs.

l'énergie suffisante pour transiter par le défaut et le courant est nul (cas a). Soit E_{FP} est compris entre $E_{+/0}$ et $E_{0/-}$, alors les électrons de la pointe peuvent transiter par le défaut (cas b). Soit E_{FP} est supérieur à $E_{0/-}$, et les électrons de la pointe ont l'énergie suffisante pour remplir deux fois le niveau (cas c). Cependant le défaut se vide tellement rapidement dans le substrat que cela ne peut se produire, et le courant n'est pas modifié. Un seul pic apparaîtra donc sur la courbe de spectroscopie, situé en $E_{+/0}$ (figure 20, en haut).

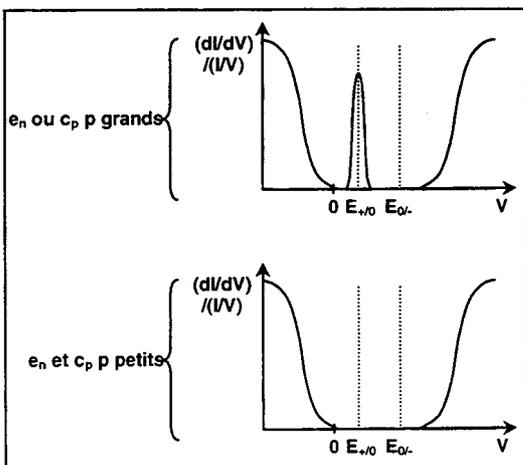
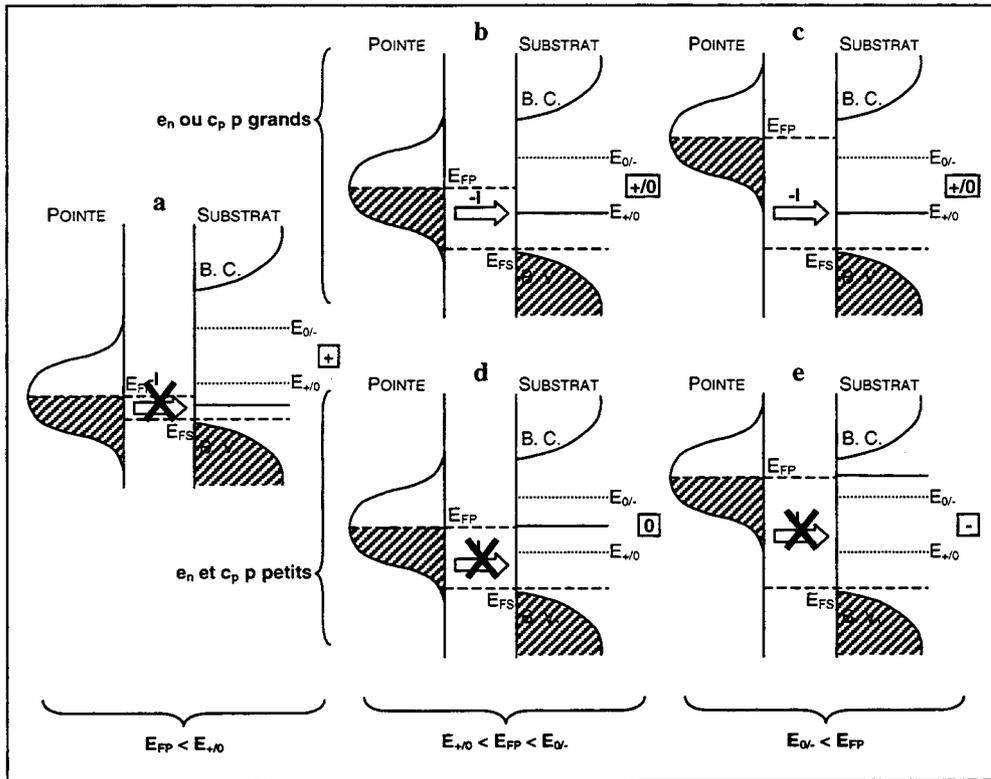


Figure 19 : Représentation du courant (flèche vide) entre la pointe et le substrat lorsque le niveau de Fermi E_{FS} du substrat (tirets) est inférieur au niveau de transition $E_{+/-0}$ (pointillés). Le niveau utilisé pour le calcul est en trait plein sur le schéma et est indiqué en encadré, à droite de chaque schéma. A gauche, au milieu, à droite : suivant la position du niveau de Fermi de la pointe ; en haut et en bas : suivant les valeurs des probabilités e_n et $c_p p$.

Figure 20 : Allure d'une spectroscopie réalisée au-dessus d'un défaut, suivant les valeurs des probabilités e_n et $c_p p$, lorsque le niveau de Fermi E_{FS} du substrat est inférieur au niveau de transition $E_{+/-0}$.

La situation est différente lorsque le niveau de Fermi du substrat se situe entre les niveaux de transition E_{+0} et E_{0-} , et que les coefficients $e_n, c_p p, e_p, c_n n$ autorisent un remplissage en porteur adapté des niveaux du défaut (figures 21a, b, c). En effet lorsque $E_{FP} < E_{+0}$ et que e_p ou $c_n n$ sont grands des électrons pouvant transiter du substrat vers la pointe ont l'énergie requise pour décharger le défaut (cas a), alors que quand $E_{FP} > E_{0-}$ et que e_n ou $c_p p$ sont grands ils ont l'énergie suffisante pour charger le défaut (cas c). Un courant s'établira donc dans un sens ou dans l'autre.

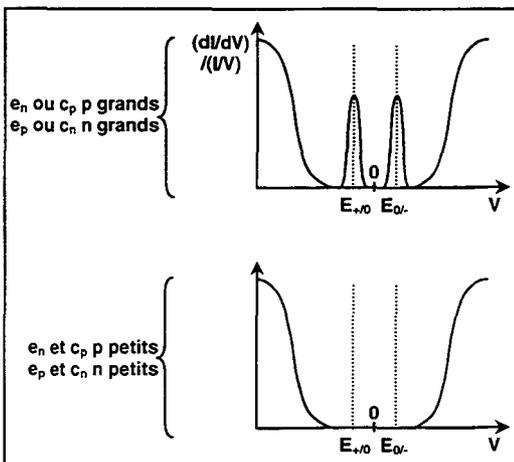
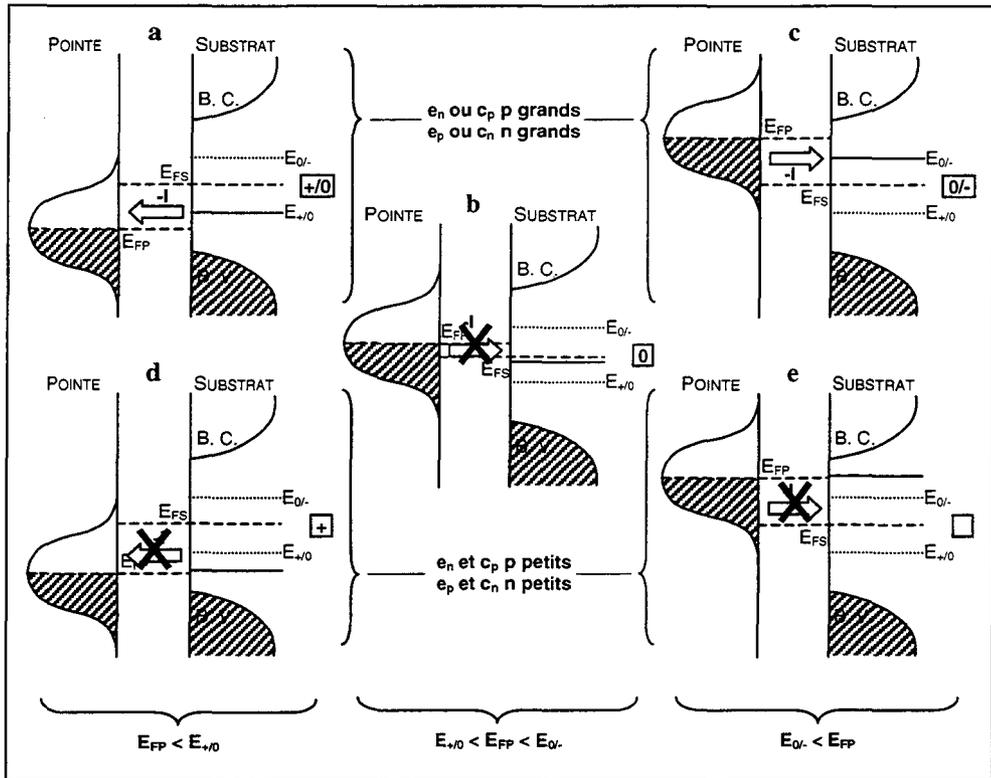


Figure 21 : Représentation du courant entre la pointe et le substrat lorsque le niveau de Fermi E_{FS} du substrat est entre les niveaux de transition E_{+0} et E_{0-} . Même disposition que sur la figure 19.

Figure 22 : Allure d'une spectroscopie réalisée au-dessus d'un défaut, suivant les valeurs des probabilités $e_n, c_p p, e_p$ et $c_n n$, lorsque le niveau de Fermi E_{FS} du substrat est entre les niveaux de transition E_{+0} et E_{0-} .

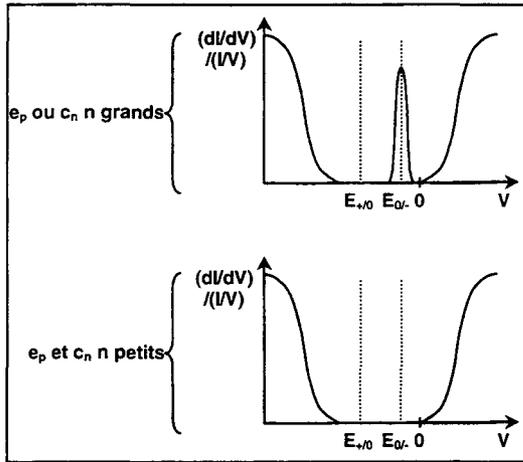


Figure 23 : Allure d'une spectroscopie réalisée au-dessus d'un défaut, suivant les valeurs des probabilités e_p et c_n , lorsque le niveau de Fermi E_{FS} du substrat est supérieur au niveau de transition E_{0-} .

Enfin lorsque E_{FP} est compris entre E_{+0} et E_{0-} , le défaut ne peut changer d'état de charge et donc aucun courant n'est possible (cas b). Finalement, l'allure de la courbe de spectroscopie sera celle de la figure 22, en haut, où deux pics situés en E_{+0} et E_{0-} peuvent apparaître

Lorsque e_n , c_p , e_p et c_n sont petits (figures 21d, b, e), de la même manière qu'au premier cas étudié, aucun courant ne peut transiter par le défaut mais c'est le niveau de Fermi de la pointe et non plus celui du substrat qui commande son état de charge. Aucun pic n'apparaît sur la courbe spectroscopie (figure 22, en bas).

Le dernier cas possible est celui où le niveau de Fermi du substrat est supérieur à

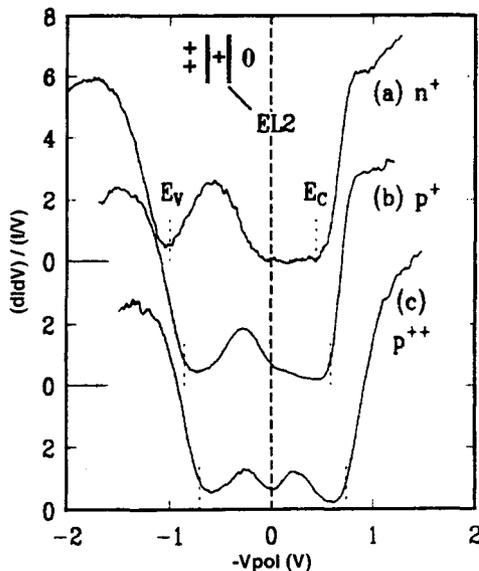


Figure 24 : Spectroscopie mesurée par R. M. Feenstra *et al.*⁶⁵ au-dessus d'un antisite d'arsenic sur une surface (110) de GaAs, pour plusieurs concentrations d'impuretés ($10^{20}/\text{cm}^3$ de défauts profonds liés à l'arsenic, plus $10^{19}/\text{cm}^3$ de Si (n^+), $10^{19}/\text{cm}^3$ de Be (p^+), ou $5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ de Be (p^{++})). Le niveau de Fermi (en tirets) du substrat se déplace progressivement vers la bande de valence. En haut sont représentés les niveaux de l'antisite d'arsenic (le plus haut, EL2, est situé 0,5 eV au-dessus de E_v ⁶⁶).

E_{0r} . Il est symétrique au premier cas où un seul pic peut apparaître (e_n et c_n jouent ici le rôle de e_n et c_p). L'allure de la spectroscopie est donnée sur la figure 23[†].

La forme générale de ces courbes de spectroscopie en fonction de la position du niveau de Fermi du substrat (figures 20, 22 et 23) est bien confirmée expérimentalement. R. M. Feenstra et al.⁶⁷ observent bien par exemple (figure 24), dans le cas d'antisites[‡] d'arsenic en surface (110) du GaAs (très dopé : $10^{20}/\text{cm}^3$), un pic dans la bande interdite lorsque le niveau de Fermi du substrat est au-dessous des deux niveaux de transition, et deux pics quand il est entre les deux. La correspondance de ces pics avec les niveaux de transition du défaut avait bien été relevée par les auteurs, mais la présence d'un ou deux pics suivant les cas n'avait pas été expliquée.

Conclusion.

Suivant les valeurs relatives des probabilités d'émission et de capture de porteurs vers les bandes, et leur valeur par rapport à la probabilité de transition tunnel, des pics peuvent apparaître en spectroscopie dans la bande interdite, et correspondent aux valeurs des niveaux de transition du défaut. Dans le cas où le défaut possède plusieurs niveaux de transition dans la bande interdite le nombre et l'emplacement des pics de spectroscopie dépendent de la position du niveau de Fermi du substrat. Ces résultats permettent d'interpréter les mesures faites sur l'antisite d'arsenic en surface (110) du GaAs.

3- Illustration par le cas de la lacune de As sur GaAs (110).

Pour illustrer la différence de résultats attendus selon que la conduction par les niveaux de défaut est très atténuée ou non, nous avons utilisé notre méthode de calcul du courant tunnel en l'adaptant au cas de la lacune d'arsenic en surface (110) du GaAs. Nous comptons ainsi également vérifier par exemple que l'amplitude des pics de spectroscopie attendus dans le cas d'une conduction non atténuée est suffisante pour être mesurée

[†] N. B. : à l'opposé du premier cas, le niveau de transition visible est le niveau E_{+n} , car le sens du courant lorsque le niveau de Fermi de la pointe passe en dessous de E_{+n} n'implique plus un remplissage du niveau de défaut, mais un vidage.

[‡] Un anti-site est un site occupé par un atome d'une des espèces constituant le cristal, mais différente de celle présente sur les autres sites cristallographiques équivalents.

expérimentalement. Avant de présenter les résultats de spectroscopie et d'imagerie nous présentons d'abord la méthode utilisée.

Méthode.

Pour calculer le courant lorsque la lacune est présente il est nécessaire, avant d'utiliser notre formule du courant tunnel, de recalculer la matrice de couplage et la fonction de Green du substrat dans chaque cas de conduction défini plus haut (donc pour chaque état de la lacune qui lui est lié). Lorsqu'il n'y a pas conduction par les niveaux localisés la fonction de Green se détermine de manière classique, dans l'approximation de Hartree (voir plus bas). Par contre lorsqu'il y a conduction par un niveau localisé les niveaux d'énergie qui déterminent le courant ne sont plus les niveaux mono-électroniques de la lacune, mais ses niveaux de transition. Comme nous l'avons vu plus haut, le concept de l'état de transition de Slater⁶⁸ permet de les déterminer à partir des énergies mono-électroniques si leur occupation est fixée à $n+1/2$. La fonction de Green utilisée est donc recalculée pour remplir cette condition de manière auto-cohérente (voir plus bas).

Fonction de Green du substrat.

Le premier calcul à effectuer pour calculer la fonction de Green du substrat est de déterminer ses différents états de charge possibles C_L et les positions correspondantes des atomes voisins (qui sont modifiées après leur relaxation). Nous utiliserons les résultats obtenus par des simulations en densité locale réalisés par J. R. Chelikowsky *et al.*⁶⁹ ou A. Zunger *et al.*⁷⁰. Ces états de charge sont, lorsque le niveau de Fermi du substrat se déplace du haut de la bande de valence jusqu'au bas de la bande de conduction, $+1$, 0 puis -1 (correspondant à deux niveaux de transition chargés selon Slater de $+1/2$ et $-1/2$). Nous transposons ces résultats en liaisons fortes en calculant l'hamiltonien V_F d'interaction, avec les autres atomes du substrat, de l'atome qui va être retiré pour former la lacune, et de ses voisins en leur position non relaxée (*formation de la lacune*). Puis nous calculons l'hamiltonien V_R d'interaction des voisins en leur position relaxée avec les autres atomes du substrat (*relaxation des voisins de la lacune*). La nouvelle fonction de Green G_2 du substrat est alors calculée en utilisant l'équation de Dyson appliquée à la fonction de Green du substrat parfait (voir deuxième chapitre), le couplage étant $V_C = -V_F + V_R$ (retrait du As pour former la lacune puis relaxation des voisins).

Neutralité des voisins de la lacune.

Il est ensuite nécessaire d'assurer la neutralité locale des atomes voisins de la lacune[§] par un calcul itératif. La méthode est celle présentée au troisième chapitre. On calcule d'abord le nombre d'électrons n_i sur chaque voisin i de la lacune :

$$n_i = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_{pb}} -\text{Im Tr}_i G_2(E) dE + \frac{\alpha(C_L)}{\pi} \int_{E_{pb}}^{E_{ph}} -\text{Im Tr}_i G_2(E) dE, \quad (29)$$

où Tr_i est la trace sur les fonctions de l'atome i , E_{pb} et E_{ph} sont les limites haute et basse du pic correspondant au niveau localisé qui est chargé (la largeur de ce pic n'est pas nulle car tous les niveaux ont été élargis artificiellement), et $\alpha(C_L)$ est le nombre d'électrons sur ce niveau en fonction de l'état de charge : $\alpha(+1) = 0$, $\alpha(+1/2) = 1/2$, $\alpha(0) = 1$, $\alpha(-1/2) = 3/2$, $\alpha(-1) = 2$.

Nous devons ensuite calculer le nombre d'électrons à imposer sur les atomes voisins de la lacune. C'est le nombre d'électrons sur ces atomes dans la surface parfaite, plus le nombre d'électrons laissés par la lacune lors du retrait de l'atome (réparti sur chaque voisin), plus la charge de la lacune (écrantée par le milieu diélectrique et répartie sur les voisins).

