



Université Paris XI - UFR scientifique d'Orsay
-
École doctorale de physique de la région parisienne

THÈSE de Physique

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur en Physique de l'Université Paris XI

par

Guillaume BAFFOU

**Luminescence induite par microscopie à effet tunnel et
étude des propriétés électroniques, chimiques et optiques
de la surface de carbure de silicium 6H-SiC(0001)3×3**

Soutenue le 28 septembre 2007 devant la commission d'examen composée de :

Claude BOCCARA	Examineur
Philippe BOUCAUD	Examineur
Fabrice CHARRA	Rapporteur
Geneviève COMTET	Directeur de thèse
Jean-Jacques GREFFET	Président du jury
Juan-Ariel LEVENSON	Invité
Jean-Yves VEUILLEN	Rapporteur

À mes grands-pères,

Jacques Corbelle

et

Marcel Baffou

Remerciements

C'est lors d'une conférence de Gérard Dujardin à l'ENS de Cachan en 2001 que j'ai pris connaissance des travaux du groupe Nanoscience du Laboratoire de Photophysique Moléculaire. L'idée d'observer et de manipuler l'infiniment petit m'a tout de suite séduit et les applications potentielles en nanosciences, un domaine effervescent au centre des préoccupations modernes, m'ont encouragé à me lancer dans cette voie. J'ai donc réalisé mes stages de licence (L3) et de DEA (M2) dans cette équipe avant d'y entreprendre les trois années de thèse dont il est question dans cet ouvrage.

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse, Geneviève Comtet et Gérard Dujardin. Ils ont tout deux su faire preuve d'une exceptionnelle disponibilité à mon égard. Merci à Gérard Dujardin pour la confiance qu'il m'a témoigné en me proposant ce sujet thèse riche en physique qui a su me passionner pendant trois ans. Merci également à Geneviève Comtet pour son aide et son écoute lors de nos nombreuses discussions.

Ce travail doit également beaucoup à Christian Girard avec qui j'ai eu le privilège et le plaisir de travailler et qui m'a encadré sur la partie théorique. Même si le fruit de notre travail n'apparaît explicitement que dans le dernier chapitre, les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont permis d'affiner ma compréhension de l'« optique sous pointe », thématique transverse de tous ces travaux. C'est également grâce à Christian que j'ai pu m'ouvrir l'esprit vers la communauté de la plasmonique et choisir avec discernement mon orientation post-thèse et je lui en suis infiniment reconnaissant.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Claude Boccara, Philippe Boucaud, Fabrice Charra, Jean-Jacques Greffet, Ariel Levenson et Jean-Yves Veuillen pour m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'être membres du jury lors de ma soutenance de thèse. Un merci plus particulier à Fabrice Charra et Jean-Yves Veuillen qui ont accepté avec enthousiasme le rôle délicat de rapporteurs.

Je remercie également le directeur du Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Philippe Bréchnac, pour m'avoir accueilli et pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes travaux.

Ces travaux de recherche ont été avant tout un travail d'équipe. Je remercie tout particulièrement Andrew Mayne qui m'a beaucoup appris, aidé et soutenu au cours de mes stages et de ma thèse. J'ai eu grand plaisir à le connaître et à travailler en sa compagnie. J'adresse un remerciement sincère et amical à André Szwec, du service mécanique du laboratoire, qui

m'a énormément aidé pendant ma thèse, merci André. Toute ma gratitude à Elizabeth Boer Duchemin qui a toujours trouvé le temps de m'aider dans de très nombreux aspects de ma thèse. Merci à Damien Riedel, mon éternel co-Bureau, et à Georges Raseev pour leur aide précieuse et nos discussions scientifiques toujours enrichissantes.

Ce fut une réelle joie d'avoir pu rencontrer et travailler avec Vincent Huc. Il a su me consacrer de son temps malgré ses multiples activités. Les discussions que nous avons eues m'ont ouvert l'esprit sur la façon dont la recherche scientifique pouvait être menée. C'est un exemple pour moi. Mille mercis à Philippe Sonnet et Louise Stauffer, leur dynamisme et nos discussions ont été un moteur important pour une large partie de mes travaux.

Un grand merci aux thésards et post-docs du groupe : Amandine Bellec, Romain Bernard, Franco Chiaravalotti, Marion Cranney, Edern Tranvouez et Heejun Yang qui ont marqué mon quotidien. Merci également à Naceur Galloul pour son aide et ses astuces Linux.

Dans ces remerciements, je ne saurais oublier les membres des services technique et administratif, André Szvec que j'ai déjà mentionné, mais aussi Marc, Boum, les deux Christophe, Thierry, Raymond, Didier, Olivier, Danielle, Annie, Sandrine, Anne-Marie, Odile et Marie-Claire. Merci pour votre aide précieuse et efficace.

Mon travail de recherche a été complété par des activités d'enseignements dans le cadre d'un monitorat que j'ai eu la chance de pouvoir mener en parallèle à l'Université Paris XI et au Musée des arts et métiers et qui m'ont réellement passionné. Ce fut un réel plaisir de travailler avec Odile Stephan et Catherine Even (de l'université) que je remercie chaleureusement. Merci, merci et merci à Jamila Al-Khatib, Anne d'Argentré et Daniel Thoulouze (du musée) pour m'avoir permis de parler de science à des tout jeunes au travers d'activités originales et très diversifiées. J'en profite pour remercier Séverine Martrenchard pour m'avoir donné l'occasion de participer à des activités du centre de vulgarisation de la connaissance (cvc) de l'université.

Je conclurai mes remerciements par ceux que j'adresse à ma famille pour leur soutien et l'intérêt qu'ils ont porté à mes études même si je devine que le contenu leur a paru s'obscurcissant au cours des années, jusqu'à cette ultime étape. Je remercie donc affectueusement mes grands-parents, mes parents, ma petite fratrie, ainsi que Colette et Jacques qui m'ont fait le grand plaisir de venir aussi assister à ma soutenance de thèse. Merci également à toi Myriam pour ton soutien, mais aussi pour la compréhension dont tu as fait preuve, surtout vers la fin de cette thèse.

Je souhaite adresser un ultime merci à Romain Quidant professeur à l'ICFO à Barcelone avec qui j'entreprends maintenant mes recherches postdoctorales et qui m'a permis de rentrer en France pour préparer ma soutenance dans les meilleures conditions fin septembre 2007.

Barcelone, le 7 octobre 2007

Table des matières

Préface	1
I Techniques et dispositifs expérimentaux	5
1 Le microscope à effet tunnel (STM)	7
1.1 Principe	7
1.2 Dispositif expérimental	9
1.3 Préparation du système	10
2 La spectroscopie tunnel	13
3 La luminescence induite par STM	14
3.1 Principe	14
3.2 Dispositif de collection de lumière	20
Bibliographie	27
II Le carbure de silicium (SiC)	31
1 Introduction	33
2 Structures cristallines du SiC et polytypes	34
3 Propriétés physiques et intérêts technologiques	35
3.1 Propriétés générales	35
3.2 Propriétés électroniques	36
4 Les reconstructions de surface du SiC(0001)/(111)	38
4.1 Généralités	39
4.2 La reconstruction 1×1	39
4.3 La reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	40
4.4 La reconstruction 3×3	41
4.5 La reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$	44
4.6 Le graphène	44
Bibliographie	45
III Transport électronique au travers des états de surface du SiC(0001)3×3	49
1 Introduction	51
2 Présentation des états électroniques de surface	52
2.1 États de surface d'un cristal semiconducteur	52

2.2	Les états électroniques des reconstructions 3×3 et $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	52
2.3	Géométrie des états de surface - modèle DFT	54
3	Spectroscopies tunnel et luminescence induite du SiC(0001) 3×3	56
3.1	Spectroscopies tunnel	56
3.2	Luminescence induite par STM	64
4	Conclusion	69
	Bibliographie	71
IV	Adsorption de phthalocyanines hydrogénées sur SiC(0001)3×3	75
1	Introduction	77
2	Les phthalocyanines	78
2.1	Structures et propriétés	78
2.2	Etudes de phthalocyanines par STM	78
2.3	Méthode de dépôt	79
3	Topographies de molécules	80
3.1	Description	80
3.2	Conditions d'imagerie	82
3.3	Tentatives de luminescence	82
4	Modèle d'adsorption et simulation numérique	83
4.1	Chimisorption concertée par deux groupements imides conjugués . .	83
4.2	Simulations numériques par DFT	84
4.3	Mouvements moléculaires	86
5	Multiplicité des topographies moléculaires	88
5.1	Détail des topographies	88
5.2	Origine des topographies multiples	88
5.3	Statistiques	93
6	Conclusion	95
	Bibliographie	99
V	Modèle de l'émission de lumière par STM	103
1	Introduction	105
2	Influence de la forme de la pointe sur le spectre de la lumière émise par STM	107
2.1	Introduction	107
2.2	Formalisme des tenseurs de Green adapté à la jonction d'un STM .	109
2.3	Résultats	111
3	Exaltation et inhibition de la luminescence d'une molécule	114
3.1	Introduction	114
3.2	Formalisme	114
3.3	Résultats	116
4	Conclusion	118
	Bibliographie	121

Conclusion générale et perspectives	125
Annexes	129
A Modèles de l'imagerie par STM	131
1 Première approche - modèle 1D	133
2 Approche hamiltonienne	135
Bibliographie	139
B La physique des états de Mott-Hubbard	141
1 Expérience de pensée	143
2 Exemples de systèmes physiques	144
3 Modèle de Hubbard	146
Bibliographie	147
C Méthode des tenseurs de Green en électromagnétisme	149
1 Notion de fonction de Green	151
1.1 Approche mathématique	151
1.2 Exemple d'application en électrostatique	152
2 Formalisme des tenseurs de Green	153
2.1 Résolution formelle des équations de Maxwell et propagateur du champ	153
2.2 Équation de Lippmann-Schwinger	157
2.3 Équation de Dyson	160
2.4 Complément : propagateur du champ à proximité d'une interface plane	162
Bibliographie	165

Préface

Contexte scientifique

LES NANOSCIENCES ont bénéficié d'un essor considérable avec l'invention du microscope à effet tunnel en 1982. Dès lors, l'exploration du « nanomonde » n'a cessé de s'accompagner de découvertes fondamentales et de prouesses technologiques dont la plus spectaculaire est sûrement la manipulation d'atomes individuels. À l'échelle du nanomètre, le cloisonnement entre la physique, la biologie et la chimie s'estompe. L'intérêt de la communauté scientifique est, plus que nulle part ailleurs, d'unir des connaissances interdisciplinaires et c'est dans ces conditions que des progrès considérables vont pouvoir être réalisés dans les domaines des nanotechnologies.

Le microscope à effet tunnel (STM) s'avère être bien plus qu'un outil d'imagerie et de manipulation à l'échelle atomique. En particulier, la luminescence induite par STM a suscité un vif intérêt durant ces deux dernières décennies. La lumière issue de la jonction tunnel du microscope peut être appréhendée comme un *moyen d'étude* des surfaces à l'échelle atomique ou de nano-objets individuels, mais aussi comme une *fonction propre* de la jonction pour la conception de nano-sources de photons ou de nanomachines moléculaires.