Enfin comme au troisième chapitre nous ajoutons, à la diagonale de l'hamiltonien des voisins de la lacune, des termes que nous ajustons de telle sorte que n_i devienne égal pour chaque atome i au nombre d'électron imposé (la fonction de Green est calculée en appliquant à nouveau l'équation de Dyson, le couplage étant la matrice diagonale des termes ajustés). Nous possédons ainsi finalement, pour chaque état de charge et chaque état de transition, la fonction de Green du substrat et la position correspondante du niveau chargé.

Couplage pointe-substrat.

Il est également nécessaire de recalculer la matrice de couplage pointe-substrat, en tenant compte des nouvelles positions des voisins de la lacune. Pour cela il suffit de réappliquer la méthode présentée dans le deuxième chapitre avec les nouvelles positions des atomes.

[§] La relaxation électronique doit normalement être prise en compte par un calcul auto-cohérent. La neutralité locale permet de l'approcher par un traitement très simplifié.

Calcul du courant.

Connaissant la nouvelle fonction de Green du substrat, la nouvelle matrice de couplage pointe-substrat et la position des niveaux de transition, nous pouvons enfin calculer le courant. Nous le ferons dans deux cas extrêmes : lorsque la conduction à travers un état localisé n'est pas possible, et lorsqu'elle l'est (voir section précédente). Dans chaque cas, nous déterminerons d'abord l'état de charge C_L de la lacune en fonction de la position du niveau de Fermi de la pointe (fixée par la polarisation) par rapport aux niveaux de transition $+1/0$ et $0/-1$ (voir les différents cas section précédente). Le courant, si la conduction par les niveaux localisés n'est pas possible, est alors donné par la formule :

$$I = 2 \int_{-\infty}^{E_V} \text{Integ}(E, C_L) dE + 2 \int_{E_C}^{+\infty} \text{Integ}(E, C_L) dE \quad (30)$$

où *Integ* est l'intégrant (voir deuxième et troisième chapitre) qui dépend de l'état de charge de la lacune, E_V est le haut de la bande de valence, et E_C est le bas de la bande de conduction (le coefficient 2 prend en compte la dégénérescence de spin). Par contre, s'il y a conduction par un niveau (représenté par un pic limité par les énergies E_{pb} et E_{ph}), la formule devient :

$$I = 2 \int_{-\infty}^{E_V} \text{Integ}(E, C_L) dE + 2 \int_{E_C}^{+\infty} \text{Integ}(E, C_L) dE + 1 \int_{E_{pb}(C_L)}^{E_{ph}(C_L)} \text{Integ}(E, C_L) dE. \quad (31)$$

L'intégrant utilisé dans le troisième terme de l'équation est identique à celui des autres termes. En effet de même que l'on suppose qu'un niveau vidé (ou rempli) après transfert tunnel d'un électron est aussitôt rempli (vidé) par propagation à partir d'un des réservoirs, de même on suppose ici (cas où les probabilités de capture et d'émission sont très supérieures au coefficient W de transfert tunnel) que lorsqu'un niveau du défaut est vidé (rempli) par transfert tunnel il est aussitôt rempli (vidé) à partir des bandes du substrat.

Spectroscopie.

Nous disposons maintenant d'une méthode de calcul du courant applicable quand un défaut ponctuel est présent sur la surface. Nous allons donc dans un premier temps l'utiliser pour simuler des résultats de spectroscopie. Nous présentons figure 25 les courbes de spectroscopie ($I(V)$) obtenues sur un substrat de type p très dopé (pas de zone de charge d'espace ; niveau de Fermi en haut de la bande de valence ; défaut isolé). Les deux cas de conduction extrêmes sont représentés : pas de conduction par les niveaux localisés de la lacune (tirets), ou conduction par un niveau (trait plein). Les deux courbes se recouvrent lorsque V est positif. Contrairement aux figures de spectroscopie précédentes, il s'agit ici de

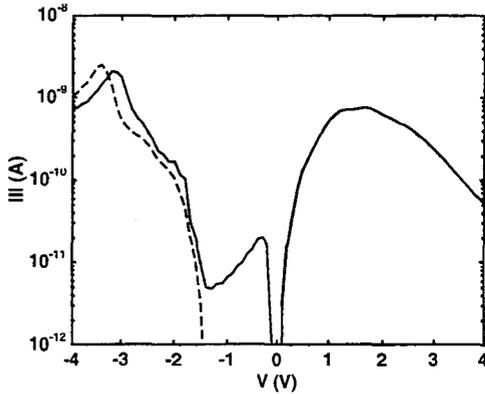


Figure 25 : Valeur absolue du courant I en fonction de la polarisation V appliquée. Traits pleins : la conduction par le défaut est possible. Tirets : la conduction par le défaut n'est pas possible (lorsque V est positif les deux traits se recouvrent). La pointe est à 6 \AA au-dessus de la lacune.

la forme intégrée ($I(V)$), et non dérivée ($(dI/dV)/(I/V)$ (V)). Le niveau de transition apparaissant dans la bande interdite quand la conduction est possible prend donc la forme d'une marche (en $-0,2 \text{ V}$) et non d'un pic. La hauteur de cette marche diminue progressivement lorsque la polarisation devient plus négative (de $-0,2 \text{ V}$ à $-1,4 \text{ V}$) car, pour les électrons de cette énergie ($0,2 \text{ eV}$), la hauteur de la barrière de potentiel augmente (en effet le potentiel électrostatique qui croît vient augmenter la hauteur de la barrière). Le niveau de courant de cette marche (par rapport au niveau dans les bandes de valence et de conduction) est assez important pour être détecté expérimentalement.

Nous pouvons vérifier sur la figure 26 que la position de la marche ($-0,2 \text{ V}$)

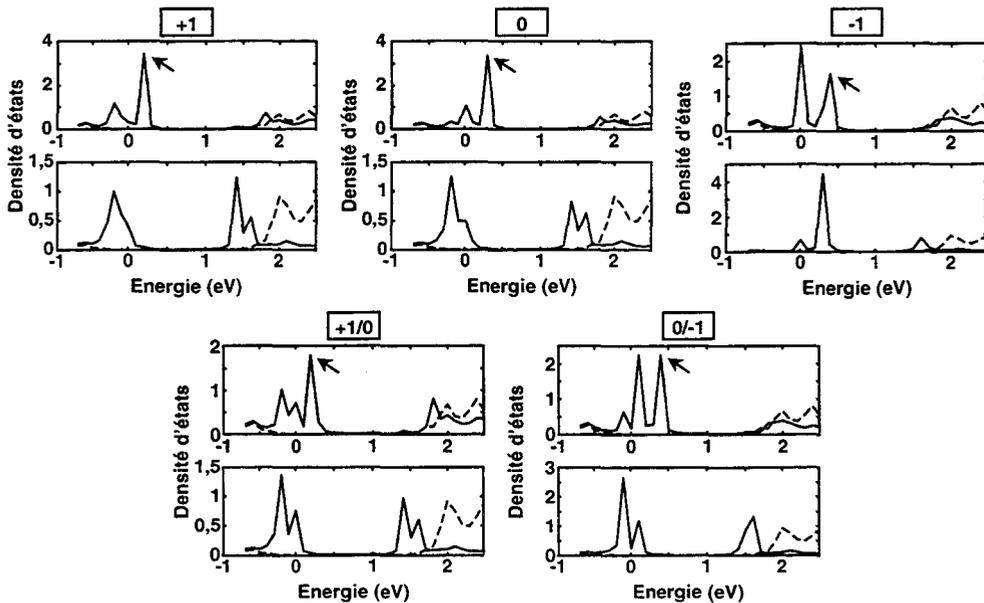


Figure 26 : Densité d'états locale (traits pleins) pour chaque état de charge (+1, 0, -1) et niveaux de transition (+1/0 et 0/-1), calculée sur les deux voisins de la lacune situés en surface (partie supérieure pour chaque état de charge) et sur le voisin situé sous la lacune (partie inférieure). Tirets : densité d'états locale quand il n'y a pas de lacune.

correspond bien à la position du premier niveau de transition de la lacune (0,2 eV – les polarisations positives de la figure 25 correspondent aux énergies négatives de la figure 26). La figure 26 présente en effet la densité d'états locale sur les atomes voisins de la lacune (parties hautes : sur les deux voisins situés sur la surface et à côté de la lacune, parties basses : sur le voisin situé sous la lacune), suivant leur état de charge (en haut) ou leur état de transition (en bas). Nous constatons bien que le niveau qui se remplit (flèches) augmente progressivement en énergie lorsque sa charge diminue (et donc lorsque le nombre d'électrons qu'il porte augmente). D'autre part les niveaux de transition obtenus (0,2 et 0,4 eV) correspondent bien aux niveaux de transition calculés en densité locale par S. B. Zhang et A. Zunger⁷¹ (également 0,2 eV lorsque les liaisons ne sont pas reformées, et 0,4 eV).

Le résultat important de cette simulation de spectroscopie est d'avoir vérifié que l'amplitude du courant transitant par le niveau de défaut est suffisante pour être mesurée expérimentalement.

Imagerie.

Nous pouvons également calculer, en appliquant la méthode décrite précédemment, l'image par microscopie tunnel d'une lacune de As en surface (110) du GaAs de type *p* (figure 27). Nous avons gardé pour simplifier la même position relaxée des atomes pour tous les états de charge : celle calculée pour l'état de charge $+1$ par H. Kim et J. R. Chelikowsky⁷². Le courant constant imposé est de 0,1 nA. A polarisation positive (+2 V – image *c*) la lacune apparaît comme une dépression de 0,7 Å dans la surface, entourée de pics correspondant aux atomes de As. Cette image est conforme aux mesures expérimentales⁷³ (voir figure 28), à ceci près qu'un léger rehaussement des pics correspondant aux atomes de As est observé dans l'environnement immédiat de la lacune (quelques angström de rayon). Nous attribuons cette différence au fait que nous n'avons imposé la neutralité locale qu'aux atomes premiers voisins de la lacune ; il aurait probablement fallu aller plus loin pour obtenir ce même effet.

A polarisation négative (-1,8 V – figures 27*a* : conduction par le niveau de défaut possible et 27*b* : conduction impossible) la lacune apparaît par contre comme une protubérance entourée de pics correspondant aux atomes de Ga. En effet, comme seuls les

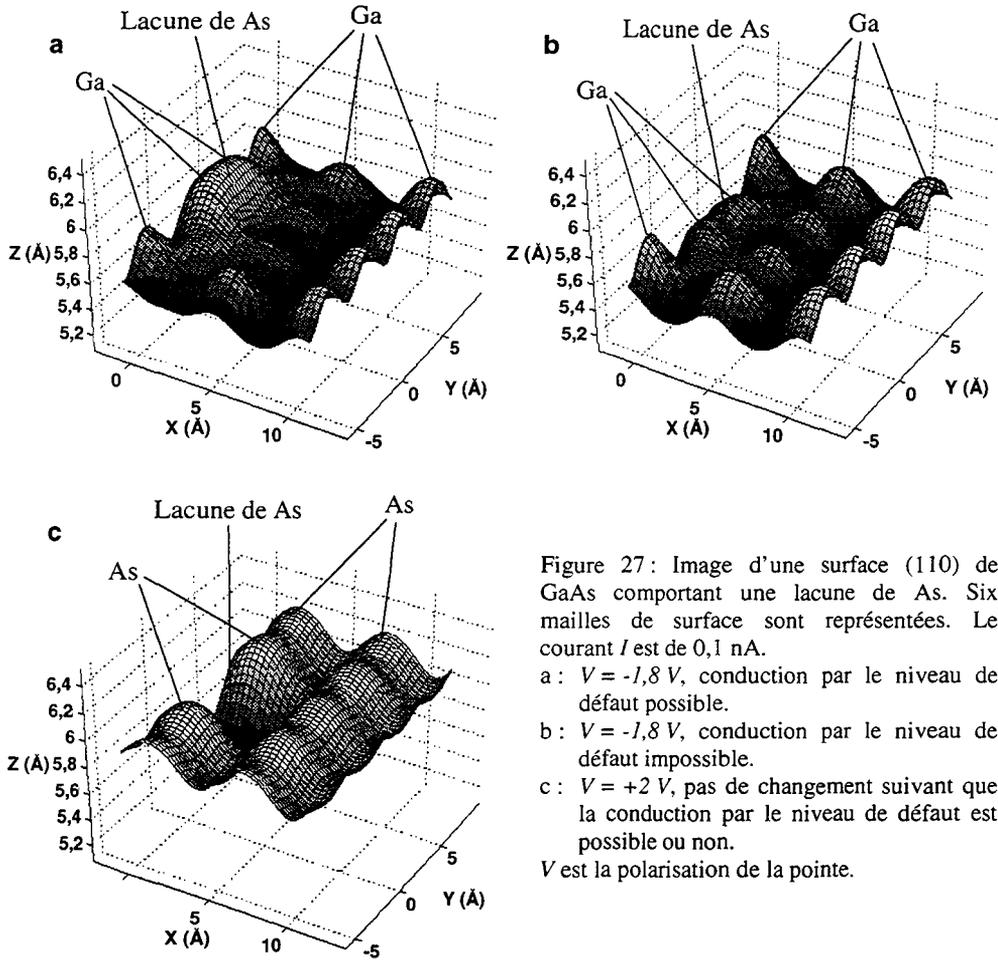


Figure 27: Image d'une surface (110) de GaAs comportant une lacune de As. Six mailles de surface sont représentées. Le courant I est de 0,1 nA.

a : $V = -1,8$ V, conduction par le niveau de défaut possible.

b : $V = -1,8$ V, conduction par le niveau de défaut impossible.

c : $V = +2$ V, pas de changement suivant que la conduction par le niveau de défaut est possible ou non.

V est la polarisation de la pointe.

atomes de Ga sont visualisés, la lacune de As n'apparaît pas. Ceci est également observé expérimentalement⁷⁴ (voir figure 28).

Toutefois la hauteur de la protubérance mesurée est plus élevée que celle des pics environnants, situation dont nous ne nous approchons dans notre simulation que lorsqu'une conduction par le niveau de défaut est autorisée (image *a*, par opposition à l'image *b*). Cependant les mesures de spectroscopie réalisées par les mêmes auteurs ne présentent pas de pics dans la bande interdite, ce qui devrait se produire dans le cas d'une conduction par le niveau du défaut (voir plus haut les résultats de spectroscopie). Nous pensons donc plutôt qu'il n'y a pas conduction par le niveau de défaut, mais que la protubérance est expérimentalement surélevée à cause de l'apparition d'états résonnants (c'est-à-dire d'états localisés dans les bandes) en bord de bande de conduction. Ceux-ci provoquent un renforcement de la densité d'états sur les voisins de la lacune, et donc un rehaussement de la pointe au-dessus d'eux. Cette interprétation est confirmée par la courbe d'iso-densité

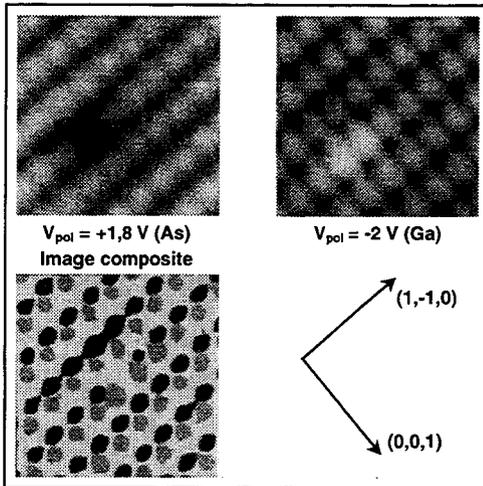


Figure 28 : Images d'une lacune de As en surface (110) d'un substrat GaAs de type p , mesurées par G. Lengel *et al.*⁷⁶ simultanément à polarisation positive (en haut à gauche ; les As sont visualisés) et négative (à droite ; les Ga sont visualisés). En bas, image composite : les As sont en noir et les Ga en gris.

d'états tracée par S. B. Zhang et A. Zunger⁷⁵ pour la lacune de As dans l'état $-I$, en tenant compte de la relaxation de la position des atomes : elle montre une augmentation importante de la densité d'états en bord de bande de conduction.

Nous n'obtenons pas pour notre part un effet aussi fort, probablement parce que la position des atomes utilisée ne correspond pas à l'état de charge considéré pour cette polarisation ($-I$, alors que la position des atomes correspond à l'état $+I$). Ceci modifie la position et l'intensité des pics de résonance (la position des atomes était par contre correcte dans le cas de la polarisation positive, car l'état de charge du défaut est alors $-I$). Nous pouvons également remarquer au passage que la conduction ou non par un niveau de défaut modifie sensiblement les images du défaut obtenues.

Conclusion.

Nous avons montré dans cette section comment adapter notre calcul du courant à la présence de défauts ponctuels en surface du substrat, selon que la conduction par les niveaux localisés de ces défauts est possible ou non. En simulant les courbes de spectroscopie obtenues en plaçant la pointe du microscope à effet tunnel au-dessus du défaut, nous avons vérifié que les pics prévus dans la section précédente apparaissent et ont une amplitude suffisante pour être mesurés expérimentalement. En mode imagerie, nous avons mis en évidence les différences qu'implique sur les résultats la conduction ou non par un niveau de défaut.

4- Mesure des probabilités de capture et d'émission vers les bandes.

Il serait maintenant intéressant de tirer, à partir du courant mesuré au-dessus d'un défaut, les valeurs de ses probabilités d'émission et de capture de porteurs vers les bandes. En ce qui concerne les défauts de volume, l'une des méthodes d'études les plus utilisées dans les semi-conducteurs consiste à appliquer à une jonction, dont l'un des éléments est le semi-conducteur étudié, un brusque changement de polarisation, puis d'observer la réponse transitoire du système. Nous considérerons ici dans quelle mesure l'utilisation de réponses transitoires est également nécessaire pour étudier les défauts de surface. Après avoir rappelé le principe des méthodes d'étude des défauts de volume, nous proposerons deux moyens de mesurer les probabilités de capture et d'émission dans le cas des défauts de surface.

Rappels sur l'étude des défauts de volume à partir de réponses transitoires.