Les travaux de recherche basés sur la luminescence par STM peuvent se classer en trois grandes catégories.

- La première concerne les recherches fondamentales sur les mécanismes d'émission de lumière. Encore aujourd'hui, le mécanisme responsable de l'émission de lumière d'une jonction tunnel métal/vide/métal demeure controversé et le rôle précis des états de surface pour une jonction tunnel métal/vide/semiconducteur est encore ambigu, notamment dans le cas des semiconducteurs à *gap* indirect comme le silicium.
- Le deuxième axe de recherche concerne la propagation de la lumière dans l'espace confiné de la jonction tunnel. Cette partie met en scène des problèmes d'optique en champ proche et concerne aussi de façon générale toutes les microscopies à champ proche. Parmi les sujets les plus importants, on peut citer l'influence de la géométrie de la jonction sur les propriétés de la lumière émise et la question de l'exaltation ou l'inhibition de fluorescence de molécules individuelles par la proximité d'une pointe métallique.
- Le troisième axe de recherche concerne l'utilisation de cette luminescence comme outil d'analyse des propriétés physiques de surfaces ou de nano-objets individuels. Des

expériences récentes ont démontré que l'utilisation d'une fine couche isolante comme substrat à des expériences de luminescence induite par STM sur des molécules uniques était un moyen efficace pour isoler énergétiquement la molécule de son environnement. Il est ainsi possible d'extraire des informations pertinentes sur les propriétés électroniques et optiques de molécules individuelles à partir du spectre de la lumière émise.

La luminescence induite par STM sur semiconducteur à grand *gap* n'a fait l'objet que de rares études expérimentales. Elle offre pourtant des perspectives intéressantes. Les états de surfaces d'un semiconducteur à grand *gap* sont énergétiquement plus isolés que dans les semiconducteurs usuels, comme le silicium, ce qui laisse présager une interprétation plus claire et une compréhension plus approfondie du rôle des états de surface dans les processus électroniques responsables de l'émission de lumière. Le grand *gap* favorise également le découplage énergétique entre la surface et les nano-objets adsorbés (molécules ou nanocristaux).

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés d'une surface de carbure de silicium (SiC) en tant que substrat pour des expériences de luminescence induite par STM, l'objectif à plus long terme pour le groupe étant de détecter la luminescence induite de nano-objets individuels sur semiconducteur à grand *gap*. En plus de son grand *gap* (3 eV), le SiC possède deux autres propriétés intéressantes. Tout d'abord il est *transparent* ce qui offre une plus grande souplesse quant aux méthodes de collection de la lumière et ce qui peut conduire à des applications intéressantes en optoélectronique. Ensuite, le SiC est l'un des rares matériaux *biocompatibles* et l'étude des propriétés électroniques et optiques de molécules organiques fonctionnalisant la surface ouvre d'intéressantes perspectives pour la conception de matériaux hybrides organiques-inorganiques et de biodétecteurs. Notre attention s'est portée plus particulièrement sur la reconstruction de surface SiC(0001)3×3 qui offre des propriétés électroniques et cristallographiques remarquables.

Organisation de l'ouvrage

Le premier chapitre est consacré à l'instrument d'étude majeur de nos travaux, le microscope à effet tunnel (STM). Nous y présenterons le principe de fonctionnement général (dont une description plus détaillée est donnée en annexe A) ainsi que les techniques associées que nous avons utilisées : la spectroscopie tunnel et la luminescence induite. Cette partie sera également l'occasion de présenter le dispositif de collection de luminescence que nous avons conçu en début de thèse en vue de réaliser les expériences de luminescence induite par STM.

Le deuxième chapitre est dédié à l'acteur principal : le carbure de silicium (SiC). Nous y détaillerons ses structures cristallographiques de volume et de surface ainsi que toutes les propriétés qui en font un matériau unique à l'avenir prometteur en microélectronique et biotechnologie.

Le troisième chapitre présente les études de spectroscopies tunnel et de luminescence induite sur la surface de SiC(0001) 3×3 . Nous montrerons en quoi les propriétés électroniques des états de surface de cette reconstruction sont tout à fait singulières. Nous discuterons en particulier de la conductivité des états de surface associés à un système électronique fortement corrélé (une présentation générale de la physique de ces états dits de Mott-Hubbard est donnée en annexe B).

Le quatrième chapitre aborde le problème de la fonctionnalisation organique de la surface de SiC(0001) 3×3 . Dans la thématique de la luminescence induite de nano-objets individuels déposés sur SiC, cette étape apparaît comme capitale. Nous présentons la première étude à l'échelle atomique de l'adsorption de molécules organiques sur une surface de carbure de silicium. Le STM est apparu comme un outil particulièrement efficace pour déterminer de façon précise la configuration d'adsorption géométrique et chimique de phthalocyanines. Cette configuration a été confirmée par des simulations numériques. De façon plus générale, ces travaux nous ont permis de comprendre comment des molécules organiques pouvaient s'adsorber sur une surface à si faible densité de liaisons pendantes, et de définir une famille de molécules aux propriétés géométriques et chimiques bien définies susceptibles de s'accrocher efficacement sur cette surface.

En parallèle avec les études expérimentales de luminescence par STM, nous nous sommes intéressés à la physique de l'« optique sous pointe ». Le cinquième et dernier chapitre détaille les simulations numériques que nous avons réalisées à l'aide du formalisme des tenseurs de Green et qui traitent de l'effet de la forme d'une pointe plasmonique sur le spectre de la lumière émise par STM et du phénomène d'inhibition de la luminescence de molécules uniques.

Chapitre I

Techniques et dispositifs expérimentaux

Table des matières

1	Le microscope à effet tunnel (STM)	7
1.1	Principe	7
1.2	Dispositif expérimental	9
1.3	Préparation du système	10
a)	Fabrication des pointes	10
b)	Préparations de la surface de SiC	11
2	La spectroscopie tunnel	13
3	La luminescence induite par STM	14
3.1	Principe	14
a)	Découverte de la luminescence d'une jonction tunnel	14
b)	Mécanismes d'émission de lumière	15
c)	Techniques associées à l'émission de lumière par STM	18
3.2	Dispositif de collection de lumière	20
a)	Réalisation de la partie optique	20
b)	Réalisation de la partie mécanique	21
c)	La fibre optique	23
d)	Le spectromètre	23
e)	La caméra CCD	23
f)	Transmission optique	24
g)	Exploitation des spectres	24
	Bibliographie	27

1 Le microscope à effet tunnel

LE MICROSCOPE À EFFET TUNNEL (ou STM¹ pour *Scanning Tunneling Microscope*) est un instrument qui permet, sous certaines conditions, d'observer la surface d'un objet avec la résolution atomique. Cet instrument a été mis au point par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer en 1982 [1]. Les deux inventeurs ont été récompensés en 1986 par le prix Nobel de physique pour leur invention révolutionnaire. Le STM a rendu possible les premières manipulations d'atomes et de molécules individuels sur des surfaces.

1.1 Principe

Le STM tire profit d'une pointe métallique qui scanne² ligne par ligne la surface d'un objet pour en suivre la géométrie. C'est en suivant les mouvements de la pointe lors du balayage qu'on parvient à reconstituer le relief de la surface. Si un unique atome terminal de la pointe participe à ce processus, l'image obtenue aura une résolution atomique. Le STM ne donne donc pas des images au sens optique du terme, mais plutôt des cartographies du relief d'une surface, on parle d'ailleurs couramment de *topographies*.

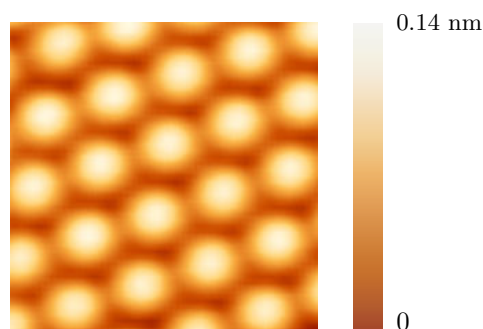


FIG. 1: Topographie d'une surface de carbure de silicium ($4 \times 4 \text{ nm}^2$). Chaque tache correspond à un atome de silicium. L'échelle de couleurs représente en réalité les variations de l'altitude de la pointe lors du suivi du relief de la surface.

Une tension V de quelques volts est appliquée en permanence entre la pointe et l'objet. Cette tension est à l'origine du passage d'un courant tunnel I dont la valeur dépend de la distance d entre la pointe et la surface. La distance d est typiquement inférieure au nanomètre et le courant I est de l'ordre du nanoampère. Lors du balayage, le courant tunnel est maintenu constant par une boucle de rétroaction qui joue en permanence sur la distance d entre la pointe et la surface. C'est de cette façon que la pointe du microscope suit la géométrie de la densité électronique de la surface³. La dépendance exponentielle du

¹L'abréviation STM désigne parfois *la microscopie* par effet tunnel plutôt que l'outil en lui-même et peut être utilisée comme adjectif signifiant « réalisé à l'aide d'un STM », comme dans les expressions « topographie STM » ou « études STM ».

²**Scanner** : ces nom et verbe anglais viennent du verbe français *scander*, qui signifiait parcourir systématiquement un poème pour identifier ses composantes, le découper en vers et en pieds.

³Plus d'informations à ce sujet sont donnée en annexe A

courant avec d ainsi que sa forte localisation spatiale sont les clés de la haute résolution.

Remarquons que ce principe astucieux impose tout de même une contrainte : les surfaces étudiées doivent être forcément conductrices. En pratique, les surfaces sont celles de cristaux métalliques (Ag, Au, Cu, Fe, graphite, ...) ou semiconducteurs (Si, Ge, SiC, diamant, GaAs, InSb, ...) clivés suivant un axe cristallographique bien déterminé. Le carbure de silicium est transparent avec une légère coloration verte tandis que le silicium est réfléchissant comme un miroir.

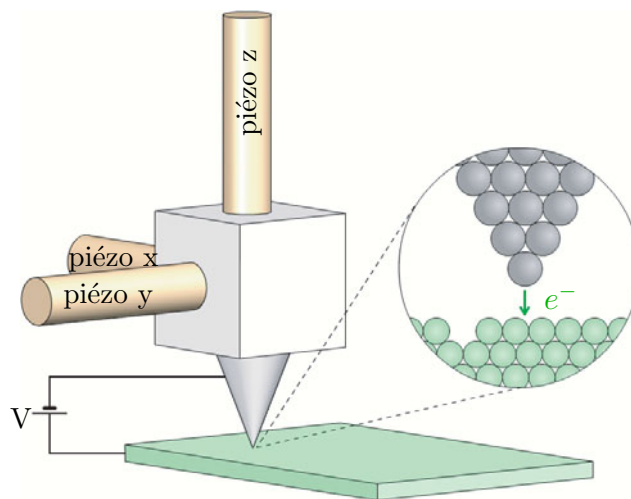


FIG. 2: Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel. Une pointe très effilée, pilotée par des cristaux piézoélectriques, suit la géométrie de la surface d'un échantillon à l'échelle atomique.

La pointe est pilotée par trois cristaux piézoélectriques⁴ (piézos) qui permettent d'ajuster sa position au picomètre près : deux piézos dans le plan (x, y) de la surface et un troisième qui ajuste l'altitude z de la pointe (FIG.2). En pratique, une topographie d'une zone de quelques dizaines de nanomètres de côté (400×400 pixels) prend deux à trois minutes.

La figure 3 présente le type de diagramme souvent utilisé pour décrire d'un point de vue énergétique les processus électroniques ayant lieu dans la jonction tunnel. Nous serons amenés à utiliser ce type de diagramme à de nombreuses reprises dans cet ouvrage.

Deux avancées déterminantes ont précédé l'invention du STM : l'invention du topographiner en 1972 par R. Young *et al.* [2,3] et les travaux sur l'effet tunnel réalisés par E. C. Teague [4] durant sa thèse en 1978. Le principe du topographiner est proche de celui du STM, une pointe distante d'à peu près 100 nm d'une surface en sonde la topographie par émission de champ grâce à des tensions de quelques kilovolts. Cette technique permettait d'atteindre une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Six ans plus tard, Teague mit en évidence la présence d'un effet tunnel entre deux électrodes d'or pour les conditions de

⁴La piézoélectricité (1880, Pierre et Paul-Jacques Curie) est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse).

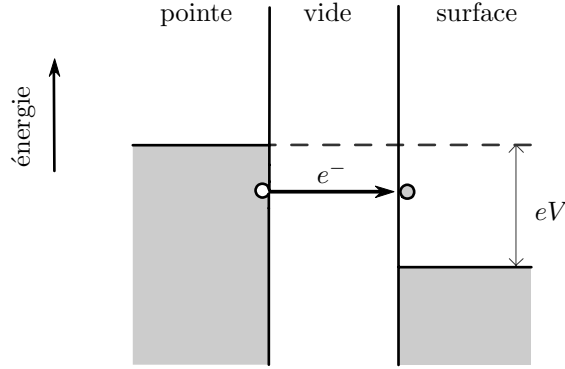


FIG. 3: Diagramme énergétique de la jonction tunnel permettant de discuter des mécanismes électroniques. Nous avons choisi ici le cas d'école d'une jonction métal/vide/métal ou un électron traverse élastiquement la jonction tunnel d'un état occupé vers un état inoccupé.

tension et de courant utilisées aujourd'hui en STM. Il put mesurer précisément la distance entre une pointe et une surface mais n'avait pas encore de système de balayage. Binnig et Rohrer combinèrent les deux technologies pour donner naissance au STM.

1.2 Dispositif expérimental

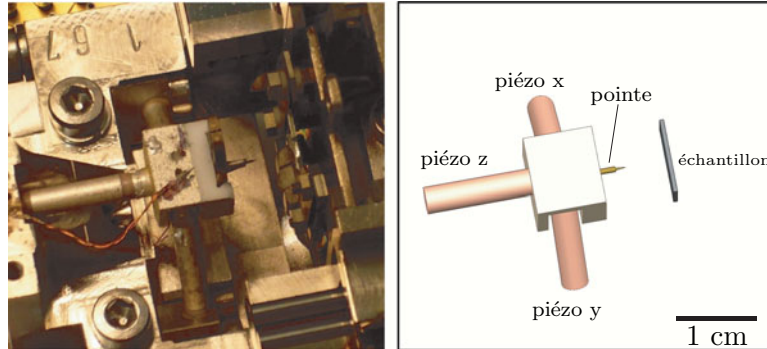


FIG. 4: Photographie du microscope à l'intérieur de l'enceinte ultravide accompagnée d'un schéma localisant les éléments principaux : la pointe, l'échantillon cristallin et les cristaux piézoélectriques (l'échantillon est ici en position rétractée).

Le STM que nous utilisons est un microscope commercial *Omicron* qui travaille à température ambiante et sous ultravide ($P \sim 4 \times 10^{-9} \text{ Pa} \approx 3 \times 10^{-11} \text{ Torr}$) (FIG.4). Le dispositif global est constitué de deux enceintes principales sous ultravide séparées par une vanne : une première enceinte est consacrée à l'imagerie et contient le STM tandis qu'une deuxième enceinte, appelée « chambre de préparation », est destinée aux préparations nécessaires des échantillons et des pointes avant l'imagerie. En plus de ces deux enceintes, un sas d'introduction permet l'entrée et la sortie des échantillons et des pointes sans remise à l'air des enceintes. La chambre de préparation est dotée de différents instruments, en particulier :

- un tourelle sur laquelle se fixe le porte-échantillon ou le porte-pointe. Elle peut être

déplacée et menée en face des différents instruments de la chambre. Elle permet également des chauffages indirects (pour les dégazages après introduction) et directs (chauffage résistif du cristal).

- un dispositif de diffraction d'électrons lents (ou LEED pour *Low Energy Electron Diffraction*) permettant d'observer des clichés de diffraction de surface des échantillons. Cette technique renseigne sur la nature et la qualité de la surface d'un cristal.
- un « four à silicium ». C'est un simple cristal de silicium qui peut être chauffé résistivement pour sublimer des atomes de silicium dans l'enceinte. En disposant un échantillon devant le four lors du chauffage, on peut ainsi déposer plusieurs monocouches de silicium sur la surface de l'échantillon.
- un creuset pour sublimer des molécules à l'état de poudre ; le chauffage du creuset est assuré par un filament chauffant et la mesure de la température par un thermocouple.
- un pyromètre fixé à l'extérieur de la chambre qui permet, au travers d'un hublot, de mesurer la température de l'échantillon présent dans l'enceinte lors du chauffage.
- un canon à électrons servant à bombarder la pointe après introduction et dégazage dans l'enceinte afin d'en améliorer la qualité et la propreté.

1.3 Préparation du système

a) Fabrication des pointes

Les pointes métalliques utilisées en STM doivent être les plus effilées possibles. Diverses méthodes de fabrication existent et sont utilisées en fonction de la nature du métal. Nous avons été amenés à utiliser des pointes en argent et en tungstène et dans les deux cas nous avons opté pour une méthode de fabrication *ex situ* par attaque chimique. Cette méthode permet d'affiner l'extrémité d'un fil métallique par oxydoréduction en solution (FIG.5) et d'obtenir des rayons de courbure à l'extrémité des pointes de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

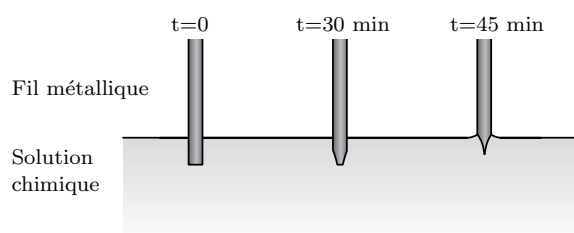


FIG. 5: Schéma illustrant la fabrication d'une pointe par attaque chimique générée par une différence de potentiel électrique appliquée entre la pointe et la solution.

Pour des pointes en tungstène, l'extrémité d'un fil de 0.25 mm de diamètre est plongé dans un mélange de soude (NaOH) et de glycérol et l'attaque chimique est générée par pulses de tensions de 10 V appliqués entre la pointe et la solution. L'affinage dure environ 45 min. Pour les pointes en argent, la solution utilisée est un mélange de glycérol et d'acide

perchlorhydrique (HClO_4). Une tension continue de 10 V est appliquée et l'attaque s'opère par trempages successifs de quelques secondes.

Les pointes en tungstène sont particulièrement robustes et très couramment utilisées en STM. Les pointes en argent, plus ductiles et fragiles, servent surtout aux expériences de luminescence induite par STM. Comme nous l'expliquerons par la suite, l'argent présente des résonances plasmon dans le domaine visible qui exaltent la luminescence induite au niveau de la jonction.

b) Préparations de la surface de $\text{SiC}(0001)3\times 3$

La majeure partie des travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés sur des surfaces de carbure de silicium (SiC) et c'est pour cette raison qu'un paragraphe est ici consacré à la préparation de ce type d'échantillon. Plus de détails sur la nature et les propriétés du carbure de silicium et de la reconstruction 3×3 sont donnés au chapitre III.

Nous avons utilisé des échantillons de carbure de silicium $6H\text{-SiC}(0001)$, fournis par la société *Cree Research*, dopés n et avec une concentration de dopants de l'ordre de $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$. La reconstruction 3×3 de cette surface est particulièrement stable, les observations STM sous ultravide peuvent durer entre trois et cinq jours avant de voir apparaître une diminution de la qualité de la surface à cause de la pression résiduelle (les molécules volatiles dans l'enceinte viennent se déposer en permanence sur la surface et la contaminent). Elle est relativement simple à préparer mais nécessite un enrichissement de la surface en silicium [5]. La méthode de préparation est légèrement différente suivant s'il s'agit d'un échantillon utilisé pour la première fois ou bien d'une surface ayant déjà connu des cycles de préparation.

La recette de préparation peut être décomposée en cinq étapes entre lesquelles la température doit être maintenue à 650°C.

1. Série de flashes

→ ~1100°C, 15s (trois fois, voire plus)

Cette étape vise à débarrasser la surface de toute impureté. De faibles remontées de pression sont le signe d'une surface propre ($\Delta P < 2 \times 10^{-10}$ Torr). Dans le cas d'une surface fraîchement rentrée sous ultravide, une dizaine de flashes est souvent nécessaire et il paraît utile de réaliser au moins quelques flashes à 1150°C. Dans le cas d'une surface déjà reconstruite, trois flashes entre 1050 et 1100°C sont suffisants et ont pour effet de retirer le surplus de silicium.

2. Recuit

→ 1000°C, 10min

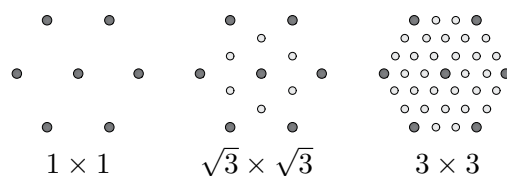
→ 850°C, 2min

3. Dépôt de silicium

C'est cette étape qui permet d'enrichir la surface en silicium et de conduire à la reconstruction 3×3 . Elle consiste à placer la surface de l'échantillon à deux ou trois centimètres du four à silicium et à réaliser un dépôt de quelques minutes sous une montée de pression de quelques 10^{-10} Torr. Le four à silicium doit au préalable avoir été dégazé à une température supérieure à celle du dépôt. Pendant le dépôt, la température de l'échantillon est maintenue à 650°C.