La méthode utilisée pour observer l'émission de porteurs de charge à partir d'un niveau E_i vers une bande d'énergie consiste à appliquer subitement au système une perturbation externe et à observer, par exemple, la variation de la taille de la zone de charge d'espace se formant à l'interface d'une jonction. Choisissons par exemple le cas d'un défaut agissant comme un piège à électrons, c'est-à-dire où $e_n \gg c_p p$ et $c_n n \gg e_p$. A la suite de la perturbation appliquée le système passera progressivement de son état initial au temps $t = 0$ à son état final lorsque $t \rightarrow \infty$. On peut alors montrer⁷⁷ que le facteur d'occupation $f(t)$ du niveau de défaut (le rapport entre le nombre de défauts dont le niveau est plein sur le nombre total de défauts identiques) à l'instant t suit la relation

$$f(t) - f(\infty) = (f(0) - f(\infty)) e^{-\frac{e_n t}{1 - f(\infty)}}. \quad (32)$$

La probabilité d'émission peut donc être obtenue en mesurant la constante de temps associée au comportement transitoire du système.

La modification initiale de l'occupation du défaut est obtenue en polarisant la jonction. La courbure des bandes et du niveau de défaut qui en résulte permet de faire passer à volonté ce dernier au-dessus ou au-dessous du niveau de Fermi, et donc de charger ou de décharger initialement le défaut. Le changement brusque de polarisation, modifiant la position du niveau de défaut par rapport au niveau de Fermi, va entraîner la décharge ou la

charge progressive de celui-ci, d'où la réponse transitoire (les variations de population des bandes sont, elles, supposées beaucoup plus rapides).

Deux méthodes de mesure sont utilisées. La première consiste à observer le courant passant à travers la jonction durant la réponse transitoire, et la deuxième à mesurer la variation de la capacité de la jonction due à la modification de la taille de la zone de charges d'espace. On peut montrer⁷⁸ que ces deux réponses transitoires possèdent la même constante de temps définie plus haut. Les probabilités d'émission de trous peuvent être déterminées de manière analogue, et l'utilisation de transitoires périodiques permet de tirer d'autres informations. Enfin, la possibilité par exemple d'appliquer différentes températures à la jonction permet d'affiner les mesures (méthode dite de *D.L.T.S.*).

Méthodes de mesure des probabilités de capture et d'émission dans le cas de défauts de surface.

La différence fondamentale entre les expériences classiques réalisées sur des défauts de volume et notre étude des défauts de surface à partir d'un microscope à effet tunnel est que dans le premier cas on effectue des moyennes de charge sur un grand nombre de défauts à un instant donné, et que dans le second on ne considère qu'un seul défaut qui est soit chargé, soit déchargé, mais en effectuant des moyennes sur de nombreux cycle de charge et de décharge.

Une autre différence est qu'il n'est pas nécessaire de modifier la polarisation de la jonction pour modifier instantanément la charge du défaut (en utilisant la courbure des bandes). Ici il suffit d'approcher suffisamment la pointe pour que la probabilité de transition W soit grande et que la charge du défaut soit alors imposée par le niveau de Fermi de la pointe. La mesure des probabilités de capture ou d'émission d'électrons ou de trous ne nécessite donc pas en réalité l'utilisation de réponses transitoires. C'est ce que nous montrons en proposant deux méthodes de mesure qu'il serait ensuite intéressant d'expérimenter.

Cas où les probabilités de capture et d'émission du défaut ne sont pas trop faibles.

La première méthode s'applique dans le cas où les probabilités de capture et d'émission du défaut ne sont pas trop faibles. Prenons par exemple le cas d'un niveau de défaut E_i , dont la probabilité d'émission d'électrons domine les autres probabilités de

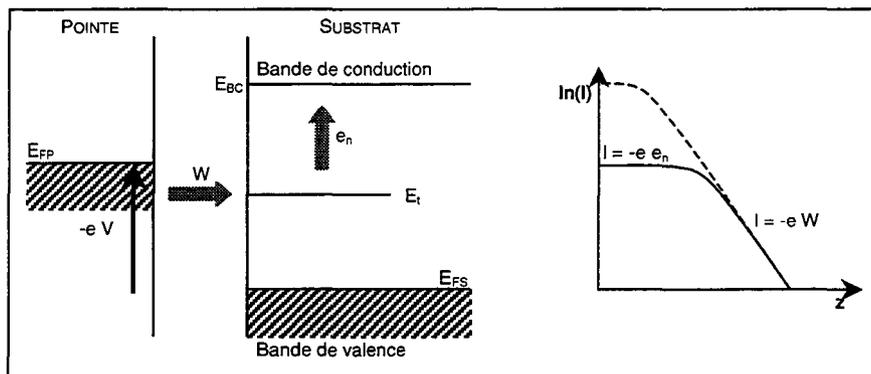


Figure 29 : Méthode de mesure des probabilités de capture et d'émission d'un défaut lorsque celles-ci ne sont pas trop faibles. A gauche : position des niveaux. A droite : détermination du palier de courant servant à calculer e_n .

transfert ($e_n \gg e_p, c_n n, c_p p$ - c'est le cas si le niveau se situe près de la bande de conduction et si le dopage n'est pas trop élevé - voir page 133), et d'un substrat de type p (afin que son niveau de Fermi soit au-dessous de E_t). La méthode consiste alors à polariser la pointe de telle sorte que son niveau de Fermi se situe entre E_t et le bas de la bande de conduction E_{BC} (figure 29, à gauche). Il en résulte un **courant assisté par défaut** (c'est-à-dire transitant par le niveau de Fermi) dont l'expression est (voir équation (26)) :

$$-I \approx e \frac{W e_n}{W + e_n} \quad (33)$$

C'est ce courant qui est exploité pour effectuer la mesure de e_n . En effet, lorsque la pointe est assez éloignée du substrat, W est très inférieur à e_n et donc le courant tend vers $-e W$. Si l'on approche ensuite progressivement la pointe du substrat le courant I augmente exponentiellement en même temps que W , jusqu'à ce que W devienne du même ordre de grandeur que e_n (voir figure 29, à droite). Le courant tend alors cette fois vers $-e e_n$ et donc n'augmente plus lorsque la pointe continue à s'approcher du substrat. En repérant ce palier et en mesurant le courant qui lui correspond il est donc possible de déduire e_n . De la même manière les autres probabilités de capture et d'émission du défaut pourraient être mesurées (pour $c_n n$ et $c_p p$ bien vérifier cependant que les bandes ne se courbent pas, modifiant ainsi n et p).

Cette méthode de mesure ne pourra toutefois être appliquée que lorsqu'un certain nombre de conditions sont remplies, et la première d'entre elles est que le courant correspondant au palier soit mesurable, donc approximativement situé entre 1 nA et 10^{-4} nA. Ceci correspond à des valeurs de e_n et $c_p p$ comprises entre $I/e = 10^6 /s$ et $I/e = 10^{10} /s$. Dans des conditions moyennes ($T = 300 K, \sigma = 10^{-15} cm^2$) cela implique que le niveau de transition du défaut se trouve entre 0,2eV et 0,5 eV de la bande de conduction,

et que le dopage soit compris entre $10^{14} / \text{cm}^3$ et $10^{18} / \text{cm}^3$ (voir équation (15) et formules page 131) :

$$0,2 \text{ eV} < E_{BC} - E_t < 0,5 \text{ eV} \quad \text{à} \quad \begin{cases} T = 300 \text{ K} \\ \sigma = 10^{-15} \text{ cm}^2 \end{cases} \quad (34)$$

$$10^{14} / \text{cm}^3 < N_a < 10^{18} / \text{cm}^3$$

Cas où les probabilités d'émission et de capture du niveau sont très faibles.

Si les probabilités d'émission et de capture du niveau sont très faibles il peut être cependant délicat de procéder de la manière précédente, car alors le courant assisté par défaut risque d'être trop réduit pour être détectable. C'est pourquoi nous proposons dans ce cas une deuxième méthode, qui consiste cette fois-ci à polariser la pointe de telle sorte que son niveau de Fermi arrive à la hauteur de la bande de conduction du substrat (voir figure 30). Il en résulte alors un **courant direct** (c'est-à-dire ne transitant pas par le niveau de défaut) des états de la pointe vers ceux du substrat. C'est ce courant direct qui va cette fois-ci être exploité pour mesurer e_n . En effet, lorsque la pointe est assez proche du substrat (figure 30 ①), W est très supérieur à e_n et donc le défaut se charge nécessairement. Si on

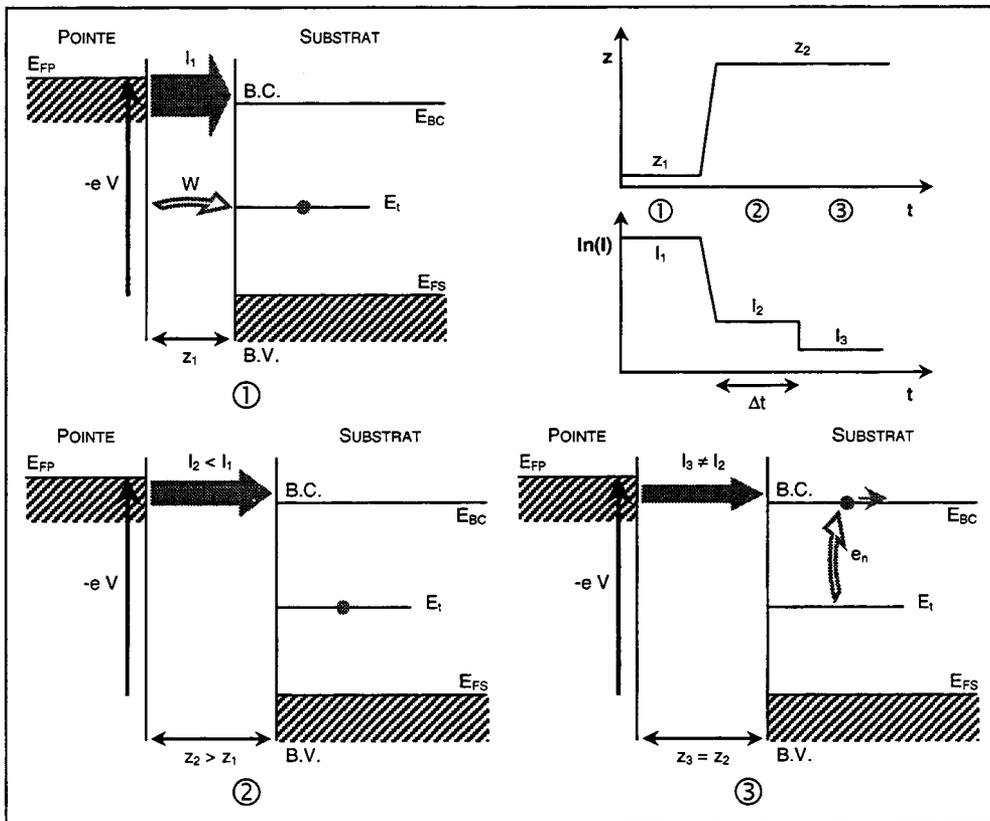


Figure 30 : Méthode de mesure des probabilités de capture et d'émission d'un défaut lorsque celles-ci sont très faibles. ①, ②, ③ : différentes étapes de la méthode (voir texte). Diagramme en haut à droite : position z de la pointe et courant direct I en fonction du temps t .

éloigne ensuite brusquement la pointe du substrat de telle sorte que W devienne cette fois très inférieur à e_n mais que le courant reste mesurable, alors le défaut reste chargé pendant un certain temps Δt (figure 30 ②), puis émet son électron vers la bande de conduction (figure 30 ③). Or ce changement de charge du défaut induit un changement de valeur du courant mesuré (diagramme de la figure 30) à cause des effets électrostatiques de la charge. Il doit donc être possible de mesurer ce temps Δt et, en renouvelant plusieurs fois l'opération, d'obtenir une valeur moyenne de Δt dont on peut déduire la valeur de e_n .

Là encore cette méthode ne pourra toutefois être appliquée que lorsqu'un certain nombre de conditions sont remplies. La première de ces conditions est que le temps Δt soit suffisamment grand par rapport au temps nécessaire pour éloigner la pointe du substrat. Donc Δt doit être supérieur à environ 1 ms, ce qui correspond pour e_n et $c_p p$ à des valeurs inférieures à 10^3 /s. Dans des conditions moyennes ($T = 300$ K et $\sigma = 10^{17}$ /s), cela implique que le niveau de transition se trouve à plus de 0,5 eV de la bande de conduction (0,2 eV à $T = 110$ K), et que le dopage soit inférieur à 10^{13} /cm³ (10^{15} /cm³ à $T = 110$ K – voir équation (15) et formules page 131) :

$$\left. \begin{array}{l} E_{BC} - E_t > 0,5 \text{ eV} \\ Na < 10^{13} / \text{cm}^3 \end{array} \right\} \text{ à } T = 300 \text{ K}$$

$$\left. \begin{array}{l} E_{BC} - E_t > 0,2 \text{ eV} \\ Na < 10^{15} / \text{cm}^3 \end{array} \right\} \text{ à } T = 110 \text{ K}$$

(avec $\sigma \approx 10^{17}$ /s). (35)

La deuxième condition à remplir est que lorsque la pointe est éloignée du substrat, W doit être très inférieur à e_n et $c_p p$ (donc à 10^3 /s) mais que dans le même temps le courant direct (I_2 et I_3 , figure 30) reste mesurable (donc supérieur à 10^{-4} nA). Pour cela il faut que la différence d'énergie entre le niveau de Fermi de la pointe et le niveau de transition du défaut soit importante, de telle sorte que le terme exponentiel (dépendant de l'énergie) figurant dans les coefficients de transition tunnel de ces niveaux soient très différents. En tenant compte en outre de la forte atténuation de la densité d'états sur la pointe lorsqu'on s'éloigne de son niveau de Fermi, cette différence d'énergie peut être estimée à 2 eV, ce que l'on peut obtenir par une polarisation de 3 V :

$$V \approx 3 \text{ V}. \quad (36)$$

Conclusion.

Nous avons proposé ici deux méthodes de mesure des probabilités de capture et d'émission d'un défaut ponctuel de surface. La première fait appel (lorsque les probabilités ne sont pas trop faibles) à la mesure du courant assisté par défaut, alors que la seconde s'appuie (lorsque les probabilités sont très faibles) sur la mesure du courant direct. Le point particulièrement intéressant dans ce dernier cas est qu'il est alors possible de détecter indirectement le passage *individuel* d'un électron unique (ce qui devrait permettre d'étudier les processus de blocage de Coulomb). Soulignons également que la première méthode constitue un moyen aisé de reconnaître si un pic de spectroscopie apparaissant dans la bande interdite est dû ou non à une conduction par un niveau de défaut : le courant doit dans ce cas finir par rencontrer un palier lorsque la pointe s'approche du substrat, et non plus continuer à augmenter exponentiellement. Notons pour terminer que la possibilité de faire varier la température du substrat serait très utile dans ces expériences.

5- Conclusion sur l'observation de défauts ponctuels de surface à l'aide d'un microscope à effet tunnel.

Des résultats expérimentaux contradictoires avaient attiré notre attention sur l'étude des défauts ponctuels de surface à l'aide d'un microscope à effet tunnel : dans certains cas des pics apparaissaient dans les courbes de spectroscopie⁷⁹, dans d'autres cas non⁸⁰. Pour qu'un courant s'établisse à travers un niveau de défaut, il faut que les porteurs venant de la pointe, et transitant par effet tunnel par la barrière de potentiel, soient évacués suffisamment rapidement du niveau de défaut vers les bandes du substrat. Ceci dépend de la valeur des probabilités d'émission et de capture du défaut. Si l'on évalue ces probabilités, on observe que si le dopage du substrat est suffisant ou si le niveau de transition est suffisamment proche de la bande de conduction (pour un substrat de type p), alors le courant passant à travers le niveau de défaut n'est pas plus atténué que celui transitant par les autres niveaux du substrat. Sinon le courant est très atténué. Comme les seuils requis pour passer d'un comportement à l'autre sont du même ordre de grandeur que ceux rencontrés en général expérimentalement, nous en concluons que suivant le défaut et le substrat ces deux comportements sont couramment observables.

Or ceux-ci se distinguent clairement sur les courbes de spectroscopie : le premier donne naissance à un pic dans la bande interdite correspondant au niveau de transition du défaut, l'autre non. Ceci explique la contradiction apparente des résultats expérimentaux mentionnés plus haut. Lorsque le défaut étudié comporte plusieurs niveaux de transition, la position du pic mesurée (et donc le niveau de transition observé) dépend de la position du niveau de Fermi du substrat. Dans certains cas deux pics peuvent apparaître, comme cela a été observé expérimentalement. Si l'on adapte la méthode de calcul du courant présentée dans les chapitres précédents à l'étude des défauts ponctuels de surface, on peut vérifier par simulation que les pics de spectroscopie attendus sont bien susceptibles d'être mesurés expérimentalement.

Enfin, contrairement au cas des défauts de volume, l'utilisation des réponses transitoires à des perturbations n'est pas nécessaire à la mesure expérimentale des probabilités d'émission et de capture, sauf si celles-ci sont très faibles. Dans ce cas les passages d'électrons à travers les niveaux du défaut ne sont plus directement mesurés, mais détectés par l'influence du changement d'état de charge sur le courant pointe-bandes du substrat (une étude en température de ces probabilités serait par ailleurs intéressante). Ce mécanisme offre ainsi un outil d'étude très intéressant du processus de blocage de Coulomb.

Conclusion du chapitre.

Nous nous étions proposés au début de ce chapitre de répondre à deux questions que nous nous étions posées à la suite d'observations expérimentales. La première était pourquoi le coefficient de décroissance du courant (la hauteur apparente de la barrière de potentielle) pouvait varier fortement avec la pointe utilisée, et être très différent du travail de sortie. Par l'utilisation de notre méthode de calcul du courant nous avons montré l'importance du rôle joué par la densité d'état locale au sommet de la pointe, et l'effet que pouvait avoir l'adsorption d'un atome étranger sur la pointe (voir l'interprétation des résultats expérimentaux page 123).

La deuxième question était pourquoi les niveaux de transition de défauts ponctuels apparaissaient dans certains cas sur les courbes de spectroscopie mesurées au-dessus de ces défauts, et non dans d'autres. L'utilisation de la théorie des défauts ponctuels nous a permis

de proposer une réponse, que nous avons pu ensuite évaluer par des simulations en utilisant notre méthode de calcul du courant tunnel, et qui explique bien la présence d'un ou deux pics sur certaines courbes expérimentales de spectroscopie (voir conclusion page 153).

Ces deux applications nous ont ainsi fourni deux exemples de l'intérêt que peut procurer l'utilisation de la méthode de calcul du courant tunnel présentée dans les chapitres précédents.