4. LEED

L'étude de la surface par LEED permet de connaître la nature et la qualité de la reconstruction. Pour un échantillon n'ayant jamais été reconstruit, il est nécessaire à cet instant de chauffer quelques secondes l'échantillon à 1000°C pour initier la reconstruction. Le LEED doit alors montrer en direct le passage d'une reconstruction 1×1 à $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Ce chauffage n'est pas nécessaire pour un échantillon ayant déjà été reconstruit. Des spots 1×1 , 2×2 ou $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sont le signe d'un manque en silicium, les étapes 3 et 4 doivent alors être répétées jusqu'à l'obtention d'un cliché présentant des spots 3×3 ponctuels et intenses. Voici des schémas des clichés LEED correspondant à chaque reconstruction :



5. Recuit

→ 740°C, 1min

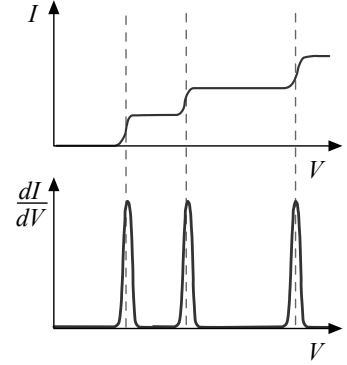
→ 700°C, 1min

Le rôle de cet ultime recuit est d'aplanir la surface à l'échelle atomique et d'améliorer la qualité globale de la reconstruction.

2 La spectroscopie tunnel

La spectroscopie tunnel est le nom d'une technique couramment utilisée dans les études STM. Nous en avons fait largement usage sur le carbure de silicium et le fruit de ces travaux est exposé au chapitre III. Cette technique consiste à mesurer une caractéristique $I(V)$ pour une position (x, y, z) donnée de la pointe. Il est alors possible d'extraire des informations sur la densité énergétique d'états électroniques de la jonction tunnel à partir de la courbe $I(V)$ obtenue. Cette technique permet par exemple de mesurer les *gaps* de semiconducteurs, l'énergie d'états de surface ou même celle d'orbitales moléculaires [6].

La figure ci-contre illustre schématiquement le principe de la méthode dans le cas particulier de niveaux énergétiques discrets qui peuvent être ceux d'un nano-objet, de défauts de surface ou d'états de surface intrinsèques. Lorsque la rampe de tension V progresse, un saut de courant est observé à chaque fois qu'un nouveau canal de conduction par un état de la jonction est permis. Ces sauts de courant sont associés à une augmentation de la pente sur la courbe $I(V)$ si bien que le tracé de la dérivée dI/dV fait apparaître des pics dont la position V donne l'énergie eV de ces états par rapport à l'énergie de Fermi.



En pratique, l'altitude z de la pointe lors de la spectroscopie est préalablement fixée par le choix d'un courant I_0 et d'une tension V_0 de consigne. Il est important, dans la plupart des cas, de réaliser des spectroscopies tunnel à un courant de consigne I_0 le plus faible possible de façon à éloigner la pointe de la surface. Une trop grande proximité induit des effets de courbure de bande responsables d'artefacts sur la mesure des énergies.

De façon générale, la technique de spectroscopie tunnel par STM est délicate, les résultats ne sont pas toujours reproductibles, ils dépendent souvent de la pointe particulière utilisée et doivent toujours être considérés avec discernement. La règle est de toujours effectuer un grand nombre de mesures pour évaluer la reproductibilité des résultats.

La grandeur dI/dV est souvent appelée conductance. Une approche théorique simple basée sur les résultats de J. Tersoff et D. R. Hamann [7] permet de relier la conductance à la densité d'état de la surface et de retrouver par le calcul le résultat du paragraphe précédent concernant l'interprétation des courbes dI/dV . Pour des tensions V faibles, le courant tunnel I peut s'écrire :

$$I(V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_p(E - eV) \rho_s(\mathbf{r}, E) T(d, V) dE$$

où $\rho_s(\mathbf{r}, E)$ est la densité énergétique d'état (LDOS) de la surface ⁵ au point $\mathbf{r}$, $\rho_p(E)$ est la densité d'état de la pointe et $T(d, V)$ est la transmission de la barrière. En considérant

⁵ Avec les notations de l'annexe A : $\rho_s(\mathbf{r}, E) = \sum_{\alpha} |\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \delta(E_{\alpha} - E)$

la densité d'état de la pointe comme constante⁶ sur la plage d'énergies $[0, eV]$, on obtient :

$$I(V) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(\mathbf{r}, E) T(d, V, E) dE \quad (\text{I.1})$$

Du fait de la dépendance en tension et en énergie de $T(d, V, E)$, la conductance dI/dV n'est pas rigoureusement proportionnelle à la densité d'état de la surface $\rho_s(\mathbf{r}, eV)$. En divisant la conductance dI/dV par la quantité I/V , on peut montrer [8], moyennant certaines approximations, que la dépendance exponentielle de la transmission $T(V, d)$ en fonction de V et d disparaît. On obtient ainsi une conductance dite normalisée qui ne dépend plus, en principe, de la distance pointe/surface d et qui est proportionnelle à la densité d'état de la surface (équation (I.2)), ce qui rejoint l'approche intuitive exposée au paragraphe précédent.

$$\frac{V}{I} \frac{dI}{dV} = \frac{d \ln I}{d \ln V} \propto \rho_s(\mathbf{r}, eV) \quad (\text{I.2})$$

3 La luminescence induite par STM

En 1988, alors que les travaux par STM commencent à se développer, un phénomène intéressant est mis en évidence par Gimzewski *et al.* [9, 10] : la jonction tunnel du STM est le théâtre d'un rayonnement lumineux. Cette faible⁷ lueur qui apparaît entre la pointe et la surface contient des informations pertinentes : son étude peut renseigner sur les propriétés et les mécanismes électroniques de la jonction comme l'ont montré les nombreuses études qui ont suivi.

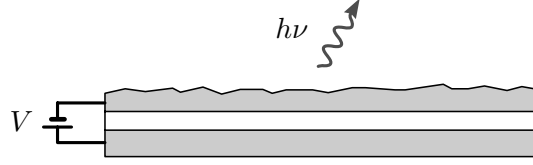
3.1 Principe

a) Découverte de la luminescence d'une jonction tunnel

L'observation de la lumière très particulière issue d'une jonction tunnel ne date pas de l'invention du STM. En 1976, J. Lambe et S.L. McCarthy rapportent la découverte d'une nouvelle méthode de génération de lumière [11]. Leur source consiste en une jonction sandwich métal/isolant(oxyde)/métal (M-O-M) constituée d'une électrode plane d'aluminium d'épaisseur 50 nm, oxydée sur quelques nanomètres en surface et d'une contre-électrode métallique d'épaisseur 20 à 30 nm dont la face externe est rendue légèrement rugueuse par attaque chimique.

⁶Approximation raisonnable pour une pointe métallique et de faibles tensions.

⁷Pour donner un ordre de grandeur, le taux d'émission d'une ampoule à incandescence de 60 W est d'environ 10^{20} photons par seconde tandis que celui d'un STM est de l'ordre de 10^7 photons par seconde dans des conditions usuelles, soit dix mille milliards de fois plus faible.



Lorsqu'on polarise la jonction, de la lumière visible émane de toute la surface de la jonction. Cette lumière présente plusieurs caractéristiques :

- la couleur de la lumière varie avec la tension V appliquée mais le phénomène est indépendant de la polarité.
- il existe un seuil en longueur d'onde λ_{min} en deçà de laquelle aucune lumière n'est émise et qui dépend de la tension V . Plus précisément, l'énergie des photons obéit à la règle :

$$h\nu < h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = eV \quad (\text{I.3})$$

Cette limite indique que l'excitation est d'origine quantique. En effet, l'énergie maximale que peut perdre un électron tunnel est précisément égale à eV . Ce résultat indique donc que les échanges d'énergie s'opèrent par quanta.

- L'intensité de la lumière émise est fortement liée à la rugosité de la contre-électrode, ce qui montre que l'énergie perdue par les électrons est transmise à des modes de plasmon⁸ de surface. En effet, une surface rugueuse favorise l'atténuation d'un plasmon de surface par voie radiative [12].

Toutes ces caractéristiques sont également celles observées lorsque la jonction tunnel a la géométrie pointe/surface d'un STM.

Pour une jonction tunnel métal/vide/métal, le rôle joué par les plasmons de surface dans l'émission de lumière est clair. En revanche, le mécanisme qui leur donne naissance est encore sujet à controverse. Deux processus sont envisagés : l'excitation par effet tunnel inélastique et l'excitation par électrons chauds.

b) Mécanismes d'émission de lumière

Nous détaillons dans ce paragraphe les différents mécanismes envisagés responsables de l'émission de lumière [13]. Les mécanismes dépendent de la nature des matériaux et de la présence éventuelle de nano-objets dans la jonction.

- Émission de lumière par effet tunnel inélastique

J. Lambe et S.L. McCarthy proposèrent un mécanisme d'émission de lumière basé sur un effet tunnel inélastique (FIG.6) [11]. Il implique des électrons traversant la jonction par

⁸Un plasmon est une oscillation collective d'électrons dans un métal, couplée avec une oscillation du champ électromagnétique [12]. Les propriétés d'un plasmon dépendent de la géométrie de l'objet métallique. Des plasmons peuvent exister en volume, à l'interface métal/diélectrique ou métal/vide (plasmons de surface) et dans des particules métalliques (plasmons de surface localisés) .

effet tunnel entre des états de la pointe et de la surface d'énergies différentes (transitions inélastiques), la perte d'énergie se fait par émission d'un photon dans la jonction. Classiquement, ce photon correspond dans cet espace confiné de la jonction à une onde évanescente et c'est cette onde évanescente qui va donner naissance à des plasmons de surface.

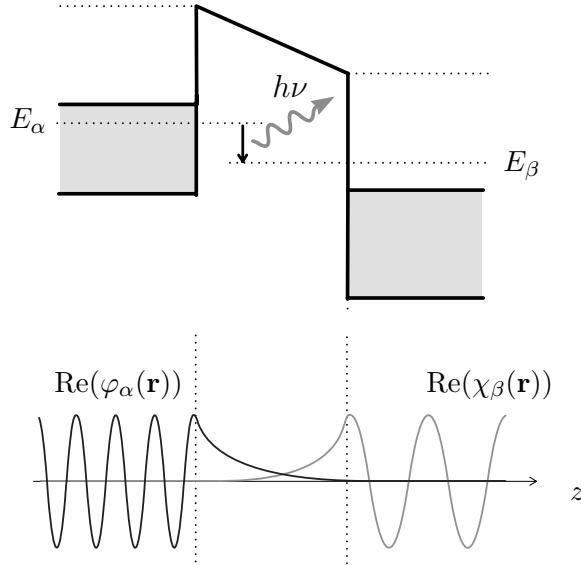


FIG. 6: Processus inélastique responsable de l'émission de lumière. Le recouvrement de fonctions d'onde de la pointe et de la surface d'énergies différentes est à l'origine de transitions inélastiques accompagnées de l'émission de photons. Le photon émis a une énergie $h\nu = E_\alpha - E_\beta$.

Ce mécanisme est tout à fait analogue à celui de l'émission d'un photon par un atome dans un état excité $|b\rangle$ qui retombe dans son état fondamental $|a\rangle$ par couplage avec les modes du champ électromagnétique. Le processus peut être décrit en considérant le hamiltonien d'interaction $W = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ et l'amplitude de probabilité $\langle b | W | a \rangle$ de la transition. Dans ce processus, le taux d'émission est dicté par la densité d'état de photon environnante (LDOS) à l'énergie de la transition $E_b - E_a$ [12]. Dans le cas d'une jonction tunnel, cette densité diffère grandement de celle du vide à cause de la proximité de la pointe métallique et de la surface. Avec une pointe en argent, l'émission de lumière peut par exemple être grandement amplifiée car les plasmons de la pointe présentent des résonances dans le domaine visible. Pour une jonction métal/vide/métal, le taux de transitions inélastiques est d'environ 10^{-4} photons par électron. Les électrons qui ne subissent pas de transition inélastique au sein de la jonction excitent des modes de phonons de la surface ou de la pointe.

Ce mécanisme a aussi été mis en évidence pour une jonction W/vide/Si. Comme une pointe en tungstène ne présente pas de résonances plasmon dans le domaine visible, il n'y a pas d'excitation de mode plasmon. Dans ce cas, le taux de transition inélastique est de l'ordre de 10^{-6} photons par électron et la lumière provient directement du cœur de la jonction.

- Émission de lumière par électrons chauds

À la suite des expériences pionnières de 1976, d'autres expériences ont été réalisées avec des jonctions basées sur des réseaux sinusoïdaux. Le modèle de transition inélastique n'a pu expliquer ni le rendement plus élevé observé, ni sa décroissance avec l'épaisseur de la contre-électrode, ce qui a mené Kirtley et ses collaborateurs [15] à proposer un mécanisme d'excitation dit « par électrons chauds ».

Dans ce modèle, les électrons traversent la jonction *élastiquement* et ne perdent leur énergie que dans l'électrode d'arrivée en la cédant directement à un mode de plasmon de surface (FIG.7) . En d'autres termes, l'excitation d'un mode plasmon responsable du rayonnement se fait directement par un électron tunnel et non par une onde évanesciente présente dans la jonction et issue de transitions inélastiques.

Dans les expériences à symétrie planaire, la difficulté de fabriquer des jonctions bien caractérisées ou de faire varier certains paramètres (comme l'épaisseur de la jonction par exemple) ont empêché d'affiner les modèles théoriques et de mettre fin à la controverse. La mise au point du microscope à effet tunnel et la mise en évidence en 1988 par Gimzewski *et al.* [9,10] du même type de rayonnement a relancé les études sur le mécanisme de l'émission lumineuse. Malgré tout, même si le mécanisme par transition inélastique paraît être le plus probable, aucune expérience n'est encore parvenue à distinguer clairement lequel des deux processus est le plus favorable dans le cas d'une jonction métal/vide/métal.

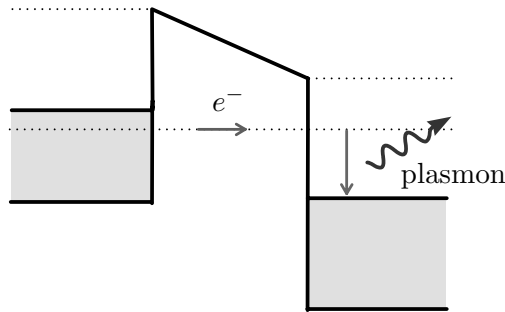


FIG. 7: Processus d'émission de lumière dans la jonction par électrons chauds. L'excitation d'un mode plasmonique de la jonction se fait directement par diffusion électron/plasmon.

- Émission de lumière par transition « interniveaux »

Les spectres de la lumière émise peuvent parfois comporter la signature de transitions entre des niveaux bien définis présents dans la jonction. Par exemple, les spectres de la lumière émise avec un échantillon semiconducteur à *gap* direct sont tout à fait caractéristiques : ils présentent un pic très étroit correspondant à l'énergie du *gap*, ce qui traduit des transitions électroniques radiatives du bas de la bande de conduction vers le haut de la bande de valence (FIG.8). Ce mécanisme a été mis en évidence sur l'arséniure de gallium (GaAs) et le sulfure de cadmium (CdS) [13,14]. Les niveaux en question peuvent

également être en principe des niveaux discrets de nano-objets déposés sur la surface (FIG.9) (atomes, molécules, boîtes et puits quantiques, nanocristaux, ...) [15–19].

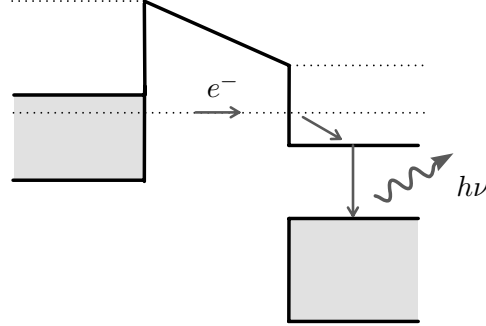


FIG. 8: La majorité des électrons traverse la barrière élastiquement. Ils perdent ensuite de l'énergie de façon non radiative pour atteindre le bas de la bande de conduction et se recombinaient radiativement avec un trou de la bande de valence avec une efficacité de l'ordre de 10^{-4} photons par électron.

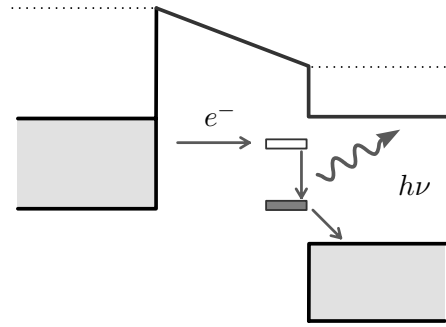


FIG. 9: Des transitions optiques peuvent également avoir lieu entre des niveaux discrets présents dans la jonction, comme ceux de nano-objets. L'étude spectrale de la lumière émise par la jonction apparaît alors comme une technique de spectroscopie.

c) Techniques associées à l'émission de lumière par STM

Nous résumons ici les différents types de mesures qui peuvent être réalisés à partir de l'émission de photons par la jonction tunnel. Ce paragraphe sera également l'occasion de faire un tour d'horizon des principaux travaux qui ont été réalisés jusqu'à ce jour dans la communauté scientifique.

- Cartes de photons

En mesurant à l'aide d'un photomultiplicateur ou d'une photodiode à avalanche l'intensité lumineuse Φ (en photons par seconde) émise par la jonction lors du scan d'une image, on peut obtenir une « carte de photon » : $\Phi(x, y)$. Cette carte de photon peut être corrélée avec la topographie [20] et certains travaux ont même pu atteindre la résolution atomique sur des surfaces métalliques [21–23] et semiconductrices [24].

En 1998, A. Downes et M. E. Welland montrent que cette technique permet de localiser des zones chimiquement singulières sur la surface et qui restent invisibles sur les topographies [24].

- Spectroscopies isochromatiques

L'intensité rayonnée est mesurée à une longueur d'onde λ_0 donnée et en fonction de la tension appliquée à l'échantillon V . La sélection en longueur d'onde se fait grâce à un filtre. Cette technique permet d'observer uniquement les transitions électroniques inélastiques se faisant à une énergie $E_\beta - E_\alpha = hc/\lambda_0$ donnée [25].

- Spectroscopies de luminescence

À l'aide d'un spectromètre à réseau ou à prisme, la lumière émise est dispersée sur une barrette CCD pour en obtenir un spectre $\Phi_\lambda(\lambda)$. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques de la jonction [26].

En 2004, S. Ushioda *et al.* étudient par cette méthode une structure de puits quantiques AlGaAs/GaAs sur la tranche [27]. Les spectres de luminescence présentent des résonances fines en rapport direct avec la largeur des puits quantiques mesurés grâce à la résolution du STM.

En 2006, T. Uemura *et al.* réussissent à déposer et imager des nanotubes de carbone sur une surface de graphite HOPG. Les spectres de luminescence leur permettent de remonter à la nature semiconductrice ou métallique du nanotube observé [15].

En 2003, des expériences à basse température (5 kelvins) sur une surface métallique oxydée permettent à X. H. Qiu, G. V. Nazin et W. Ho d'observer la luminescence de molécules de porphyrine individuelles et la signature de transitions vibrationnelles [19].

- Mesures de polarisation

Une polarisation anisotrope de la lumière est mise en évidence par Sakurai *et al.* [28] en 2004 avec une pointe en tungstène sur une surface de silicium Si(100) 2×1 . Ces expériences montrent que les règles de sélections concernant la parité des deux orbitales concernées par une transition optique, celle de la pointe et celle de la surface, s'appliquent bien à l'émission de lumière par STM. Plus précisément, ces résultats montrent que les états de surface π^* et σ^* contribuent à une émission de lumière polarisée respectivement p et s , en accord avec les règles de sélections optiques.

- Mesure de temps de corrélation

Récemment, K. Perronnet *et al.* ont montré que des expériences de mesure de corrélation de photon permettent d'obtenir des informations sur la dynamique de diffusion de molécules individuelles dans la jonction à l'échelle de la nanoseconde [29,30].

3.2 Dispositif de collection de lumière

Une première partie de ma thèse a été dédiée à la conception d'un dispositif mécanique et optique permettant de collecter efficacement la luminescence émise par la jonction tunnel et s'adaptant sur une bride de la chambre STM.

Sans même tenir compte des contraintes imposées par la très faible intensité rayonnée, collecter cette luminescence présente déjà quelques difficultés d'ordre expérimental : il s'agit de recueillir suivant le plus grand angle solide possible de la lumière émise par une source (l'extrémité de la pointe) qui se situe dans une enceinte ultravide à 50 cm de la bride le plus proche.

À l'heure actuelle, deux types de techniques existent :

- approcher une fibre optique au plus près de la jonction tunnel [13]. Cette configuration reste difficile sous ultravide (ou UHV pour *ultra high vacuum*).
- disposer une ou plusieurs lentilles dans l'enceinte UHV qui envoient la lumière émise au travers d'un hublot de l'enceinte [31]. La lumière est ensuite acheminée vers le détecteur par fibre optique ou bien, si cela est possible, directement détectée.
- Récolter la lumière grâce à un miroir parabolique. Cette configuration minimise les aberrations et permet de couvrir un grand angle solide mais demeure souvent impossible pour des raisons d'encombrement.

Nous avons opté pour l'utilisation de lentilles disposées dans l'enceinte UHV. Cette configuration nous a été recommandée par G. Hoffmann et R. Berndt [32]. Le schéma de principe général de l'ensemble du dispositif est présenté figure 10.