REFERENCES

- ¹ R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Petit, *Phys. rev. lett.* 71 (8), 1176 (1993).
- ² G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko et R. E. Allen, *Phys. rev. lett.* 72 (6), 836 (1994).
- ³ D. Stiévenard, B. Grandidier, J.-P. Nys, X. de la Broïse, C. Delerue et M. Lannoo, *Appl. phys. lett.* 72 (5), 569 (1998a).
- ⁴ J. Tersoff et D. R. Hamann, *Phys. rev. lett.* 50 (25), 1998 (1983).
- ⁵ S. M. Sze, « *Physics of semiconductors devices* », 2^{ème} édition, Wiley, New-York (1981).
- ⁶ C. Shih et R. Feenstra, *Phys. rev. B* 39, 7744 (1988).
- ⁷ R. Becker, J. Golovchenko et B. Schwartentruber, *Phys. rev. lett.* 55, 987 (1985).
- ⁸ G. Binning, K. Frank, H Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan et A. Williams, *Phys. rev. lett.* 55, 991 (1985).
- ⁹ L. Olesen, M. Brandbyge, M. R. Sørensen, K. W. Jacobsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard et F. Besenbacher, *Phys. rev. lett.* 76 (9), 1485 (1996).
- ¹⁰ J. K. Gimzewski et R. Möller, *Phys. rev. B* 36 (2), 1284 (1987).
- ¹¹ C. J. Chen et R. J. Hamers, *J. vac. sci. technol. B* (2), 503 (1990).
- ¹² S. Ossicini et C. M. Bertoni, *Phys. rev. B* 35 (2), 848 (1987).
- ¹³ D. Stiévenard, B. Grandidier, J.-P. Nys, X. de la Broïse, C. Delerue et M. Lannoo, *op. cit.* (1998a).
- ¹⁴ D. Stiévenard, B. Grandidier, J.-P. Nys, X. de la Broïse, C. Delerue et M. Lannoo, *op. cit.* (1998a).
- ¹⁵ Voir aussi C. J. Chen et R. J. Hamers, *op. cit.* (1991).
- ¹⁶ D. Stiévenard, B. Grandidier, J.-P. Nys, X. de la Broïse, C. Delerue et M. Lannoo, *Applied surface A* 66, S977 (1998b).
- ¹⁷ E. Teague, *Journal of research of the national bureau of standard*, volume 91 (4), 171 à 233 (1986).
- ¹⁸ V. Sahni, *Progress in surface science*, volume 54 (2), 115 à 163 (1997).
- ¹⁹ E. Teague, *op. cit.* (1986).
- ²⁰ V. Sahni, *op. cit.* (1997).

- ²¹ H. Margenau et G. M. Murphy, « The mathematics of physics and chemistry », International student editions (1955) – page 353.
- ²² L. Olesen, M. Brandbyge, M. R. Sørensen, K. W. Jacobsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard et F. Besenbacher, *op. cit.* (1996).
- ²³ J. Gómez-Herrero, J. M. Gómez-Rodríguez, R. García et A. M. Baró, *J. vac. sci. technol. A* 8 (1), 445 (1990).
- ²⁴ C. J. Chen, « Introduction to scanning tunnelling microscopy », Oxford university press (1993) – page 63.
- ²⁵ L. D. Landau et E. M. Lifshitz, « Mechanics », Pergamon Press (1960).
- ²⁶ D. Stiévenard, B. Grandidier, J.-P. Nys, X. de la Broïse, C. Delerue et M. Lannoo, *op. cit.* (1998b).
- ²⁷ Logiciel utilisé : Dsolid 4.0.0 de Molecular Simulations (M.S.I.), San Diego, dans les environnements Insight II 4.0.0 ou Cerius² 3.5 de M.S.I.
- ²⁸ D. Stiévenard, B. Grandidier, J.-P. Nys, X. de la Broïse, C. Delerue et M. Lannoo, *op. cit.* (1998b).
- ²⁹ L. Olesen, M. Brandbyge, M. R. Sørensen, K. W. Jacobsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard et F. Besenbacher, *op. cit.* (1996).
- ³⁰ C. J. Chen et R. J. Hamers, *op. cit.* (1990).
- ³¹ A. R. H. Clarke, J. B. Pethica, J. A. Nieminen, F. Besenbacher, E. Lægsgaard et I. Stensgaard, *Phys. rev. lett.* 76 (8), 1276 (1996).
- ³² D. Stiévenard, B. Grandidier, J.-P. Nys, X. de la Broïse, C. Delerue et M. Lannoo, *op. cit.* (1998b).
- ³³ B. N. Persson et A. Baratoff, *Phys. rev. B* 38 (14), 9616 (1988).
- ³⁴ D. Drakova et G. Doyen, *Phys. rev. B* 56 (24), R15577 (1997).
- ³⁵ B. N. Persson et A. Baratoff, *op. cit.* (1988).
- ³⁶ R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Petit, *op. cit.* (1993).
- ³⁷ G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko et R. E. Allen, *op. cit.* (1994).
- ³⁸ L. J. Whitman, J. A. Strotio, R. A. Dragoset et R. J. Celotta, *Phys. rev. B* 42 (11), 7288 (1990).
- ³⁹ G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown et M. Weimer, *J. vac. sci. technol. B* 11 (4), 1472 (1993).
- ⁴⁰ M. B. Johnson, O. Albrektsen, R. M. Feenstra et H. W. M. Salemink, *Appl. phys. lett.* 63 (21), 2923 (1993).

- ⁴¹ Z. F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E. R. Weber, D. F. Ogletree et M. Salmeron, *Phys. rev. lett.* 72 (10), 1491 (1994).
- ⁴² B. Grandier, D. Stiévenard, J.-P. Nys et X. Wallard, *Appl. phys. lett.* 72 (19) (1998).
- ⁴³ Z. F. Zheng, M. Salmeron et E. R. Weber, *Appl. phys. lett.* 64 (14), 1836 (1994).
- ⁴⁴ P. Ebert, K. Urban et M. G. Lagally, *Phys. rev. lett.* 72 (6), 840 (1994).
- ⁴⁵ P. Ebert et K. Urban, *Phys. rev. B* 58 (3), 1401 (1998).
- ⁴⁶ Kuo-Jen Chao, A. R. Smith et Chih-Kang Shih, *Phys. rev. B* 53 (11), 6935 (1996).
- ⁴⁷ G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko et R. E. Allen, *op. cit.* (1994).
- ⁴⁸ R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Petit, *op. cit.* (1993).
- ⁴⁹ S. Gwo, A. R. Smith et C. K. Shih, *J. vac. sci. technol. A* 11 (4), 1644 (1993).
- ⁵⁰ P. Ebert, Xun Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban et M. G. Lagally, *Phys. rev. lett.* 76 (12), 2089 (1996).
- ⁵¹ P. Ebert, M. G. Lagally et K. Urban, *Phys. rev. lett.* 70 (10), 1437 (1993).
- ⁵² S. B. Zhang et J. E. Northrup, *Phys. rev. lett.* 67 (17), 2339 (1991).
- ⁵³ Jae-Yel Yi, Jeong Sook Ha, Seong-Ju Park et EL.-Hang Lee, *Phys. rev. B* 51 (16), 1198 (1995).
- ⁵⁴ Hanchul Kim et J. R. Chelikowsky, *Phys. rev. lett.* 77 (6), 1063 (1996).
- ⁵⁵ S. B. Zang et A. Zunger, *Phys. rev. lett.* 77 (1), 119 (1996).
- ⁵⁶ J. Tersoff et D. R. Hamann, *Phys. rev. B* 31, 805 (1985).
- ⁵⁷ J. Harper, G. Lengel, R. E. Allen et M. Weimer – S. B. Zhang et A. Zunger, *Phys. rev. lett.* 79 (17), 3312 (1997).
- ⁵⁸ J. Harper, G. Lengel, R. E. Allen et M. Weimer – Hanchul Kim et J. R. Chelikowsky, *Phys. rev. lett.* 79 (17), 3314 (1997).
- ⁵⁹ G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko et R. E. Allen, *op. cit.* (1994).
- ⁶⁰ R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Petit, *op. cit.* (1993).
- ⁶¹ J. C. Slater, « The selfconsistent field for molecules and solids », Mc Graw-Hill book compagny, New-York (1974).
- ⁶² J. Bourgoin et M. Lannoo, « Point defects in semiconductors II – Experimental aspects », Springer-Verlag, Berlin (1983) – page 155.
- ⁶³ S. B. Zang et A. Zunger, *op. cit.* (1996).
- ⁶⁴ S. B. Zang et A. Zunger, *op. cit.* (1996).
- ⁶⁵ R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Petit, *op. cit.* (1993).

- ⁶⁶ E. R. Weber, H. Ennen, U. Kaufman, J. Windscheif, J. Schneider et I. Wosinski, *J. appl. phys.* 53, 6140 (1982).
- ⁶⁷ R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Petit, *op. cit.* (1993).
- ⁶⁸ J. C. Slater, *op. cit.* (1974).
- ⁶⁹ Hanchul Kim et J. R. Chelikowsky, *op. cit.* (1996).
- ⁷⁰ S. B. Zang et A. Zunger, *op. cit.* (1996).
- ⁷¹ S. B. Zang et A. Zunger, *op. cit.* (1996).
- ⁷² Hanchul Kim et J. R. Chelikowsky, *op. cit.* (1996).
- ⁷³ G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko et R. E. Allen, *op. cit.* (1994).
- ⁷⁴ G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko et R. E. Allen, *op. cit.* (1994).
- ⁷⁵ Hanchul Kim et J. R. Chelikowsky, *op. cit.* (1996).
- ⁷⁶ G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko et R. E. Allen, *op. cit.* (1994).
- ⁷⁷ J. Bourgoin et M. Lannoo, *op. cit.* (1983) – page 164.
- ⁷⁸ J. Bourgoin et M. Lannoo, *op. cit.* (1983).
- ⁷⁹ R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Petit, *op. cit.* (1993).
- ⁸⁰ G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko et R. E. Allen, *op. cit.* (1994).

CHAPITRE CINQUIÈME

COURANT TUNNEL, AGREGATS ET

APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE

Nous avons amélioré dans le troisième chapitre de notre travail le calcul du courant tunnel lorsque la pointe devient très proche du substrat, en prenant en compte les interactions électrostatiques entre électrodes. Nous avons malgré tout signalé l'existence d'autres limites dues à l'utilisation de la méthode des liaisons fortes, particulièrement sensibles lorsque la pointe se rapproche encore du contact. Citons par exemple la non-prise en compte des recouvrements entre orbitales atomiques, et la forte idéalisation de la forme de la barrière de potentiel séparant les deux électrodes (voir annexe II- et deuxième chapitre). La détermination de la matrice de couplage reste donc pour ces distances un point délicat.

Bien que numériquement beaucoup plus lourde à mettre en œuvre et moins rapide, la méthode de la densité locale pourrait résoudre une partie de ces problèmes (les forces s'exerçant entre électrodes et les déformations qui en résultent¹ pourraient en outre être prises facilement en compte ultérieurement). L'étude de la manipulation d'atomes, qui implique généralement de très faibles distances pointe-substrat, deviendrait ainsi accessible.

Avant d'étudier les modalités d'adaptation de notre calcul du courant tunnel à la méthode de la densité locale, nous vérifions que celle-ci est compatible avec les capacités actuelles des ordinateurs, et en particulier que le nombre d'atomes requis dans les agrégats n'est pas trop important (partie I-). Nous décrivons ensuite comment effectuer le calcul du courant dans le cadre de cette méthode (partie II-). Enfin, par un début d'application pratique, nous étudions la faisabilité de sa mise en œuvre (partie III-).

I- COURANT TUNNEL ET AGREGATS

La première question à résoudre, avant de réfléchir à une adaptation de notre modèle à l'approximation de la densité locale, est de savoir si le système étudié peut se ramener à un agrégat d'atomes (pointe et substrat) en nombre compatible avec les capacités de calcul numérique des ordinateurs moyens actuels. Pour en juger, nous avons repris notre calcul du courant en liaisons fortes en changeant la méthode de calcul des fonctions de Green qui apparaissent dans la formule. Plutôt que d'utiliser comme précédemment les méthodes de décimation et de récursion (voir deuxième chapitre et annexe I-), qui permettent d'obtenir de très bonnes approximations des systèmes semi-infinis, nous avons appliqué directement la formule de définition des fonctions de Green :

$$G(E) = (E - H)^{-1} \quad (1)$$

où H est l'hamiltonien écrit dans la base réduite aux fonctions atomiques des quelques atomes situés à proximité de l'endroit où pointe et substrat sont les plus proches l'un de l'autre. En d'autres termes, le calcul n'est plus effectué pour deux ensembles semi-infinis approchés l'un de l'autre, mais pour deux ensembles finis d'atomes (les agrégats). Plus les agrégats contiendront d'atomes, plus le nombre d'états sera important et mieux ceux-ci approcheront le comportement du système semi-infini réel. En contrepartie, la durée de calcul de l'inversion de l'équation (1) sera d'autant plus longue. Notre but est donc de déterminer la taille minimale que doivent avoir ces agrégats.

Un point de principe se pose toutefois. Nous nous sommes placés dans l'écriture de notre modèle (premier chapitre) dans l'approximation de la diffusion élastique. Il ne peut donc y avoir transfert entre un état de la pointe et un état du substrat que si ceux-ci ont même énergie. Or, le nombre maximal d'états possibles étant égal au nombre de fonctions du système, ces états seront dans le cas d'agrégats en nombre limité et un état de la pointe d'une énergie donnée ne trouvera pas d'état d'exactly même énergie dans le substrat. Il est donc nécessaire d'élargir artificiellement (en énergie) ces niveaux pour simuler la nature semi-infinie du système réel, et pour qu'un courant apparaisse. Comme nous l'avons fait précédemment pour des raisons purement numériques, nous ajouterons donc aux énergies considérées une partie imaginaire ε réduite. L'équation (1) devient ainsi

$$G(E) = (E + i\varepsilon - H)^{-1} \quad (2)$$

où ε est inférieur à 0,1 eV. Nous essaierons d'abord des agrégats non périodiques (section 1-), puis nous verrons que des agrégats périodiques s'imposent (section 2-).

1- Agrégats non périodiques.

Notre première idée a été d'utiliser pour la pointe et le substrat des agrégats non périodiques. Ceux-ci sont construits de la manière suivante. Nous partons de l'atome du substrat le plus proche de la pointe (et réciproquement). Nous lui ajoutons ses premiers voisins. Nous calculons alors la densité d'états locale sur le premier atome placé, et nous la comparons à celle calculée avec les ensembles semi-infinis. Si la ressemblance n'est pas satisfaisante, nous ajoutons aux atomes déjà placés leurs premiers voisins, et ainsi de suite jusqu'à ce que la densité d'états obtenue soit une bonne approximation de la densité d'états réelle. Nous connaissons alors pour la pointe et le substrat le nombre de couches d'atomes que chaque agrégat doit comporter. La densité d'états sur le substrat pour 4 et 5 itérations (60 et 103 atomes) est présentée figure 1 et sur la pointe pour 3 et 4 itérations (19 et 44 atomes) figure 2. Dans chaque cas le résultat pour des ensembles semi-infinis est rappelé. Nous en concluons que 5 itérations (103 atomes) sont nécessaires pour le substrat si l'on veut obtenir une bonne description des bords de bande interdite, et que 4 itérations (44

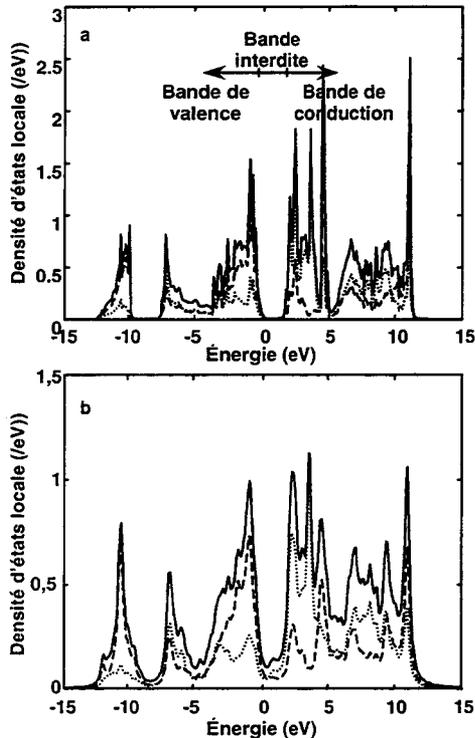
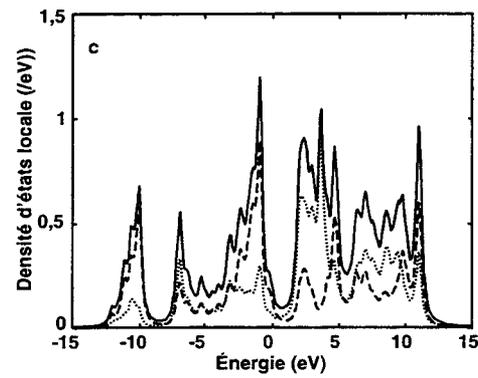
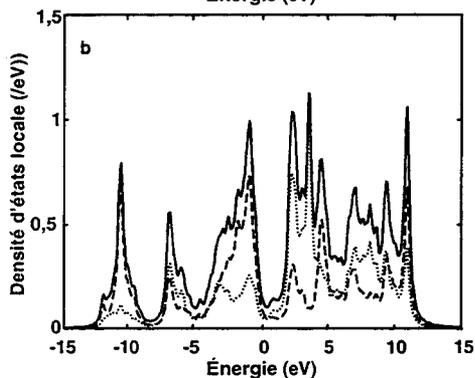


Figure 1 : Densité d'états locale sur le substrat calculée avec des ensembles semi-infinis (a), avec un agrégat (b) de 60 atomes (4 couches), avec un agrégat (c) de 103 atomes (5 couches). Tirets : sur As ; pointillés : sur Ga ; lignes pleines : somme des deux.