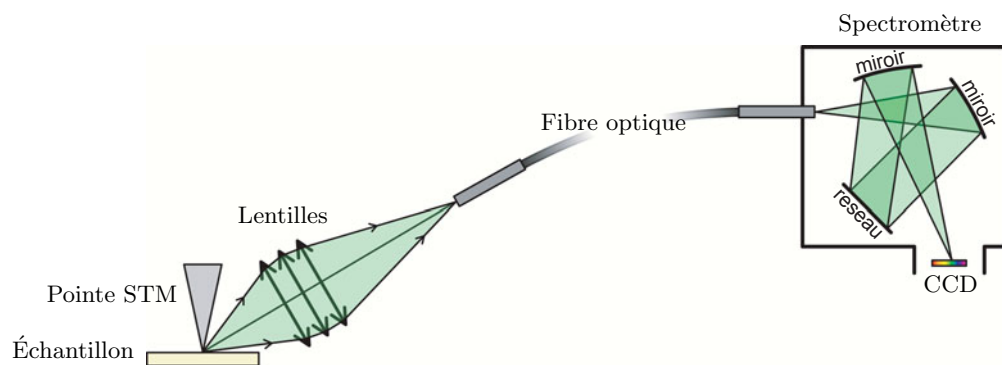


FIG. 10: Schéma de principe de l'ensemble du dispositif servant à collecter et analyser la lumière émise par la jonction tunnel du STM.

a) Réalisation de la partie optique

Plusieurs contraintes optiques ont dû être prises en compte :

- l'ultravide impose la présence d'un hublot UHV quelque part sur le trajet optique.

- collecter la lumière sur un grand angle solide avec des lentilles soulève toujours le problème des aberrations géométriques et chromatiques qu'il est important de savoir estimer et minimiser.
- puisque de très faibles intensités sont en jeu, il est préférable de limiter le nombre de dioptries traversés par la lumière pour minimiser les pertes par réflexion.

Toutes ses contraintes nous ont menés à faire des études à l'aide du logiciel OSLO. La configuration qui nous a semblé la meilleure est celle détaillée sur la figure 11. La lumière est recueillie par trois lentilles quasiment accolées et placées à proximité de la jonction suivant un axe de 60° par rapport à la normale de l'échantillon (cet angle nous est imposé par la position et l'orientation de la bride mais se trouve tout à fait approprié). Le choix de trois lentilles apparaît être un bon compromis entre la minimisation des aberrations et la réduction du nombre de dioptries. Pour une lumière blanche (polychromatique de 400 à 800 nm), les simulations ont montré que le diamètre du spot image est inférieur à 2 mm, c'est à dire au diamètre de l'entrée de la fibre optique ce qui est donc satisfaisant.

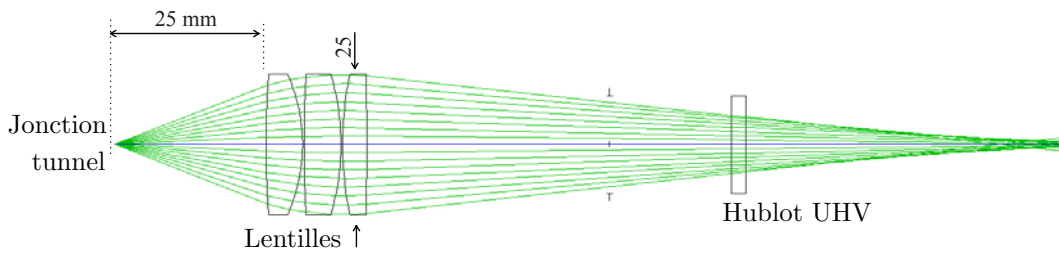


FIG. 11: Géométrie du système optique et tracé des rayons lumineux calculés à l'aide du logiciel OSLO.

b) Réalisation de la partie mécanique

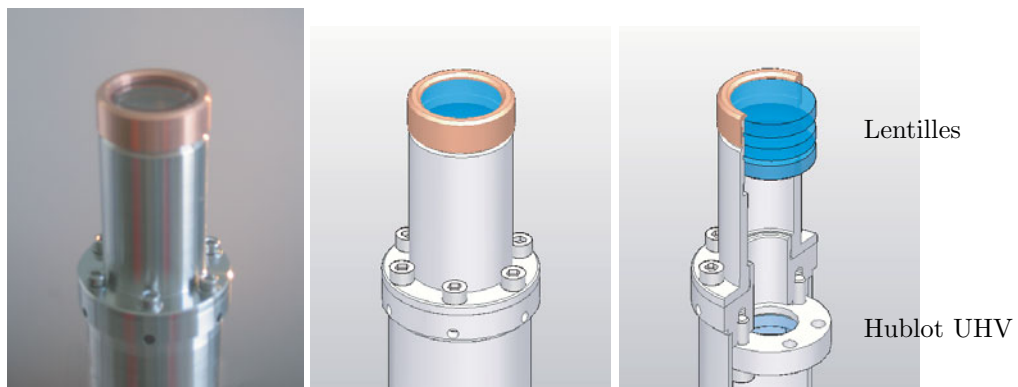


FIG. 12: Dispositif de maintien des lentilles collimatrices. Photographie, plan 3D et coupe du plan 3D montrant les lentilles ainsi que le hublot assurant l'étanchéité ultravide.

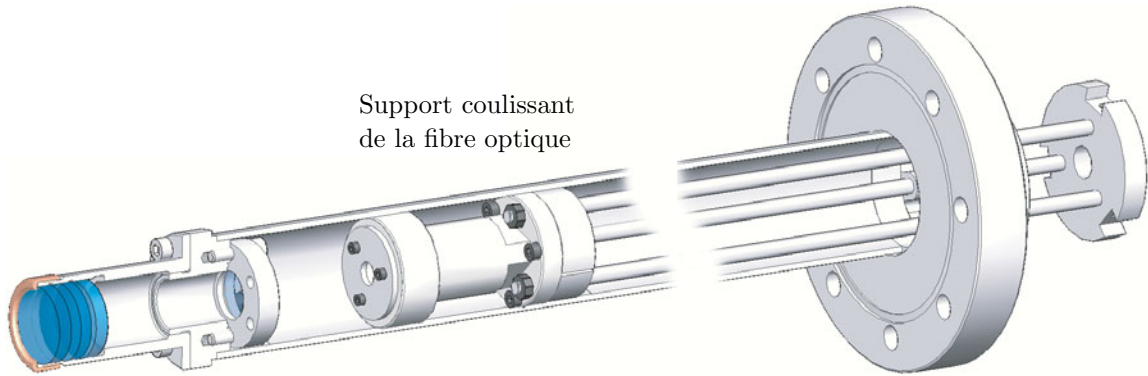


FIG. 13: Vue en coupe du dispositif mécanique dans sa globalité. Une fibre optique maintenue dans un support en téflon peut coulisser à l'intérieur du tube et être placée dans le plan focal image de l'association de lentilles. L'alignement est réalisé préalablement à l'œil en remplaçant la fibre et son support par un réticule. L'ensemble du dispositif représenté ici est fixé sur la bride du manipulateur (x,y,z) (FIG.14).

Nous avons donc réalisé un système mécanique de maintien et de positionnement des lentilles. La première lentille devait pouvoir être placée précisément à 25 mm dans l'axe de la jonction tunnel, mais devait aussi pouvoir être rétractée de 20 cm pour permettre la manipulation des pointes et des échantillons. Basiquement, ce système de maintien est constitué d'un long tube creux, qui plonge dans la chambre STM, et à l'extrémité duquel sont fixés un hublot UHV et les trois lentilles (FIG.12). L'intérieur du tube est à pression atmosphérique et accueille la fibre optique (FIG.13). Ce long tube est monté sur un manipulateur commercial (x,y,z) qui permet un ajustement fin de la position des lentilles et une rétractation suffisante de l'ensemble du système (20 cm) (FIG.14).

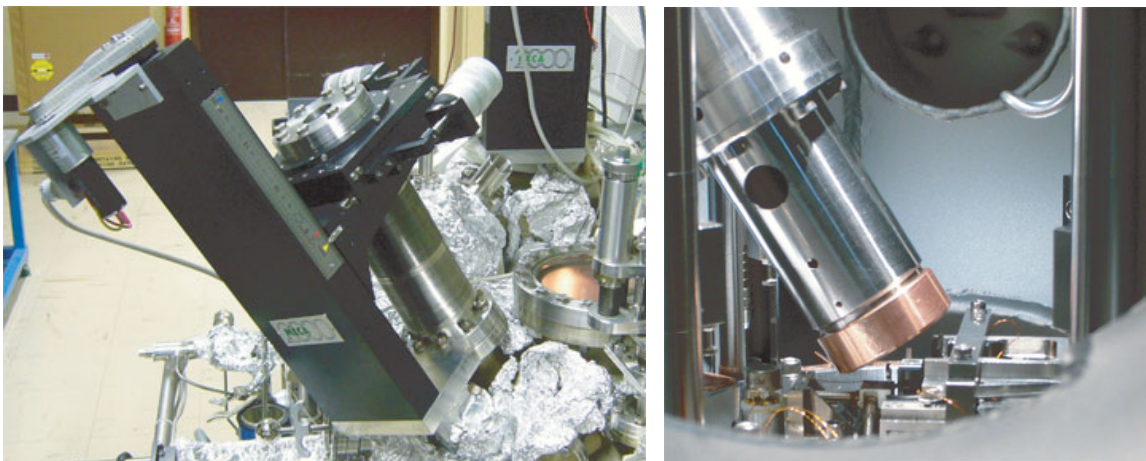


FIG. 14: Gauche : photographie du manipulateur supportant le dispositif de collection de lumière. Droite : photographie à l'intérieur de l'enceinte du dispositif en face du STM.

c) La fibre optique

La fibre optique que nous utilisons est en réalité un ensemble (*bundle*) de 49 fibres individuelles accolées de 0.24 mm de diamètre et de 3 m de longueur. La disposition des fibres individuelles aux deux extrémités du *bundle* est schématisée à la figure 15. La disposition rectangulaire à l'une des extrémités permet de simuler la fente d'entrée du spectromètre. La transmission de la fibre optique est à peu près constante et égale à 50 % de 400 nm jusqu'à loin dans l'infrarouge et chute brutalement entre 400 et 350 nm.

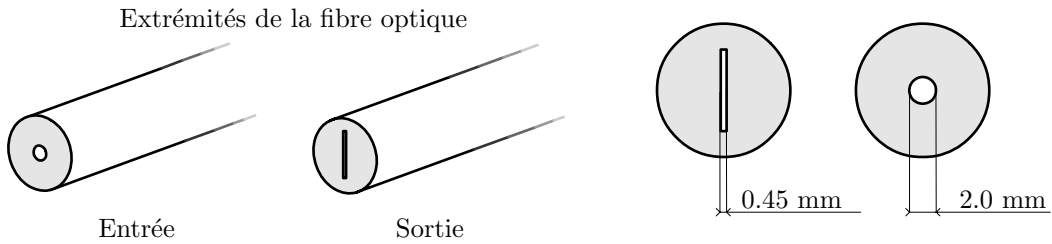


FIG. 15: Faces d'entrée et de sortie du *bundle* de 49 fibres optiques. Les 49 fibres sont disposées de façon circulaire du côté de la collection et de façon linéaire du côté du spectromètre pour simuler la fente d'entrée.

d) Le spectromètre à réseau

Le spectromètre laisse la possibilité d'utiliser plusieurs réseaux. Nous avons utilisé principalement deux réseaux, un de 300 traits/mm et un autre de 150 traits/mm. Le premier nous a servi à étudier la gamme spectrale [360, 750 nm] et le deuxième une gamme plus large : [360, 1150 nm].

e) La caméra CCD

La caméra CCD est constituée d'une barrette "*Back Illuminated Deep Depletion*" de 1024×256 pixels maintenue à une température de 140 K grâce à un réservoir d'azote liquide. Le bruit d'obscurité est dans ces conditions totalement inobservable même pour des temps de pose dépassant 20 minutes. Le seul bruit observé est généré lors du transfert des charges dans la barrette accompagnant la lecture. Ce bruit de lecture n'est donc pas proportionnel au temps de pose. Le domaine de longueur d'onde sensible de la barrette CCD s'étale de 350 à 1100 nm.

Pour réaliser un spectre de 1024 points, les charges de toute une colonne de 256 pixels sont sommées. C'est la technique dite de *binning* [33]. Elle permet de réduire le bruit de lecteur puisque seuls 1024 pixels sont lus au lieu de 1024×256 . Sur les spectres, le bruit de lecture est d'environ 30 coups/pixel.

f) Transmission du dispositif optique

La transmission globale de l'ensemble du dispositif en fonction du réseau utilisé est représentée sur la figure 16.

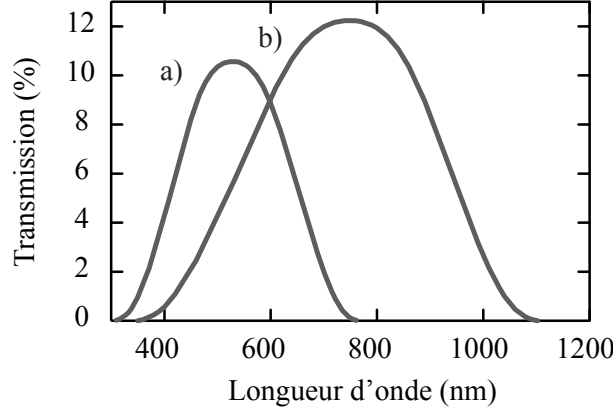


FIG. 16: Transmission de l'ensemble du dispositif optique (lentilles+ fibre+réseau+CCD) pour deux réseaux différents. Le premier (a) est utilisé pour obtenir des informations plus loin dans l'UV et le deuxième (b) est utilisé lorsque tout le domaine visible est étudié.

g) Exploitation des spectres

Les spectres bruts obtenus sont donc donnés en terme de photons détectés par rangée de pixels : $N(i), i \in \llbracket 1, 1024 \rrbracket$. Cette représentation n'est pas très parlante et nous préférons dans cet ouvrage donner les spectres en terme de photons par unité de temps, de courant et d'énergie : Φ_ε . La conversion se fait simplement de la façon suivante⁹ :

$$\Phi_\varepsilon(\epsilon_i) = \Phi_\lambda(\lambda_i) \times \frac{\lambda_i^2}{hc}$$

$$\text{où } \Phi_\lambda(\lambda_i) = \frac{N(i)}{(\lambda_i - \lambda_{i-1}) I \tau} \quad \text{et} \quad \epsilon_i = \frac{hc}{\lambda_i}$$

I et τ sont respectivement le courant tunnel et le temps de pose. En principe, l'intensité lumineuse émise est proportionnelle à ces deux grandeurs, la division par I et τ permet donc d'obtenir une grandeur indépendante de ces conditions expérimentales et donc directement comparable avec d'autres mesures faites dans d'autres conditions. Les intensités lumineuses seront donc exprimées en photons/nA/s/nm = photons/nC/nm quand il s'agit de $\Phi_\lambda(\lambda)$ ou bien en photons/pC/eV quand il s'agit de $\Phi_\varepsilon(\varepsilon)$ ¹⁰. Dans la littérature, l'utilisation

⁹La présence du facteur λ_i^2/hc dans l'expression de Φ_ε est importante pour vraiment raisonner en terme de densité énergétique $d\Phi/d\varepsilon$ et non en terme de densité par unité de longueur d'onde $d\Phi/d\lambda$. En effet, $d\Phi/d\varepsilon = d\Phi/d\lambda \times d\lambda/d\varepsilon = d\Phi/d\lambda \times \lambda^2/hc$

¹⁰Le choix de ces unités particulières (nC ou pC) permet de garder des valeurs de l'ordre de l'unité et de ne pas avoir à jongler avec des puissances de 10.

de ces unités est occasionnelle, les intensités sont très souvent données en fameuses *unités arbitraires*.

Les spectres de la figure 17 illustrent les différentes représentations d'une même série de courbes obtenues avec une pointe en argent sur une surface d'argent. Cet exemple permet d'illustrer par la même occasion la présence d'un seuil en énergie qui se déplace avec la tension V suivant la loi $h\nu_{max} = eV$, caractéristique principale de la lumière émise par une jonction tunnel métal/vide/métal (cf. équation I.3, page 15).

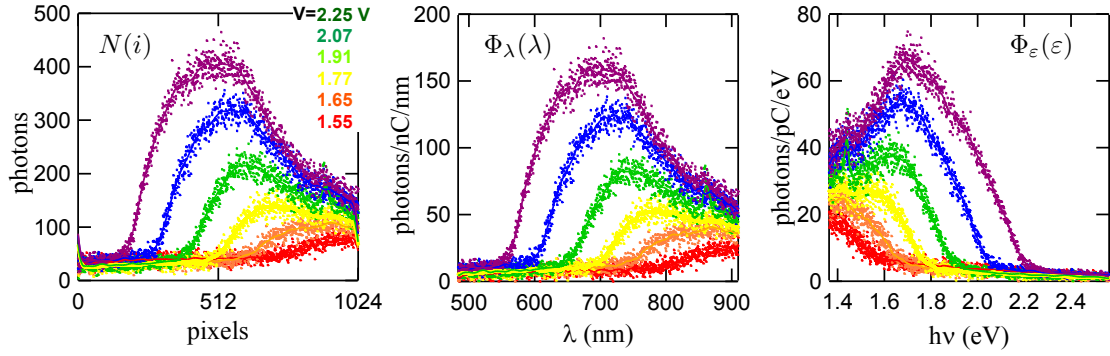


FIG. 17: Trois représentations différentes de la même série de spectres. a) Données brutes pour chaque pixel. b) Représentation en fonction de la longueur d'onde. c) Représentation en fonction de l'énergie. On peut observer sur le troisième spectre la présence d'un seuil $h\nu_{max}$ en directe relation avec la tension appliquée V : $h\nu_{max} = eV$.

Bibliographie

- [1] BINNIG, G., ROHRER, H., GERBER, E. et WEIBEL, E. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [2] YOUNG, R., WARD, J. et SCIRE, F. *Observation of metal-vacuum-metal tunneling, field emission, and the transition region*. Phys. Rev. Lett. **27**, 922 (1971).
- [3] YOUNG, R., WARD, J. et SCIRE, F. *The Topografiner : An Instrument for Measuring Surface Microtopography*. Rev. Sci. Instrum. **43**, 999 (1972).
- [4] TEAGUE, E. C. *Room temperature gold-vacuum-gold tunneling experiments*. Thèse de Doctorat, North Texas State University (1978).
- [5] AMY, F. *Oxydation à l'échelle atomique de la surface (0001)-(3×3) du SiC hexagonal (α), et formation/contrôle de l'interface SiO₂/ α -SiC*. Thèse de Doctorat, Université Paris-XI, Orsay (2000).
- [6] REPP, J., MEYER, G., STOJKOVIĆ, S., GOURDON, A. et JOACHIM, C. *Molecules on Insulating Films : Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*. Phys. Rev. Lett. **94**, 026803 (2005).
- [7] TERSOFF, J. et HAMANN, D. R. *Theory and application for the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [8] SELLONI, A., CARNEVALI, P., TOSATTI, E. et CHEN, C. D. *Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface : Graphite*. Phys. Rev. B **31**, 2602 (1985).
- [9] GIMZEWSKI, J. K., REIHL, B., COOMBS, J. H. et SCHLITTER, R. R. *Photon emission with the scanning tunneling microscope*. Z. Phys. B **72**, 497 (1988).
- [10] COOMBS, J. H., GIMZEWSKI, J. K., REIHL, B., SASS, J. K. et SCHLITTLER, R. R. *Photon emission experiment with the scanning tunneling microscope*. J. Microscop. **152**, 325 (1988).
- [11] LAMBE, J. et MCCARTHY, S. L. *Light emission from inelastic electron tunneling*. Phys. Rev. Lett. **37**, 923 (1976).
- [12] Courjon, D. et Claudine, B. (eds.) *Le champ proche optique* (Springer Verlag France, 2001).
- [13] SAKURAI, M., THIRSTRUP, C. et AONO, M. *New aspects of light emission from STM*. Appl. Phys. A **80**, 1153 (2005).
- [14] BERNDT, R. et GIMZEWSKI, J. *Injection from CdS(11 $\bar{2}$ 0) studied with scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B **45**, 14095 (1992).
- [15] UEMURA, T. et al. *Tunneling-current-induced light emission from individual carbon nanotubes*. Surf. Sci. **600**, L15 (2006).
- [16] ABRAHAM, D. L. et al. *Nanometer resolution in luminescence microscopy of III-V heterostructures*. Appl. Phys. Lett. **56**, 1564 (1990).

- [17] RENAUD, P. et ALVARADO, S. F. *Mapping quantum-well energy profiles of III-V heterostructures by scanning-tunneling-microscope-excited luminescence*. Phys. Rev. B **44**, 6340 (1991).
- [18] NAZIN, G. V., QIU, X. H. et HO, W. *Atomic engineering of photon emission with a scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **90**, 216110 (2003).
- [19] QIU, X. H., NAZIN, G. V. et HO, W. *Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision*. Science **299**, 542 (2003).
- [20] BERNDT, R. et GIMZEWSKI, J. *Photon emission in scanning tunneling microscopy : Interpretation of photon maps of metallic systems*. Phys. Rev. B **48**, 4746 (1993).
- [21] PERRONET, K., BARBIER, L. et CHARRA, F. *Influence of the Au(111) reconstruction on the light emission induced by a scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B **70**, 201405 (2004).
- [22] BERNDT, R. et al. *Atomic resolution in photon emission induced by a scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **74**, 102 (1995).
- [23] UEHARA, Y., FUJITA, T. et USHIODA, S. *Scanning tunneling microscope light emission spectra of Au(110)-(2×1) with atomic spatial resolution*. Phys. Rev. Lett. **83**, 2445 (1999).
- [24] DOWNES, A. et WELLAND, M. *Photon emission from Si(111)-(7×7) induced by scanning tunneling microscopy : Atomic scale and material contrast*. Phys. Rev. Lett. **81**, 1857 (1998).
- [25] THIRSTRUP, C., SAKURAI, M., STOKBRO, K. et AONO, M. *Visible light emission from atomic scale patterns fabricated by the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **82**, 1241 (1999).
- [26] HOFFMANN, G. et KLIEWER, R., JAND BERNDT. *Luminescence from metallic quantum wells in a scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **87**, 176803 (2001).
- [27] USHIODA, S., TSURUOKA, T., OHIZUMI, Y. et HASHIMOTO, H. *STM light Emission Spectroscopy of Individual Quantum Wells : Measurement of Transport Parameters in Real Space*. Braz. J. Phys. **34**, 547 (2004).
- [28] SAKURAI, M., THIRSTRUP, C. et AONO, M. *Optical selection rules in light emission from the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **93**, 046102 (2004).
- [29] PERRONET, K., SCHULL, G., RAIMOND, P. et CHARRA, F. *Single-molecule fluctuations in a tunnel junction : A study by scanning-tunneling-microscopy-induced luminescence*. Europhys. Lett. **74**, 313 (2006).
- [30] PERRONET, K. *Etude par détection de photons de processus électroniques au sein d'une jonction tunnel dans un milieu moléculaire*. Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay (2004).
- [31] HOFFMANN, G., KRÖGER, J. et BERNDT, R. *Color imaging with a low temperature scanning tunneling microscope*. Rev. Sci. Intsr. **73**, 305 (2002).