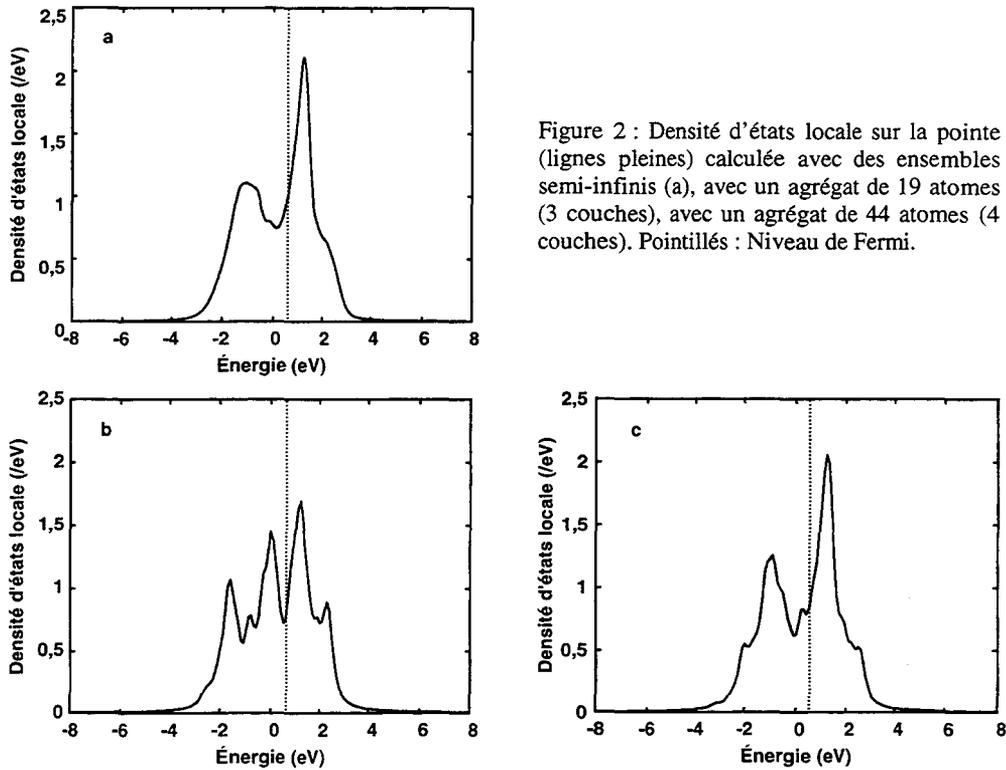


Figure 2 : Densité d'états locale sur la pointe (lignes pleines) calculée avec des ensembles semi-infinis (a), avec un agrégat de 19 atomes (3 couches), avec un agrégat de 44 atomes (4 couches). Pointillés : Niveau de Fermi.

atomes) sont nécessaires pour la pointe*. Encore ne faut-il pas oublier que le calcul du courant ne fait pas intervenir seulement l'atome du substrat le plus proche de la pointe, mais aussi tous les atomes contenus dans l'aire d'interaction, soit une trentaine d'atomes. L'agrégat doit donc contenir six couches à partir de chacun de ces atomes, soit 416 atomes. Le nombre total d'atomes ($416 + 44 = 460$) est très au-delà des possibilités de calcul en densité locale (environ 100 atomes au maximum). Une autre méthode doit donc être trouvée.

2- Agrégats périodiques.

La solution consiste à rendre périodique l'agrégat utilisé (figure 3). Les effets de bords de l'agrégat du substrat non périodique disparaissent ainsi. Lors de notre calcul en densité locale, nous devons donc considérer non plus un agrégat formé de deux parties

* La présence d'états dans la bande interdite du substrat est due au fait que la position des atomes n'a pas été relaxée sur toutes les surfaces de l'agrégat, ce qui est difficile à réaliser dans le cas d'un agrégat non périodique (la saturation des liaisons pendantes est par ailleurs également difficile à effectuer dans le cas du GaAs). Plus l'agrégat sera grand, moins ces effets se feront sentir là où la densité d'états est calculée, et moins il y aura d'états dans la bande interdite.

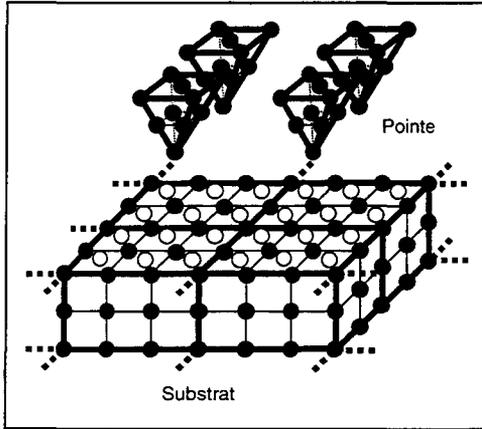


Figure 3 : L'agrégat (pointe et substrat) est rendu périodique selon les directions du plan de surface. La taille de l'agrégat est commensurable avec la taille de la maille de surface du GaAs (110).

(pointe et substrat), mais d'une distribution périodique de cet agrégat. Cela signifie que l'agrégat de la pointe devra être lui aussi rendu périodique, et qu'il devra avoir la même périodicité que le substrat. Ceci pourrait avoir des conséquences néfastes sur sa fonction de Green calculée. Cependant nous verrons que les dimensions que nous choisirons pour la maille rendront négligeables les interactions entre les pointes de deux mailles voisines. La périodicité du système n'aura donc pas de conséquence sur la description de la pointe.

La méthode utilisée pour calculer la fonction de Green dans ces conditions est similaire à celle présentée en annexe I- pour la méthode de décimation. L'hamiltonien H^B du système est écrit dans la base des fonctions de Bloch à partir de l'hamiltonien H^O du système dans la base des orbitales atomiques :

$$H_{\alpha,\alpha'}^B(\vec{k}_{||}) = \sum_{n_{||}} e^{i\vec{k}_{||}(\vec{R}_{0,\alpha} - \vec{R}_{n_{||},\alpha})} H_{\alpha n_{||},\alpha'0}^O \quad (3)$$

où α (α') est l'indice de l'orbitale considérée dans la maille $n_{||}$ (0), $\vec{R}_{n_{||},\alpha}$ est sa position projetée selon le plan de périodicité (celui de la surface). La somme sur $n_{||}$ est limitée dans la pratique aux mailles voisines de la maille 0 . La fonction de Green $G^B(\vec{k}_{||})$ est ensuite calculée dans la base des fonctions de Bloch en appliquant l'équation (2). Elle est enfin exprimée (G^O) dans la base des orbitales atomiques grâce à l'équation

$$G_{\alpha n_{||},\alpha'0}^O = \int_{ZB} e^{i\vec{k}_{||}(\vec{R}_{0,\alpha} - \vec{R}_{n_{||},\alpha})} G_{\alpha,\alpha'}^B d\vec{k}_{||} \quad (4)$$

où l'intégrale est effectuée sur toute la zone de Brillouin (ZB) ; en réalité seuls quelques points $\vec{k}_{||}$ suffisent.

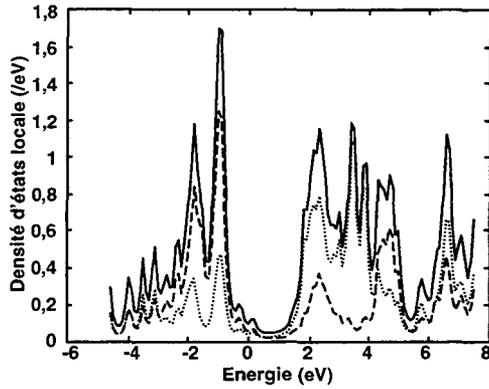


Figure 4 : Densité d'états locale sur le substrat calculée avec agrégat périodique de 48 atomes (2 mailles élémentaires selon x , 3 mailles élémentaires selon y , 4 couches selon z). Tirets : sur As ; pointillés : sur Ga ; lignes pleines : somme des deux.

Si la maille choisie était égale à la maille élémentaire de surface du GaAs, un certain nombre de points $\vec{k}_{//}$ seraient nécessaires (au moins 16). Cependant, nous verrons que le logiciel de calcul en densité locale ne permet le calcul des systèmes périodiques qu'en un seul point $\vec{k}_{//} : \vec{k}_{//} = \vec{0}$. Nous nous limiterons donc nous aussi dans notre calcul en liaisons fortes au point $\vec{k}_{//} = \vec{0}$. Pour obtenir une précision suffisante (donc pour compenser le faible nombre de points $\vec{k}_{//}$), nous serons donc contraints de choisir une maille contenant plusieurs mailles élémentaires de surface GaAs dans les deux directions. En réalité, un autre argument nous impose ce même choix. Nous avons vu dans la section précédente qu'une description correcte de la pointe impose de choisir pour celle-ci un agrégat de 30 à 40 atomes. Or la base de la pyramide ainsi constituée (1-4-9-16 atomes) doit tenir dans les dimensions de la maille de notre système périodique complet. Ceci impose donc également que la maille du système doit être formée de plusieurs mailles élémentaires de la surface de GaAs.

Après essais, la dimension minimale de la maille du système doit être de $2 \times L_x$ sur $3 \times L_y$, où L_x et L_y sont les dimensions de la maille de surface élémentaire du GaAs (110), et le substrat doit comporter au moins 3 couches d'atomes selon la direction z . Le nombre d'atomes est alors de 30 pour la pointe, et 28 pour le substrat, ce qui est accessible aux capacités actuelles moyennes de calcul numérique en densité locale. La forme de la densité d'états sur le substrat, présentée figure 4, est alors suffisamment voisine de ce que donne le calcul avec des ensembles d'atomes semi-infinis. Mais, surtout, la formule du courant appliquée dans chacun de ces cas donne bien des résultats similaires. La figure 5 compare par exemple la valeur du courant en fonction de la polarisation appliquée. La ressemblance est bonne exceptée dans la zone correspondant à la bande interdite (0 – 1,5V). Ceci est dû

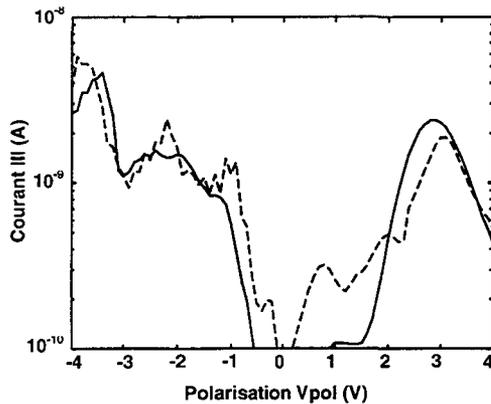


Figure 5 : Valeur absolue du courant tunnel en fonction de la polarisation de la pointe, calculée à partir d'ensembles semi-infinis (ligne pleine) et à partir de l'agrégat périodique de la figure 5 (tirets).

au fait que la densité d'états locale du substrat n'est pas rigoureusement nulle dans la bande interdite (voir figure 4), à cause de la présence d'états résiduels dans la bande interdite. Ceux-ci apparaissent car les positions des atomes de l'agrégat représentant le substrat n'ont pas été relaxées sur la surface opposée à celle balayée par la pointe. Pour améliorer la description il faudrait donc soit relaxer ces positions, soit augmenter l'épaisseur de l'agrégat (ce qui augmenterait en même temps le nombre de niveaux et permettrait de diminuer leur élargissement). Cependant, pour les polarisations usuelles (autour de ± 2 V), la ressemblance est suffisante.

En conclusion, le courant tunnel peut bien être calculé à partir d'agrégats de taille compatible avec les exigences du calcul en densité locale, si les niveaux obtenus sont élargis et si ces agrégats sont rendus périodiques.

II- FORMULE DU COURANT EN DENSITE LOCALE

Ayant précisé comment faire en sorte que l'adaptation de notre méthode de calcul à l'approximation de la densité locale reste à la portée des ordinateurs moyens actuels, nous allons maintenant décrire comment la mettre en œuvre. Nous résumerons d'abord les principes de l'approximation de la densité locale (section 1-), puis montrerons comment modifier la formule du courant en liaisons fortes pour qu'elle reste valide en densité locale (section 2-).

1- Méthode de la densité locale.

La méthode de la densité locale, issue de la théorie de la fonctionnelle densité, permet le calcul *ab initio* des structures électroniques. C'est une extension de l'approximation de Thomas-Fermi fondée sur le théorème de Hohenberg et Kohn² selon lequel les propriétés d'un système électronique à l'état fondamental sont entièrement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'énergie totale d'un système électronique peut alors s'écrire

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + Exc(\rho) \quad (5)$$

où T représente l'énergie cinétique, le second terme l'interaction électrostatique de répulsion, V_{ext} est le potentiel dû aux noyaux et Exc est l'énergie d'échange et corrélation. Ce dernier terme doit être approché pour pouvoir être calculé. L'approximation dite de la densité locale consiste précisément à le choisir de la forme

$$Exc(\rho(\vec{r})) = \int \epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6)$$

où $\epsilon_{xc}^h(\rho)$ est l'énergie d'échange et corrélation, connue, d'un gaz d'électrons homogène ayant la densité ρ calculée au point \vec{r} considéré. Rigoureusement valide seulement si la densité électronique varie lentement, les résultats montrent *a posteriori* qu'elle demeure en générale précise même quand ce n'est pas le cas. Pour déterminer l'énergie réelle, E doit être minimisée par rapport aux variations de ρ avec pour contrainte l'orthonormalité des

fonctions $|\phi_i\rangle$ de la base utilisée³ (la fonction d'onde étant prise comme le produit de fonctions $|\phi_i\rangle$ à une particule, selon le déterminant de Slater) :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (7)$$

où ε_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange⁴. Ceci conduit à un système d'équations de Schrödinger à une particule couplées entre elles, de la forme⁵

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (8)$$

où

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i \text{ occupés}} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (9)$$

et

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta Exc(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (10)$$

où α représente la dérivée fonctionnelle. La résolution pratique de (10) est parfois obtenue

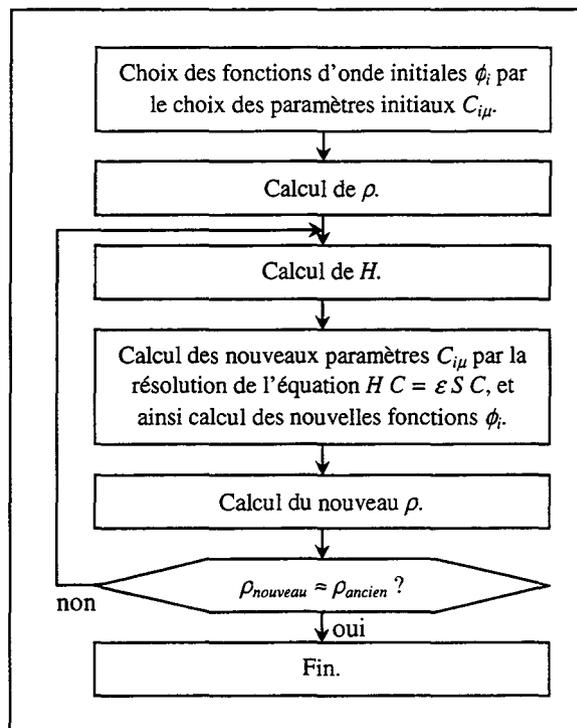


Figure 6 : Cycle de convergence de la méthode de la densité locale.

en remplaçant les potentiels atomiques par des pseudo-potentiels, évitant ainsi la considération explicite des états atomiques de cœur. La base de fonctions d'ondes $\{|\phi_i\rangle\}$ peut être choisie comme un développement d'ondes planes, ou d'orbitales χ_μ localisées sur les atomes :

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}. \quad (11)$$

Différents types d'orbitales sont possibles : gaussienne⁶, de Slater⁷, etc. Ces fonctions ne sont pas orthonormées, ce qui conduit à une reformulation de l'équation (8) :

$$H C = \epsilon S C \quad (12)$$

où la matrice H est définie par

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\vec{r}) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right| \chi_{\nu}(\vec{r}) \right\rangle \quad (13)$$

et S est la matrice des recouvrements des fonctions :

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\vec{r}) \left| \chi_{\nu}(\vec{r}) \right\rangle. \quad (14)$$

Comme H dépend de C , la résolution de (12) doit se faire par itérations successives. La procédure est résumée sur la figure 6.

2- Formule du courant.

L'hypothèse importante que nous avons utilisée lors de l'établissement de la formule du courant (premier chapitre) était, conformément aux principes de la méthode des liaisons fortes, mais contrairement à ceux de la méthode de la densité locale, de négliger les recouvrements entre les orbitales de la base utilisée. De plus, la méthode de la densité locale impliquant le calcul des énergies et des fonctions propres du système couplé, il serait intéressant qu'ils interviennent directement (ou par l'intermédiaire de la fonction de Green du système couplé) dans la formule du courant, sans faire nécessairement intervenir les fonctions de Green du système découplé. Il est donc nécessaire de réexaminer notre méthode de calcul du courant.

Notons $\{|B_{\alpha}\rangle\}$, où $\alpha = 1$ puis 2, une base formée du regroupement des bases orthonormées $\{|B_{1i}\rangle\}$ et $\{|B_{2i}\rangle\}$ utilisées pour décrire les régions 1 et 2 du système lorsqu'il est découplé. On a donc

$$\begin{aligned}\langle B_{1i} | B_{1i'} \rangle &= \delta_{i,i'} \\ \langle B_{2j} | B_{2j'} \rangle &= \delta_{j,j'}\end{aligned}\quad (15)$$

mais

$$\langle B_{1i} | B_{2j} \rangle \neq \delta_{i,j}.\quad (16)$$

Dans la mesure où nous ne négligerons pas ces recouvrements (équations (16)) entre fonctions, il est par ailleurs utile de définir toute matrice A uniquement par l'action de l'opérateur correspondant sur ces vecteurs :

$$A | B_{\alpha i} \rangle = \sum_{\beta j} A_{\beta j, \alpha i} | B_{\beta j} \rangle\quad (17)$$

(on peut vérifier que les règles de multiplication de matrices restent identiques aux règles habituelles). Nous pouvons alors diviser chaque matrice en blocs correspondants aux régions 1 et 2 :

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}.\quad (18)$$

En particulier nous pouvons écrire

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \text{ et } \rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{bmatrix}.\quad (19)$$

Selon cette convention, de la même manière qu'au premier chapitre, la charge prend la forme

$$Q_1 = \text{Tr}_1 \rho_{11}\quad (20)$$

car $\{|B_{1i}\rangle\}$ forme une base orthonormée du côté 1. Nous avons alors

$$i \hbar \frac{d \rho_{11}}{d t} = [H, \rho]_{11}\quad (21)$$

et le courant s'écrit

$$\begin{aligned}I &= - \frac{d Q_1}{d t} = \frac{e}{i \hbar} \text{Tr}_1 [H, \rho]_{11} \\ &= \frac{e}{i \hbar} \text{Tr}_1 (H_{11} \rho_{11} - \rho_{11} H_{11} + H_{12} \rho_{21} - \rho_{12} H_{21})\end{aligned}\quad (22)$$

D'où, en posant

$$V = \begin{bmatrix} 0 & H_{12} \\ H_{21} & 0 \end{bmatrix},\quad (23)$$

la formule du courant

$$I = \frac{e}{i \hbar} \text{Tr}_1 [V, \rho]\quad (24)$$

qui est identique à celle que nous obtenions en liaisons fortes (voir premier chapitre). En définissant les fonctions de Green découplées g_{11} et g_{22} par

$$g_{11} = (E + i\varepsilon - H_{11})^{-1} \text{ et } g_{22} = (E + i\varepsilon - H_{22})^{-1} \quad (25)$$

nous obtenons donc exactement la même formule finale qu'en liaisons fortes, au premier chapitre :

$$I = -\frac{4\pi e}{\hbar} \int dE (f_1(E) - f_2(E)) \text{Tr}_1 \{ n \Lambda^+ V n V \Lambda \}. \quad (26)$$

Cette formule peut également être réécrite en terme des fonctions propres $|k_1\rangle$ et $|k_2\rangle$ de H_{11} et H_{22} . Elle devient alors, compte tenu des simplifications qui s'imposent (les matrices n sont diagonales) :

$$I = -\frac{4\pi e}{\hbar} \int dE (f_1(E) - f_2(E)) \sum_{k_1, k_2} n_{k_1, k_1} n_{k_2, k_2} |(V \Lambda)_{k_2, k_1}|^2. \quad (27)$$

Il est facile de déterminer les expressions de n_{k_1, k_1} et n_{k_2, k_2} :

$$\begin{aligned} n_{k_1, k_1}(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} g_{k_1, k_1}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{E + i\varepsilon - E_{k_1}} = \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{(E - E_{k_1})^2 + \varepsilon^2} \\ n_{k_1, k_1}(E) &= \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{(E - E_{k_2})^2 + \varepsilon^2} \end{aligned} \quad (28)$$

Notons que dans la suite de notre calcul ε sera constant. Il nous reste maintenant à trouver une expression simplifiée de $(V \Lambda)_{k_2, k_1}$. Partons pour cela de l'équation conventionnelle de Dyson :

$$G = g + g V G. \quad (29)$$

Celle-ci donne

$$\begin{aligned} G_{11} &= g_{11} + g_{11} V_{12} G_{21} \\ G_{21} &= g_{22} V_{21} G_{11} \end{aligned} \quad (30)$$

D'où

$$\begin{aligned} G_{11} &= g_{11} + g_{11} V_{12} g_{22} V_{21} G_{11} = \Lambda_{11} g_{11} \\ G_{21} &= g_{22} V_{21} \Lambda_{11} g_{11} \end{aligned} \quad (31)$$

Nous obtenons ainsi

$$V_{21} \Lambda_{11} = g_{22}^{-1} G_{21} g_{11}^{-1}, \quad (32)$$

de telle sorte que

$$(V \Lambda)_{k_2, k_1} = (E + i\varepsilon - E_{k_2}) G_{k_2, k_1} (E + i\varepsilon - E_{k_1}). \quad (33)$$

En réinjectant les équations (28) et (33) dans la formule (27) nous obtenons finalement la nouvelle expression du courant en densité locale, extrêmement simple :

$$I = -\frac{4\pi e}{\hbar} \int dE (f_1(E) - f_2(E)) \frac{\varepsilon^2}{\pi^2} \sum_{k_1, k_2} |G_{k_2 k_1}|^2 \quad (34)$$

3- Calcul de la fonction de Green.

Le problème qu'il reste à résoudre est de calculer la fonction de Green qui apparaît dans la nouvelle formule du courant (en prenant en compte les recouvrements). Supposons que nous connaissions le développement des fonctions propres $|k_1\rangle$ et $|k_2\rangle$ des deux régions découplées, et $|k\rangle$ du système couplé, en fonction de la base des fonctions atomiques $\{|i_\alpha\rangle\}$ où $\alpha = 1$ correspond à la région 1 et $\alpha = 2$ à la région 1 :

$$|k_1\rangle = \sum_i C_{i_1, k_1} |i_1\rangle, |k_2\rangle = \sum_i C_{i_2, k_2} |i_2\rangle \text{ et } |k\rangle = \sum_{\alpha=1,2} D_{i_\alpha, k} |i_\alpha\rangle. \quad (35)$$

Supposons de plus que nous connaissions les énergies propres E_k du système couplé de sorte que nous puissions écrire :

$$G|k\rangle = \frac{1}{E + i\varepsilon - E_k} |k\rangle. \quad (36)$$

Nous allons alors obtenir $G_{k_2 k_1}$ à partir du calcul de

$$G|k_1\rangle = \sum_{k_\alpha} G_{k_\alpha k_1} |k_\alpha\rangle = \sum_{k_1} G_{k_1 k_1} |k_1\rangle + \sum_{k_2} G_{k_2 k_1} |k_2\rangle. \quad (37)$$

En effet :

$$\begin{aligned} G|k_1\rangle &= \sum_i C_{i_1 k_1} G|i_1\rangle = \sum_{i,k} C_{i_1 k_1} (D^{-1})_{k i_1} G|k\rangle \\ &= \sum_{i_1, k} \frac{C_{i_1 k_1} (D^{-1})_{k i_1}}{E - E_k + i\varepsilon} \sum_{i_\alpha} D_{i_\alpha k} |i_\alpha\rangle \\ &= \sum_{i_1, k} \frac{C_{i_1 k_1} (D^{-1})_{k i_1}}{E - E_k + i\varepsilon} \sum_{i_\alpha} D_{i_\alpha k} \sum_{k_\alpha, i_\alpha} (C^{-1})_{k_\alpha i_\alpha} |k_\alpha\rangle \end{aligned} \quad (38)$$

D'où

$$G_{k_2 k_1} = \sum_{i_2, k, i_1} \frac{(C^{-1})_{k_2 i_2} D_{i_2 k} (D^{-1})_{k i_1} C_{i_1 k_1}}{E - E_k + i\varepsilon} \quad (39)$$

Nous obtenons ainsi la formule du courant tunnel à appliquer dans le cas de l'utilisation de la méthode de la densité locale, ainsi qu'un moyen d'obtenir les termes qui la composent.

III- MISE EN ŒUVRE : FAISABILITE

Pour évaluer la faisabilité d'un calcul complet du courant en densité locale, nous avons choisi d'appliquer la méthode décrite précédemment au même exemple que celui utilisé au début de ce chapitre et au deuxième chapitre : la surface (110) de GaAs. Nous avons pour cela utilisé le logiciel de calcul de structures périodiques en densité locale commercialisé par la société M.S.I.⁸. Le système simulé est présenté sur la figure 7 (seulement deux mailles élémentaires sont représentées selon chaque direction). Chaque maille contient 30 atomes de fer formant la pointe[†] et 36 atomes de Ga et As formant le substrat de GaAs (110). La périodicité est ici selon les trois directions de l'espace (et non uniquement selon les deux directions du plan de surface du substrat). Cette contrainte est imposée par le logiciel, mais si l'écart entre une pointe et un substrat appartenant à deux mailles différentes est suffisant (ici 100 Å), cela n'a pas de conséquence sur les résultats du calcul car les interactions sont alors trop faibles.

Le logiciel fournit, au terme du cycle de convergence, les valeurs propres du système étudié, et ses fonctions propres sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques. Si nous utilisons le logiciel successivement sur les systèmes composés de la pointe seule, du substrat seul puis de la pointe et du substrat à proximité l'un de l'autre, nous obtenons ainsi le développement des fonctions propres $|k_1\rangle$ et $|k_2\rangle$ des deux régions découplées en fonction de la base de fonctions atomiques $\{|i_\alpha\rangle\}$ ($\alpha = 1$ correspond à la région 1 et $\alpha = 2$ à la région 2), ainsi que le développement des fonctions propres $|k\rangle$ du système couplé, et les énergies propres $E_{k_1}^0$, $E_{k_2}^0$ et E_k correspondantes. Nous avons alors les éléments nécessaires pour calculer les éléments de la matrice de Green $G_{k_2 k_1}$ (équation (39)), puis le courant tunnel I (équation (34)).

Différents calculs ont été effectués pour différentes positions de la pointe. Les résultats sont encore actuellement à l'étude, en vue d'être comparés aux résultats obtenus en liaisons fortes. Nous pouvons cependant d'ores et déjà affirmer la faisabilité de ce

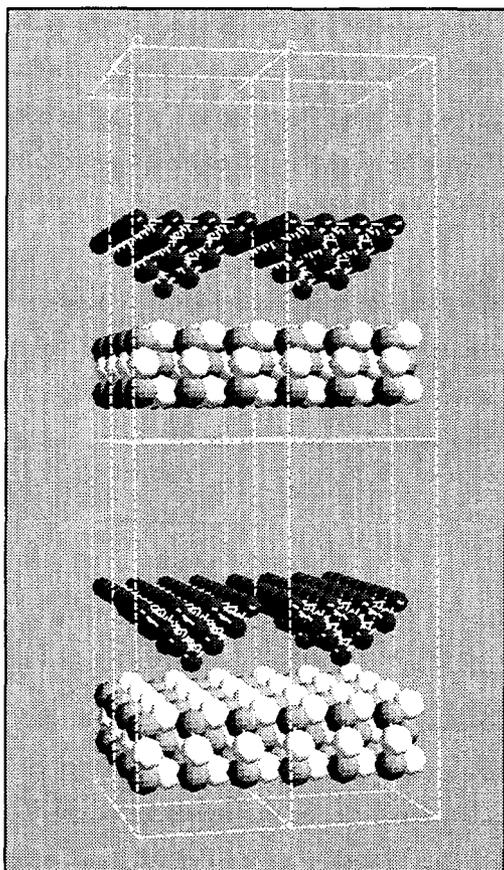


Figure 7 : Système périodique étudié. Deux mailles sont représentées dans chaque direction de l'espace (soit huit mailles en tout). Chaque maille contient une pointe et une fraction du substrat.

calcul. Sans aucune optimisation particulière, le temps de calcul du courant lui-même (sur une station de travail de puissance moyenne) est de quelques dizaines de minutes, alors que la recherche en densité locale des fonctions et valeurs propres du système reste de quelques jours. L'utilisation d'une version plus récente du logiciel, l'optimisation des paramètres utilisés, l'exploitation des faibles différences de potentiel lorsque la pointe est faiblement déplacée (une fois le courant calculé pour une première position de la pointe, le calcul pour des positions voisines peut être considérablement accéléré), les améliorations prévues du logiciel et l'augmentation rapide des capacités informatiques laissent cependant prévoir à brève échéance des temps de calcul inférieurs à la journée (sur une station de travail moyenne).

L'impossibilité d'avoir accès au déroulement du calcul lorsque le logiciel est lancé nous empêche cependant d'obtenir un résultat auto-cohérent. Tel que le logiciel est écrit, il

[†] Des raisons pratiques imposées par la version du logiciel utilisée nous ont conduits à choisir le fer plutôt que le tungstène comme constituant de la pointe.

est en effet impossible d'imposer aux différentes fonctions propres du système des taux d'occupation fixés par les niveaux de Fermi différents des deux réservoirs auxquels sont reliées les électrodes. La polarisation du système ne peut donc être prise en compte, ce qui est gênant lorsque pointe et substrat sont proches du contact (voir troisième chapitre). Il serait nécessaire d'avoir accès au code du logiciel pour y remédier.

D'autres inconvénients sont inhérents à la méthode de la densité locale elle-même. Le potentiel image n'est par exemple pas toujours bien traité. Par contre il serait assez naturel de prendre en compte par la suite la déformation des électrodes due aux forces qu'elles exercent l'une sur l'autre, ceci étant déjà intégré dans les logiciels de calcul en densité locale (optimisation des structures).

Conclusion du chapitre.

Nous avons évalué dans ce chapitre la taille minimale à donner à des agrégats d'atomes représentant la pointe et le substrat pour pouvoir calculer le courant tunnel qui s'établit entre eux. Nous avons remarqué que si ces agrégats sont rendus périodiques, alors cette taille minimale est compatible avec les capacités de calcul en densité locale des ordinateurs moyens actuels. Nous avons alors déterminé la formule du courant tunnel à utiliser dans ce cas. Nous l'avons mis en œuvre sur notre exemple habituel de la surface (110) du GaAs, et conclu à la faisabilité pratique de ce calcul en attendant de comparer ses résultats avec ceux obtenus en liaisons fortes.

Cette méthode de calcul n'offrira tout son intérêt que lorsque la polarisation du système pourra être prise en compte. Elle présentera alors une description plus précise et plus complète des phénomènes intervenant lorsque la pointe est quasiment au contact avec la surface, condition couramment rencontrée lors de la manipulation d'atomes. Mais les temps de calcul sont alors considérablement augmentés. Cette voie reste cependant très intéressante à explorer.

REFERENCES

- ¹ Voir par exemple J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia et H. Rohrer, *Phys. rev. lett.* 57 (4), 444 (1986).
- ² P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. rev. B* 136, 864 (1964).
- ³ W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. rev. A* 140, 1133 (1965).
- ⁴ H. Margenau et G. M. Murphy, « The mathematics of physics and chemistry », Internatinal student editions (1956) – page 209.
- ⁵ W. Kohn et L. J. Sham, *op. cit.* (1965).
- ⁶ J. Andzelm, C. Kölmel et A. Klamt, *J. chem. phys.* 103, 9312 (1995).
- ⁷ L. Verluis et T. Ziegler, *J. chem. phys.* 88, 3322 (1988).
- ⁸ Dsolid 4.0.0 de Molecular Simulations (M.S.I.), San Diego, dans les environnements Insight II 4.0.0 ou Cerius² 3.5 de M.S.I.

Le calcul du courant tunnel qui s'établit entre la pointe et l'échantillon d'un microscope à champ proche est un problème difficile à cause des multiples diffusions des électrons lors de leur transfert d'une électrode à l'autre, à cause des nombreuses interactions pointe-substrat (interactions électrostatiques, forces réciproques et déformations qui en résultent, etc.), et car les échelles macroscopiques et atomiques doivent être simultanément prises en compte. Ces difficultés se font d'autant plus sensibles lorsque la pointe s'approche beaucoup du substrat.

La méthode de calcul que nous avons proposée offre une description raisonnable d'une bonne partie des effets physiques qui interviennent, et les techniques qu'elle utilise sont simples et éprouvées : les diffusions multiples sont traitées en utilisant les fonctions de Green, la structure géométrique et électronique est décrite dans le cadre de la méthode des liaisons fortes, et les interactions électrostatiques sont calculées grâce à une méthode d'ajustement de charges virtuelles spécialement mise au point. Les délais de mise en œuvre sont donc limités et les temps de calcul réduits (quelques dizaines de secondes à quelques minutes par courant calculé). De plus, la description électrostatique du système étant améliorée, des distances pointe-substrat plus réduites deviennent accessibles.

Les résultats obtenus grâce à cette méthode sont satisfaisants lorsqu'ils sont comparés à un exemple expérimental répandu : la surface (110) du GaAs. Le déplacement des maxima de l'image de microscopie tunnel avec la polarisation appliquée est par exemple retrouvé. Des conclusions intéressantes peuvent par ailleurs être tirées du calcul du potentiel macroscopique, comme l'influence sur le courant tunnel de la formation d'une zone de charge d'espace et de l'accumulation de charges sur la surface des électrodes, la similitude du potentiel électrique en surface du substrat avec celui du cas unidimensionnel, la portée latérale réduite du champ en surface du substrat (d'où la possibilité d'oxydations très localisées de surfaces passivées), ou l'influence d'états de surface ou d'une couche de diélectrique (oxyde ou eau) sur le potentiel de surface.

L'utilisation de cette méthode de calcul peut aussi aider à l'interprétation d'un certain nombre de résultats expérimentaux. Elle permet par exemple de mieux comprendre les variations de la hauteur apparente de la barrière de potentiel qui sépare les deux électrodes, lorsque leur écart se réduit. On peut ainsi attribuer les fortes différences de mesures parfois observées, et les problèmes de reproductibilité qui en résultent, à

l'adsorption d'atomes étrangers à l'extrémité de la pointe. La méthode peut également être avantageusement utilisée pour étudier les défauts ponctuels de surface à l'aide d'un microscope à effet tunnel. On peut ainsi remarquer que, selon le défaut observé (position des niveaux de transition dans la bande interdite, valeur des sections de capture), selon l'état du substrat (dopage, position du niveau de Fermi, température), et selon la polarisation appliquée une conduction à travers les niveaux associés aux défauts peut, ou non, avoir lieu. Ceci doit se traduire entre autres sur les courbes de spectroscopie par la présence ou non d'un ou plusieurs pics dans la bande interdite. Nous pouvons ainsi comprendre les différentes mesures apparemment contradictoires qui ont été effectuées, et mieux les interpréter (en ce qui concerne par exemple le nombre de pics observés).

La démarche que nous avons présentée possède malgré tout certains inconvénients. La forme de la barrière de potentiel est par exemple fortement idéalisée, ce qui est gênant lorsque pointe et substrat deviennent très proches. Dans ces conditions, négliger les recouvrements des orbitales atomiques n'est également pas sans conséquences, ainsi qu'ignorer le rôle des forces pouvant déformer les électrodes. Pour pouvoir étudier plus précisément les manipulations d'atomes une perspective théorique intéressante serait donc la transposition de notre approche au cadre de la méthode de la densité locale. Une partie des inconvénients seraient ainsi résolus. Nous en avons ébauché les contours et évalué la faisabilité technique. Malgré un allongement considérable des temps de calcul son application pourrait être très utile.

D'un point de vue expérimental, un prolongement possible concernerait l'étude des défauts ponctuels de surface. Il serait par exemple intéressant de constater un écrêtage du courant lorsque la pointe se rapproche d'un défaut et que la polarisation est adéquate, obtenant par là une mesure des taux d'émission et de capture du défaut. Il serait également utile de vérifier l'apparition ou la disparition de pics de spectroscopie en fonction du dopage du substrat. Il serait enfin instructif d'observer individuellement dans le temps, lorsque les taux d'émission et de capture du défaut sont faibles (par exemple à basse température), la charge et la décharge successives du défaut par ces effets sur le courant.

I- METHODES DE CALCUL DES FONCTIONS DE GREEN

Nous présentons ici deux méthodes de calcul des fonctions de Green utilisées au deuxième chapitre : les méthodes de récursion (section Chapitre PremierI-1-) et de décimation (section Chapitre PremierI-2-).

1- Méthode de récursion.

Tri-diagonalisation.

Soit $g(E)$ la fonction de Green de l'hamiltonien H à l'énergie E . L'hamiltonien H est supposé connu dans la base $\{|\varphi_n\rangle\}$. La première étape de la méthode consiste à écrire H dans une nouvelle base $\{|i\rangle\}$ orthonormée telle que H y soit tri-diagonale, et telle que $|1\rangle = |\varphi_n\rangle$. La tri-diagonalité de H dans la base $\{|i\rangle\}$ implique que

$$H|i\rangle = c_i|i+1\rangle + a_i|i\rangle + b_i|i-1\rangle. \quad (1)$$

Il est donc possible d'exprimer le vecteur $|i+1\rangle$ à partir des vecteurs $|i\rangle$ et $|i-1\rangle$.

Choissant $c_i = 1$, cela donne :

$$|i+1\rangle = H|i\rangle - a_i|i\rangle - b_i|i-1\rangle. \quad (2)$$

De plus, la base $\{|i\rangle\}$ recherchée devant être orthonormée, cela implique que $\langle i|i+1\rangle = 0$ et $\langle i-1|i+1\rangle = 0$. Appliqué à l'équation (2) on en déduit

$$a_i = \frac{\langle i|H|i\rangle}{\langle i-1|i-1\rangle} \text{ et } b_i = \frac{\langle i|i\rangle}{\langle i-1|i-1\rangle}. \quad (3)$$

En utilisant comme premiers termes

$$|1\rangle = |\varphi_n\rangle \text{ et } |2\rangle = H|1\rangle - a_1|1\rangle \quad (4)$$

et en appliquant par itérations successives les relations (3) et (2), la base $\{|i\rangle\}$ est ainsi entièrement déterminée et la forme de H dans cette base est

$$H = \begin{bmatrix} a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ b_1 & a_2 & b_3 & \ddots \\ 0 & b_2 & a_3 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (5)$$

Termes diagonaux de la fonction de Green.

Ayant tri-diagonalisé H à partir de la fonction $|\varphi_n\rangle$, il devient possible de calculer le terme $\langle \varphi_n | g(E) | \varphi_n \rangle = \langle 1 | g(E) | 1 \rangle$. On montre en effet que ce terme peut s'écrire

$$\langle \varphi_n | g(E) | \varphi_n \rangle = \frac{1}{E - a_1 - \frac{b_1}{E - a_2 - \frac{b_2}{\ddots}}} \quad (6)$$

Or ces termes a_i et b_i tendent vers une constante quand i devient grand (une bonne approximation est d'aller jusqu'à $i = N$, où $N > 10$ ou 15). Cela revient à écrire que

$$\langle \varphi_n | g(E) | \varphi_n \rangle = \frac{1}{E - a_1 - \frac{b_1}{E - a_2 - \frac{b_2}{\ddots} \frac{1}{E - a_N - b_N g}}} \quad (7)$$

où

$$g = \frac{1}{E - a_N - b_N g} \quad (8)$$

et donc

$$g = \frac{E - a_N \pm \sqrt{(E - a_N)^2 - 4 b_N}}{2 b_N} \quad (9)$$

(Le signe choisi dans l'équation (9) est celui qui rend la partie imaginaire de g négative – car g est l'opposée d'une densité d'état qui est toujours positive)

Termes non diagonaux.

Les termes non diagonaux $\langle \varphi_n | g | \varphi_n \rangle$ de la fonction de Green peuvent se déduire des termes diagonaux grâce à l'une des relations suivantes :

$$\langle \varphi_n | g | \varphi_n \rangle = \frac{1}{4} [\langle \varphi_n + \varphi_n | g | \varphi_n + \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n - \varphi_n | g | \varphi_n - \varphi_n \rangle] \quad (10)$$

ou

$$\langle \varphi_n | g | \varphi_n \rangle = \frac{1}{2} [\langle \varphi_n + \varphi_n' | g | \varphi_n + \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | g | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n' | g | \varphi_n \rangle]. \quad (11)$$

Les termes diagonaux $\langle \varphi_n \pm \varphi_n' | g | \varphi_n \pm \varphi_n \rangle$ se calculent par la même méthode que les termes $\langle \varphi_n | g | \varphi_n \rangle$, en choisissant cette fois comme premier terme de la tri-diagonalisation, à la place de (4),

$$|1\rangle = |\varphi_n + \varphi_n'\rangle. \quad (12)$$

2- Méthode de décimation.

La méthode de décimation est particulièrement bien adaptée au calcul des fonctions de Green dans le cas de surfaces cristallines périodiques selon le plan de surface. D'après le théorème de Bloch les fonctions propres du système peuvent alors se chercher, plutôt que sous la forme d'une combinaison linéaire pure d'orbitales atomiques, selon l'expression suivante :

$$\Psi_{n, k_{\parallel}}^{\alpha, n_{\perp}}(\vec{r}) = \sum_{\alpha, n_{\perp}}^{N_{\alpha}, N_{\perp}} C_{n, k_{\parallel}}^{\alpha, n_{\perp}} \Phi_{k_{\parallel}}^{\alpha, n_{\perp}}(\vec{r}), \quad (13)$$

avec

$$\Phi_{k_{\parallel}}^{\alpha, n_{\perp}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{n_{\parallel}}^{N_{\parallel}} e^{i \vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{n_{\parallel}, \alpha}} \varphi^{\alpha, n_{\perp}, n_{\parallel}}(\vec{r}) \quad (14)$$

où n est l'indice de la fonction propre considérée, \vec{k}_{\parallel} est la projection sur le plan de surface d'un vecteur \vec{k} du réseau réciproque, $\varphi^{\alpha, n_{\perp}, n_{\parallel}}(\vec{r})$ est l' $\alpha^{\text{ième}}$ orbitale de la maille $(n_{\parallel}, n_{\perp})$ et $\vec{R}_{n_{\parallel}, \alpha}$ est la projection de la position de son centre sur le plan de surface (l'indice n_{\parallel} numérote la maille considérée dans un plan parallèle à la surface et l'indice n_{\perp} selon une direction perpendiculaire). La fonction recherchée étant une combinaison linéaire de fonctions $\Phi_{k_{\parallel}}^{\alpha, n_{\perp}}$, il est possible de réécrire toutes les matrices dans la base $\left\{ \Phi_{k_{\parallel}}^{\alpha, n_{\perp}} \right\}$ qu'elles forment. Dans cette base les termes $H_{\alpha, n_{\perp}, \alpha', n_{\perp}}^B$ de l'hamiltonien sont liés aux termes $H_{\alpha, n_{\perp}, n_{\parallel}, \alpha', n_{\perp}, n_{\parallel}}^O = \langle \varphi^{\alpha, n_{\perp}, n_{\parallel}} | H | \varphi^{\alpha', n_{\perp}, n_{\parallel}} \rangle$ de l'hamiltonien écrit dans la base des orbitales atomiques par la relation :

$$H_{\alpha n_{\perp}, \alpha' n_{\perp}}^B = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{n_{\parallel}, n_{\parallel}'} e^{i \vec{k}_{\parallel} (\overline{R_{n_{\parallel}, \alpha'} - R_{n_{\parallel}, \alpha}})} H_{\alpha n_{\perp}, n_{\parallel}, \alpha' n_{\perp}, n_{\parallel}'}^O \quad (15)$$

En pratique, à cause de la décroissance exponentielle des orbitales, on limitera la somme apparaissant dans l'équation (15) aux atomes voisins (premiers à troisièmes). L'utilisation des fonctions de Bloch $\Phi_{k_{\parallel}}^{\alpha n_{\perp}}$ nous permet de réduire la dimension des matrices de $(N_{\alpha} N_{\perp} N_{\parallel x} N_{\parallel y})^2$ termes à $(N_{\alpha} N_{\perp})^2$ termes. En revanche le nombre de matrices a été théoriquement multiplié par N_{\parallel}^2 , puisque l'on peut former une base de Bloch par vecteur \vec{k}_{\parallel} . Dans la pratique il suffit de ne prendre en compte que quelques vecteurs \vec{k}_{\parallel} pour obtenir une très bonne précision des résultats (et une vraie périodicité).

L'étape suivante consiste à regrouper les atomes (et donc les fonctions de Bloch correspondantes) par « plaques » de quelques couches, et à remarquer que l'interaction entre fonctions de plaques différentes n'est non négligeable que si elles appartiennent à des plaques contiguës. L'hamiltonien dans la base des fonctions de Bloch a alors la forme suivante :

$$H = \begin{bmatrix} H_{11}^P & H_{12}^P & 0 & \dots \\ H_{21}^P & H_{22}^P & H_{23}^P & \ddots \\ 0 & H_{32}^P & H_{33}^P & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} (N_{\perp})^2 \text{ termes} \quad (16)$$

où chaque terme H_{ij}^P est une matrice-bloc de $(N_{\alpha})^2$ termes contenant les termes $H_{\alpha n_{\perp}, \alpha' n_{\perp}}^B$ des plaques i et j correspondantes. Or la matrice de Green G répond à l'équation suivante :

$$(I E - H)G = I. \quad (17)$$

En substituant la forme (16) dans l'équation (17) on obtient la relation :

$$\begin{bmatrix} A_1 G_{11} + B_1 G_{12} & \dots & \dots \\ C_1 G_{11} + D_1 G_{12} + B_1 G_{13} & \dots & \dots \\ \vdots & C_1 G_{12} + D_1 G_{13} + B_1 G_{14} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 & \dots \\ 0 & I & \dots \\ 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$A_1 = D_1 = I E - H_{11}$$

avec $B_1 = -H_{21}$

$$C_1 = -H_{12}$$

Notons E_{ij} l'équation de la $i^{\text{ème}}$ ligne et de la $j^{\text{ème}}$ colonne de (18). En utilisant les équations E_{23} et E_{45} , on peut éliminer G_{12} et G_{14} des équations E_{11} et E_{12} . On obtient un nouveau système de deux équations de la forme

$$\left\{ \begin{array}{l} A_2 G_{11} + B_2 G_{13} = I \\ C_2 G_{11} + D_2 G_{13} + B_2 G_{15} = 0 \end{array} \right. \text{ avec } \begin{array}{l} A_2 = A_1 - B_1 D_1^{-1} C_1 \\ B_2 = -B_1 D_1^{-1} B_1 \\ C_2 = -C_1 D_1^{-1} C_1 \\ D_2 = D_1 - B_1 D_1^{-1} C_1 - C_1 D_1^{-1} B_1 \end{array} \quad (19)$$

Le système (19) est formellement le même que celui constitué par les équations E_{1j} et E_{2j} du système (18). La même opération peut donc être renouvelée avec les nouvelles constantes A_2 et D_2 . Après p itérations, la première équation du $p^{\text{ième}}$ système est

$$A_{p+1} G_{11} + B_{p+1} G_{1,p+1} = 0. \quad (20)$$

Or on peut alors négliger le terme $G_{1,p+1}$ car les interactions entre la première et la $p^{\text{ième}}$ couche sont très réduites. Ainsi on obtient finalement la fonction de Green de la première plaque :

$$G_{11}^{(B)} = A_{p+1}^{-1}. \quad (21)$$

Il ne reste plus qu'à repasser de la base des fonctions de Bloch à celle des orbitales atomiques en remarquant que l'équation (15) étant une série de Fourier, ses termes peuvent s'écrire

$$G_{\alpha n_{\perp} n_{\parallel}, \alpha' n_{\perp}' n_{\parallel}'}^O = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \int_{ZB} e^{i \vec{k}_{\parallel} (\overline{R_{n_{\parallel}} \alpha} - \overline{R_{n_{\parallel}} \alpha'})} G_{\alpha n_{\perp}, \alpha' n_{\perp}'}^B \cdot d \vec{k}_{\parallel} \quad (22)$$

où l'intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) peut en réalité se réduire avec une très bonne précision à une somme pondérée sur quelques vecteurs \vec{k}_{\parallel} .

II- HAMILTONIEN DE TRANSFERT ET POTENTIEL IMAGE

Nous avons utilisé dans le deuxième chapitre le modèle de Bardeen pour calculer l'hamiltonien de transfert d'une région 1 vers une région 2 de l'espace. La méthode consiste à supposer qu'une combinaison linéaire des fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger dans les régions 1 et 2 découplées est une bonne approximation de la fonction d'onde dans la région intermédiaire. On en déduit ainsi le terme de transfert de chaque fonction d'onde de la région 1 vers chaque fonction d'onde de la région 2.

Ayant supposé le potentiel constant dans tout l'espace excepté dans les régions 1 ou 2, nous avons alors estimé dans notre calcul que les fonctions d'onde des régions 1 et 2 gardaient approximativement leur symétrie sphérique dans la région intermédiaire, tant que l'on ne s'approche pas trop de l'autre région. Les fonctions d'onde utilisées dans le modèle de Bardeen étaient ainsi les fonctions d'onde à symétrie sphérique atomique, où seul le coefficient de décroissance radiale était modifié.

Cependant la forme spatiale de la barrière de potentiel séparant les deux régions peut s'écarter notablement de l'approximation que nous en avons faite, et il est intéressant d'en étudier l'influence sur l'hamiltonien de transfert par des modèles simples.

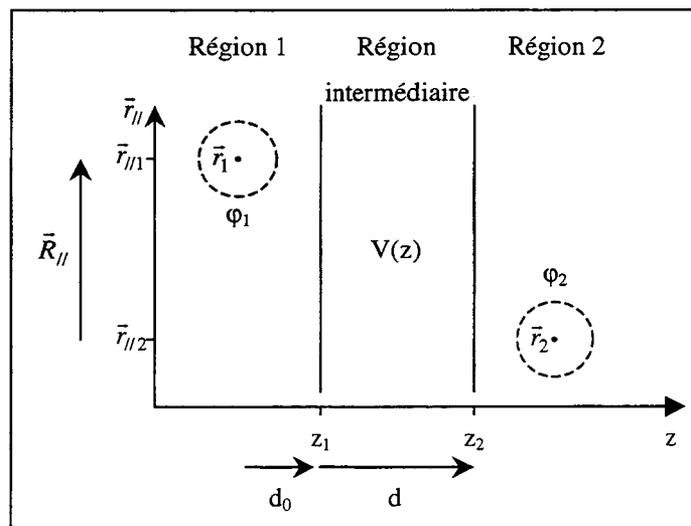


Figure 1 : Système comprenant une barrière de potentiel dans la région intermédiaire.

Supposons donc maintenant qu'une barrière de potentiel constant délimitée par deux plans parallèles sépare les régions 1 et 2 (voir figure 1). C'est le cas par exemple quand les régions 1 et 2 sont des demi-espaces parallèles en vis-à-vis et qu'un électron, pour passer d'une région à l'autre, doit franchir la barrière formée par le potentiel image. Cherchons alors le terme de transfert d'une fonction atomique φ_1 de la région 1 vers une fonction atomique φ_2 de la région 2 (figure 1).

Étant donné la configuration de notre système, il n'est *a priori* plus possible de supposer que les fonctions atomiques gardent leur symétrie sphérique dans la région intermédiaire. Nous supposerons en revanche que ces fonctions ne sont pas modifiées à l'intérieur de leur propre région. La première étape du problème est de calculer, en vue d'utiliser le modèle de Bardeen, l'expression des fonctions atomiques $\varphi_i(x, y, z)$ dans la région intermédiaire. L'équation de Schrödinger que doivent satisfaire ces fonctions d'onde est, dans la région intermédiaire :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(x, y, z) - [E - U(z)] \varphi_i(x, y, z) = 0. \quad (23)$$

La solution générale de cette équation est, en utilisant la méthode classique de séparation des variables et en supposant $U(z)$ constant (ou lentement variable) :

$$\varphi_i(x, y, z) = \sum_{\vec{k}_\parallel = (k_x, k_y)} a_{k_x, k_y} e^{i(k_x x + k_y y)} e^{-\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k^2} |z - z_i|} \quad (24)$$

où

$$k = \sqrt{2m(E - U(z))} / \hbar. \quad (25)$$

Cette solution doit être continue à l'interface région i - région intermédiaire. Or, en imposant $z = z_i$ dans l'équation (24) celle-ci devient simplement la transformée de Fourier inverse d'une fonction $a(k_x, k_y)$. Donc par identification

$$a_{k_x, k_y} = \varphi_i(k_x, k_y) \quad (26)$$

où $\varphi_i(k_x, k_y)$ est la transformée de Fourier de $\varphi_i(x, y, z_i)$, l'orbitale atomique i en $z = z_i$.

Connaissant l'expression des fonctions φ_i dans la région intermédiaire, il devient maintenant possible de calculer le terme de transfert en appliquant la formule de Bardeen (voir deuxième chapitre) :

$$V_{ij} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_{12}} [\varphi_i \vec{\nabla} \varphi_j^* - \varphi_j^* \vec{\nabla} \varphi_i] ds_{12} \quad (27)$$

où S_{12} est une surface quelconque séparant les régions 1 et 2. En choisissant comme surface de séparation le plan $z = z_S$ où $z_1 \leq z_S \leq z_2$ et en appliquant l'équation (27) à nos fonctions $\varphi_i(x, y, z_i)$, nous obtenons l'expression suivante :

$$V_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m} \iint d\bar{r}_{11} \iint d\bar{k}_{11} \iint d\bar{k}'_{11} \left[\sqrt{k_{11}^2 + k^2} + \sqrt{k_{11}'^2 + k^2} \right] \varphi_1(\bar{k}_{11}) \varphi_2(\bar{k}'_{11}) \times e^{i \bar{k}_{11} (\bar{r}_{11} - \bar{r}_{111})} e^{-i \bar{k}'_{11} (\bar{r}_{11} - \bar{r}_{112})} e^{-\sqrt{k_{11}^2 + k^2} (z_S - z_1)} e^{\sqrt{k_{11}'^2 + k^2} (z_2 - z_S)} \quad (28)$$

Or

$$\iint d\bar{r}_{11} e^{i (\bar{k}_{11} - \bar{k}'_{11}) \bar{r}_{11}} = \delta(\bar{k}_{11} - \bar{k}'_{11}). \quad (29)$$

Donc

$$V_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m} \iint d\bar{k}_{11} 2 \sqrt{k_{11}^2 + k^2} \varphi_1(\bar{k}_{11}) \varphi_2(\bar{k}_{11}) e^{i \bar{k}_{11} \bar{R}_{11}} e^{-\sqrt{k_{11}^2 + k^2} d} \quad (30)$$

avec

$$\bar{R}_{11} = \bar{r}_{112} - \bar{r}_{111} \text{ et } d = z_2 - z_1.$$

Appliquons cette formule au cas où les fonctions φ_i et φ_2 sont des fonctions atomiques s :

$$\varphi_i(x, y, d_0) = \frac{A_i}{k_0 \sqrt{x^2 + y^2 + d_0^2}} e^{-k_0 \sqrt{x^2 + y^2 + d_0^2}} \quad (31)$$

où

$$d_0 = |z_i - z_{ri}|.$$

Calculons pour commencer leur transformée de Fourier :

$$\begin{aligned} \varphi_i(k_x, k_y) &= B_i \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx k_0^{-1} (x^2 + y^2 + d_0^2)^{-1/2} e^{-k_0 \sqrt{x^2 + y^2 + d_0^2}} e^{i (k_x x + k_y y)} \\ &= k_0^{-1} B_i \int_{-\infty}^{\infty} dy K_0 \left[\sqrt{y^2 + d_0^2} \sqrt{k_0^2 + k_x^2} \right] e^{i k_y y} \\ &= \frac{\pi}{2} B_i k_0^{-1} (k_x^2 + k_y^2 + k_0^2)^{-1/2} e^{-d_0 \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_0^2}} \end{aligned} \quad (32)$$

La fonction K_0 est la fonction de Bessel modifiée du troisième type et les transformées de Fourier sont tirées de tables¹. En introduisant ces fonctions $\varphi_i(k_x, k_y)$ dans l'équation de Bardeen (30), nous obtenons donc

$$V_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{2} B_1 B_2 k_0^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_0^2)^{-1} \quad (33)$$

$$\times e^{-2d_0 \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_0^2}} e^{-d \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k^2}} e^{i(k_x X + k_y Y)}$$

(X et Y sont les coordonnées de \vec{R}_{II}).

Le cas particulier où $k_0 = k$ peut se résoudre algébriquement, de la même manière que précédemment² :

$$V_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{2} B_1 B_2 k^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_x (k_x^2 + k_y^2 + k^2)^{1/2}$$

$$\times e^{-(2d_0+d)\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k^2}} e^{i(k_x X + k_y Y)}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{2} B_1 B_2 k^{-1} \frac{\pi^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y K_0 \left[\sqrt{k_y^2 + k^2} \sqrt{(2d_0 + d)^2 + X^2} \right] e^{i k_y Y} \quad (34)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{2} B_1 B_2 k^{-1} \frac{\pi^3}{8} (X^2 + Y^2 + (2d_0 + d)^2)^{-1/2} e^{-k \sqrt{X^2 + Y^2 + (2d_0 + d)^2}}$$

$$= C \varphi_i(X^2, Y^2, 2d_0 + d)$$

Le résultat obtenu est le même que celui que nous avons trouvé dans le deuxième chapitre avec notre précédente approximation (voir première ligne du tableau 3 du deuxième chapitre). Ceci est normal car choisir $k_0 = k$ revient à ne pas appliquer de barrière de potentiel entre les régions 1 et 2, et donc à imposer un potentiel constant dans tout l'espace (sauf au proche voisinage de \vec{r}_1 et \vec{r}_2), comme nous l'avons fait précédemment.

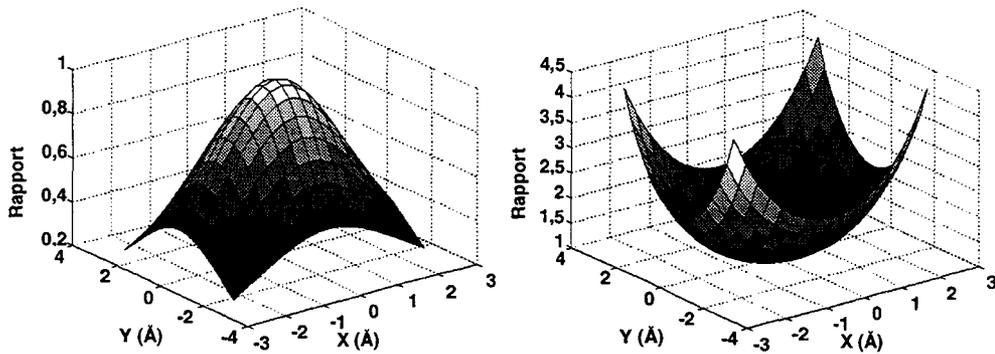


Figure 2 : Rapport entre le terme de transfert calculé avec l'équation (33) sur celui calculé comme au deuxième chapitre, en fonction de l'écart latéral (X, Y) des atomes, pour une barrière de potentiel de largeur $d = 10 \text{ \AA}$ et deux valeurs de k_0 ($k_0 = 0,5 \times k$ - à gauche - et $k_0 = 1,5 \times k$); $k = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$, $d_0 = 2,5 \text{ \AA}$.

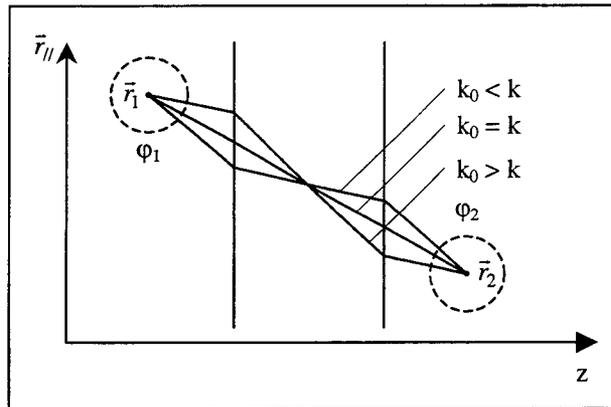


Figure 3 : Trajectoires où l'action est minimale pour trois valeurs de k_0 .

La résolution de l'équation (33), dans le cas où $k_0 \neq k$, ne peut se faire que numériquement. La figure 2 présente le rapport entre le terme de transfert calculé avec l'équation (33) sur celui calculé comme au deuxième chapitre, en fonction de l'écart latéral (X, Y) des atomes, pour une barrière de potentiel de largeur d et deux valeurs de k_0 ($k_0 > k$ et $k_0 < k$). Comme nous pouvons le constater, la décroissance du terme de transfert est plus rapide qu'au deuxième chapitre si $k_0 > k$ et moins rapide si $k_0 < k$. Cela se comprend en remarquant que l'action quasi-classique (voir deuxième chapitre) sur le trajet qui la minimise est plus grande dans un cas que dans l'autre (voir figure 3).

En ce qui concerne la microscopie en champ proche nous nous trouvons bien sûr dans le cas $k_0 < k$, ce qui amènerait à penser que nous avons surestimé la décroissance latérale des termes d'interaction dans le deuxième chapitre, et donc surestimé également la

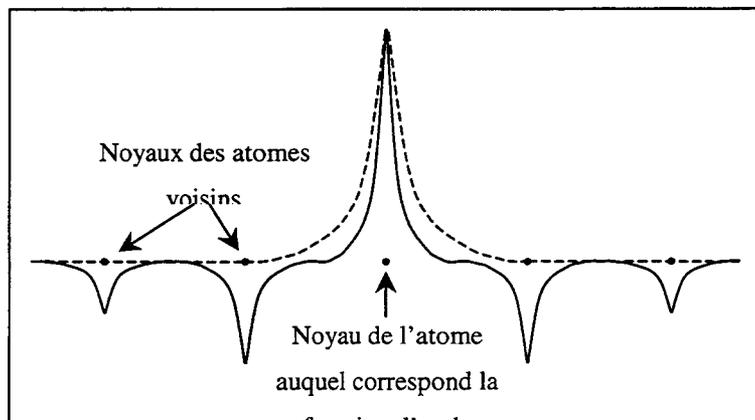


Figure 4 : Formes des fonctions d'ondes orthonormalisées de liaisons fortes (traits pleins). Trait en tirets : Orbitale atomique.

rugosité des surfaces. Il faut cependant garder à l'esprit que notre calcul est effectué dans le cadre d'une approximation en liaisons fortes. Or dans cette approximation d'une part les recouvrements entre fonctions d'onde sont négligés, d'autre part les interactions entre fonctions d'onde sont calculées à partir de paramètres résultant de moyennes affectées à des points situés au centre des atomes. Négliger les recouvrements revient à remplacer la base des orbitales atomiques par des fonctions orthonormalisées, dont l'allure est donnée par la figure 4. Quant à la deuxième remarque – la physique du système se réduit à des moyennes affectées à des points de l'espace – elle pourrait nous amener à considérer le problème différemment : ces points seraient situés sur les limites de la barrière de potentiel, et les fonctions d'onde seraient en ces points des fonctions δ de Dirac. Leur transformée de Fourier serait donc constantes et l'équation (30) deviendrait, en utilisant toujours les tables de transformées³,

$$\begin{aligned}
V_{12} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x 2 \sqrt{k^2 + k_x^2 + k_y^2} e^{-i(k_x X + k_y Y)} e^{-\sqrt{k^2 + k_x^2 + k_y^2} d} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{d}{d(d)} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x e^{-i(k_x X + k_y Y)} e^{-\sqrt{k^2 + k_x^2 + k_y^2} d} \right\} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{d}{d(d)} \left\{ \frac{d}{\sqrt{X^2 + d^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y e^{-i k_y Y} \sqrt{k^2 + k_y^2} K_1 \left[\sqrt{X^2 + d^2} \sqrt{k^2 + k_y^2} \right] \right\} \quad (35) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{d}{d(d)} \left\{ 2 \sqrt{2\pi} k^{3/2} d (X^2 + Y^2 + d^2)^{3/4} K_{-3/2} \left[k \sqrt{X^2 + Y^2 + d^2} \right] \right\} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi k^3 r^{-5} e^{-r'} \left[-r'^2 (1 + r') + d'^2 (3 + 3r' + r'^2) \right]
\end{aligned}$$

avec

$$r' = k \sqrt{X^2 + Y^2 + d^2} \quad \text{et} \quad d' = k d.$$

Remarquons qu'en $d' = 0$ la décroissance de V_{12} est en $r'^{-5} e^{-r'}$ et non plus en $r'^{-1} e^{-r'}$ comme précédemment. Représentons le rapport R en fonction de l'écart transversal ρ entre les atomes et de la largeur d de la barrière de potentiel :

$$R(\rho, d) = \left[\frac{V_{12}(\rho, d)}{V_{12}(0, d)} \right]^2 \quad (36)$$

$$\text{avec } F_{12}(\rho, d) = (\rho^2 + d^2)^{-1} e^{-k \sqrt{\rho^2 + d^2}} \quad \text{où } \rho = \sqrt{X^2 + Y^2}$$

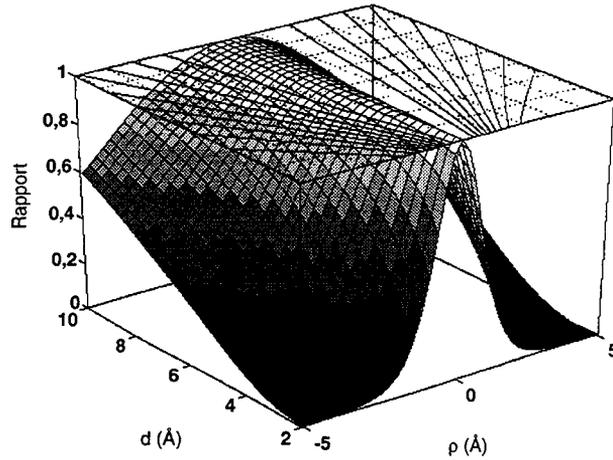


Figure 5 : Rapport de l'équation (36) en fonction de d et ρ ;
 $k = 1/\text{Å}$.

($F_{12}(\rho, d)$) est le terme de décroissance calculé comme au deuxième chapitre ; le rapport est un carré car le courant est proportionnel au carré des termes de transfert). Nous remarquons cette fois (figure 5) que, lorsque la largeur de la barrière de potentiel est faible, la décroissance latérale du terme de transfert est plus rapide que celle calculée au deuxième chapitre.

Ces quelques résultats nous montrent combien la détermination de la matrice de transfert est délicate dans le calcul du courant tunnel en liaisons fortes, des approximations plus fines que celles faites au deuxième chapitre nous conduisant rapidement aux limites de l'approximation des liaisons fortes. Cependant les expressions des termes de la matrice de transfert choisies au deuxième chapitre semblent être un bon compromis, quoique entraînant peut-être une sous-estimation de leur décroissance latérale, et donc de la rugosité des images.

III- CALCUL DU COEFFICIENT DE TRANSMISSION D'UNE BARRIERE A UNE DIMENSION DE FORME QUELCONQUE

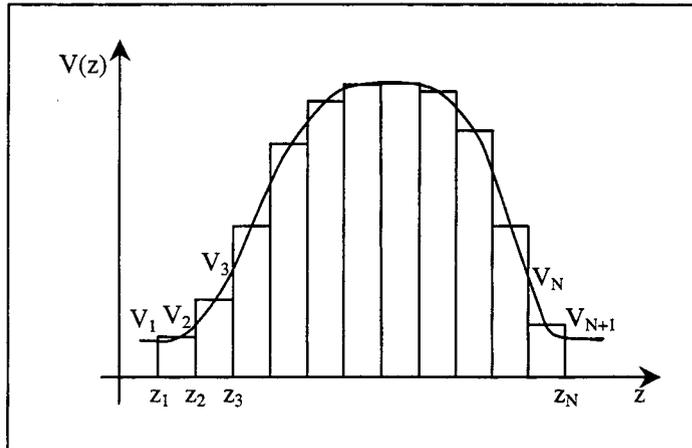


Figure 6 : Découpage de la barrière de potentiel en barrières élémentaires carrées.

La barrière de potentiel est divisée en une série de N barrières carrées de faible largeur (figure 6). L'équation de Schrödinger pour chaque barrière est

$$\frac{d^2\Psi_n}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_n) \Psi_n = 0. \quad (37)$$

Les fonctions d'onde y sont donc de la forme

$$\begin{aligned} \Psi_n &= A_n e^{i k_n z} + B_n e^{-i k_n z} & \text{si } 1 \leq n \leq N \\ \Psi_{N+1} &= A_{N+1} e^{i k_{N+1} z} & \text{si } n = N + 1 \end{aligned} \quad (38)$$

où

$$k_n = \frac{\sqrt{2m(E - V_n)}}{\hbar}. \quad (39)$$

Les conditions aux limites s'écrivent alors

$$\begin{aligned} \Psi_n(z_n) &= \Psi_{n+1}(z_n) \\ \frac{d\Psi_n}{dz}(z_n) &= \frac{d\Psi_{n+1}}{dz}(z_n) \end{aligned} \quad (40)$$

ce qui implique si $1 \leq n \leq N-1$:

$$A_n e^{i k_n z_n} + B_n e^{-i k_n z_n} = A_{n+1} e^{i k_{n+1} z_n} + B_{n+1} e^{-i k_{n+1} z_n} \quad (41)$$

$$k_n (A_n e^{i k_n z_n} - B_n e^{-i k_n z_n}) = k_{n+1} (A_{n+1} e^{i k_{n+1} z_n} - B_{n+1} e^{-i k_{n+1} z_n}) \quad (42)$$

et si $n = N$:

$$A_N e^{i k_N z_N} + B_N e^{-i k_N z_N} = A_{N+1} e^{i k_{N+1} z_N} \quad (43)$$

$$k_N (A_N e^{i k_N z_N} - B_N e^{-i k_N z_N}) = k_{N+1} A_{N+1} e^{i k_{N+1} z_N} . \quad (44)$$

Exprimons A_n et B_n en fonction de A_{n+1} et B_{n+1} . Pour $1 \leq n \leq N-1$, $k_n \times (41)+(42)$ permet d'obtenir

$$\frac{A_n}{A_{n+1}} = \frac{k_n + k_{n+1}}{2 k_n} e^{i (k_{n+1} - k_n) z_n} \frac{A_{n+1}}{A_{n+1}} + \frac{k_n - k_{n+1}}{2 k_n} e^{-i (k_{n+1} + k_n) z_n} \frac{B_{n+1}}{A_{n+1}} \quad (45)$$

et $k_n \times (41)-(42)$ donne

$$\frac{B_n}{A_{n+1}} = \frac{k_n - k_{n+1}}{2 k_n} e^{i (k_{n+1} + k_n) z_n} \frac{A_{n+1}}{A_{n+1}} + \frac{k_n + k_{n+1}}{2 k_n} e^{i (-k_{n+1} + k_n) z_n} \frac{B_{n+1}}{A_{n+1}} . \quad (46)$$

Pour $n = N$, $k_n \times (43)+(44)$ donne

$$\frac{A_N}{A_{N+1}} = \frac{k_N + k_{N+1}}{2 k_N} e^{i (k_{N+1} - k_N) z_N} \quad (47)$$

et $k_n \times (43)+(44)$ donne

$$\frac{B_N}{A_{N+1}} = \frac{k_N - k_{N+1}}{2 k_N} e^{i (k_{N+1} + k_N) z_N} . \quad (48)$$

Le coefficient de transmission, par définition

$$T = \left| \frac{A_{N+1}}{A_1} \right|^2 \frac{k_{N+1}}{k_1} , \quad (49)$$

s'obtient alors par récursion en utilisant les équations (45) à (48), en partant de $n = N$ et en remontant progressivement jusqu'à $n = 1$.

REFERENCES

- ¹ H. Bateman, « Tables of integral transforms – volume I » (1954) – équations (27) page 17 puis (43) page 26.
- ² H. Bateman, *op. cit.* (1954) – équations (27) page 17 puis (43) page 26.
- ³ H. Bateman, *op. cit.* (1954) – équations (26) page 16 puis (45) page 56.

RESUME

Nous proposons une méthode de calcul simple et rapide du courant en microscopie à effet tunnel. Celle-ci est fondée sur l'utilisation de la technique des liaisons fortes, sur le formalisme des fonctions de Green et sur la théorie de la diffusion. Nous avons pris en compte l'interaction électrostatique entre la pointe et le substrat grâce à une méthode d'ajustement de charges virtuelles spécialement mise au point, qui permet de calculer le potentiel macroscopique. Des distances pointe-substrat plus réduites deviennent ainsi accessibles à la simulation. Les résultats obtenus grâce à ce modèle sont satisfaisants lorsqu'ils sont comparés à un exemple expérimental courant : la surface (110) de GaAs.

Cette méthode est alors utilisée pour aider à l'interprétation de plusieurs résultats expérimentaux. Le premier concerne la mesure de la hauteur apparente de la barrière de potentiel qui sépare les deux électrodes, et ses variations lorsque l'écart diminue. Le rôle de l'état de la pointe est mis en évidence, et les problèmes de reproductibilité des mesures sont attribués à l'adsorption d'atomes étrangers à l'extrémité de la pointe. Le deuxième exemple porte sur l'observation des défauts ponctuels sur la surface du substrat. Nous étudions à quelles conditions une conduction peut s'établir à travers les niveaux du défaut, et les conséquences de celle-ci en imagerie et en spectroscopie. Nous en déduisons un moyen de mesurer les probabilités de capture et d'émission de porteurs du défaut.

Enfin, nous étudions la faisabilité de l'adaptation de la méthode de calcul au cadre de l'approximation de la densité locale. Malgré des temps de calcul beaucoup plus importants, l'étude des manipulations d'atomes deviendrait ainsi possible, et les déformations des électrodes sous l'effet de leurs forces réciproques pourraient être prises en compte.

MOTS-CLEFS

Microscopie à effet tunnel (S.T.M.)
Diffusion
Potentiel électrostatique
Défauts ponctuels de surface

Courant tunnel
Liaisons fortes
Hauteur apparente de barrière
Densité locale (L.D.A.)