- [32] HOFFMANN, G. *Light emission from métaIs and adsorbates in the scanning tunneling microscope*. Master's thesis, (Diplom Arbeit), Christian Albrechts Universität, Kiel (2001).
- [33] BOUILLOT, R. *Cours de photographie numérique. Principes, acquisition et stockage* (Dunod, 2003).

Chapitre II

Le carbure de silicium

Table des matières

1	Introduction	33
2	Structures cristallines du SiC et polytypes	34
3	Propriétés physiques et intérêts technologiques	35
3.1	Propriétés générales	35
3.2	Propriétés électroniques	36
4	Les reconstructions de surface du SiC(0001)/(111)	38
4.1	Généralités	39
	a) Indices de Miller	39
	b) Indices de Miller-Bravais	39
4.2	La reconstruction 1×1	39
4.3	La reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	40
4.4	La reconstruction 3×3	41
4.5	La reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$	44
4.6	Le graphène	44
	Bibliographie	45

1 Introduction

SUR TERRE, le carbure de silicium (SiC) n'a (quasiment) pas d'existence naturelle. C'est un matériau artificiel essentiellement synthétisé pour les besoins de la technologie. Il est néanmoins connu en gemmologie sous le nom de *moissanite*. Il a été découvert à l'état naturel en 1905 en Arizona dans les fragments d'une météorite trouvée au fond d'un cratère à Diablo Canyon. Il fut appelé ainsi en l'honneur de Ferdinand Henri Moissan (prix Nobel de chimie en 1906) qui l'avait identifié.

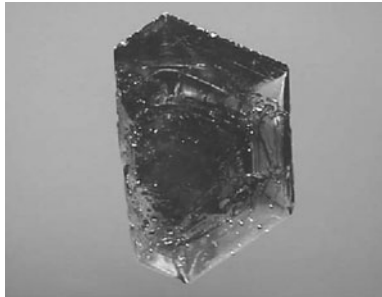


FIG. 1: Cristal de SiC (hexagonal-H). Source : <http://mineral.galleries.com>.

L'appellation « SiC » est un nom générique qui recouvre toutes les formes stœchiométriques de carbone et de silicium cristallisant en phase solide. En parlant de SiC, on ne fait pas référence à une structure cristalline unique, parfaitement identifiée comme pour le silicium (Si) ou l'arséniure de gallium (GaAs), mais à une famille de cristaux. Ces différentes structures cristallines sont appelées *polytypes*. Aujourd'hui, fait remarquable en cristallographie, près de 200 polytypes du SiC ont été recensés.

Dans la mesure où le polytypisme influence les propriétés électroniques d'un cristal, le carbure de silicium apparaît comme un semiconducteurs aux propriétés variables. La bande interdite peut par exemple varier de 2.4 à 3.3 eV. En plus de cette large variété de structures cristallines, de nombreuses reconstructions de surface des cristaux existent.

Ce chapitre décrit les diverses structures cristallographiques du carbure de silicium en volume et en surface. Les structures de volume des différents polytypes font l'objet de la première partie. Une seconde partie sera consacrée aux propriétés diverses et variées des différents polytypes. Les reconstructions des surfaces à symétrie hexagonale SiC(0001)/(111) les plus courantes seront finalement présentées.

2 Structures cristallines du SiC et polytypes

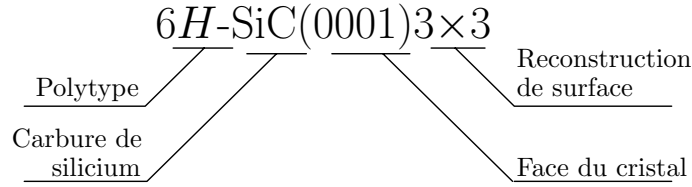


FIG. 2: Exemple de nomenclature d'une surface de carbure de silicium.

Le SiC cristallin est stable sous diverses structures cristallographiques (polytypes). La structure cristalline du $3C\text{-SiC}$ est la plus simple à décrire : elle correspond à un réseau d'atomes de silicium cubique faces centrées (cfc) dont une site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de carbone (comme la structure du diamant). La structure cristalline du SiC peut également être vue comme un empilement alterné de monocouches de silicium et de carbone, ou plus précisément de bicouches de Si-C (FIG.3). Il existe différentes façons possibles d'empiler périodiquement les bicouches, ce qui donne lieu à différentes structures d'appellations $6H$, $4H$, $2H$, $3C$, $15R$, etc. Ces appellations ont donc trait aux structures cristallographiques de *volume* du cristal, c'est ce qu'on appelle les polytypes. La lettre indique si l'empilement est du type hexagonal compact (H), cubique faces centrées (C) ou rhomboédrique (R) et le chiffre indique la périodicité de l'empilement. Quelque soit le polytype, la distance entre deux atomes de silicium ou de carbone plus proches voisins est d'environ 3.08 Å. La figure 3 et le tableau 1 définissent précisément quel type d'empilement correspond à quelle nomenclature.

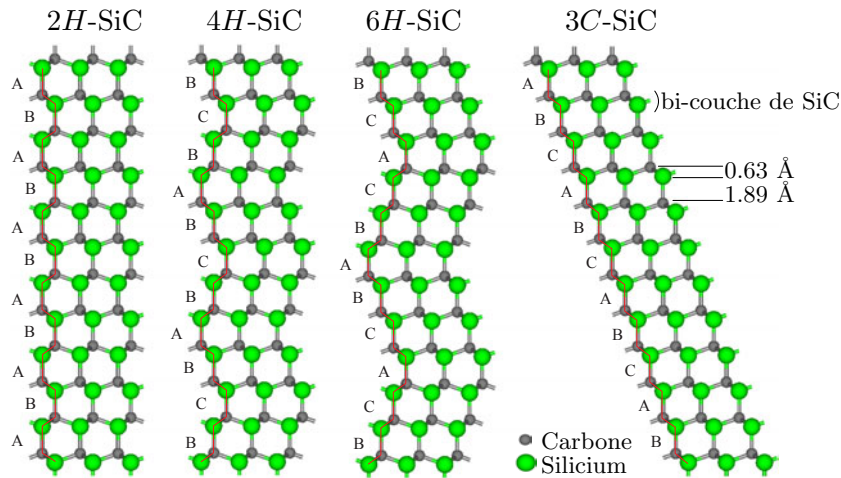


FIG. 3: Schéma illustrant les structures des principaux polytypes du SiC.

dénomination	empilement
2 <i>H</i> -SiC	(AB)(AB)...
4 <i>H</i> -SiC	(ABCB)(ABCB)(A...
6 <i>H</i> -SiC	(ABCACBA)(AB...
3 <i>C</i> -SiC	(ABC)(ABC)(A...
15 <i>R</i> -SiC	(ABCACBCABACBCB)

TAB. 1: Structure des principaux polytypes du SiC. Les parenthèses indiquent le motif et la période de l'empilement.

La maille du SiC la plus longue jamais observée a une période de 594 couches soit environ 1500 Å. Le mécanisme qui produit un ordre à si longue distance n'est pas dû à l'existence d'interactions à longue portée mais à la présence de marches en spirales dues aux dislocations dans le germe de croissance.

Les polytypes 4*H* et 6*H* peuvent être élaborés sous forme massive. Les autres polytypes présentent des problèmes d'élaboration et d'utilisation qui restent encore à résoudre. Le polytype 2*H* peut par exemple difficilement servir de substrat car il est rare et très instable. Il se transforme en un mélange de polytypes 6*H* et 3*C* aux températures d'épitaxies.

3 Propriétés physiques et intérêts technologiques

Si le carbone sous forme de charbon fut le matériau du XIX^{ème} siècle et le silicium celui du XX^{ème}, le mélange des deux sous la forme du carbure de silicium pourrait bien être celui de ce XXI^{ème} siècle. Il pourrait en effet remplacer le silicium en microélectronique dans les années à venir.

3.1 Propriétés générales

Propriétés mécaniques et dureté

La première propriété du SiC a avoir été exploitée est sa résistance mécanique que seuls le nitrure de bore et le diamant sont capables de dépasser. Le SiC est depuis longtemps utilisé dans l'industrie pour durcir les outils de découpe ou sous forme d'abrasif (papier Carborundum®). De même, des fibres de carbure de silicium sont utilisées pour renforcer les matrices de matériaux composites à hautes performances mécaniques.

Inertie chimique et biocompatibilité

Il est possible de recouvrir de SiC des prothèses osseuses afin de les rendre quasiment inusables tout en assurant la meilleure biocompatibilité possible. L'hémocompatibilité du SiC est à relier à son inertie chimique, il est en effet inerte aux solutions aqueuses acides

et basiques à température ambiante. Cette inertie chimique peut par contre devenir un inconvénient pour la gravure chimique utilisée pour la réalisation de composants électroniques.

Stabilité thermique

Le carbure de silicium est très stable thermiquement, il se sublime sous pression atmosphérique à une température de l'ordre de 2500°C, contre 1400°C pour le silicium. Cette stabilité thermique ne facilite pas la croissance de gros monocristaux qui demandent le maintien à des températures très hautes et homogènes sur un grand volume.

Résistance aux rayonnement cosmique

Le carbure de silicium est très résistant aux radiations cosmiques (particules et rayons ionisants). Il est ainsi utilisé pour blinder les composants électroniques fonctionnant dans un environnement radioactif ou à bord de certains satellites ou fusées soumis aux rayonnements et vents solaires.

Conductivité thermique

Le SiC est un excellent conducteur thermique qui évacue la chaleur mieux que tout autre semi-conducteur, mis à part le diamant. A température ambiante, le SiC possède une conductivité thermique supérieure à n'importe quel métal, ce qui permet aux composants électroniques en SiC de fonctionner à très forte puissance tout en dissipant facilement l'excès de chaleur produit.

3.2 Propriétés électroniques

- E_g : largeur de la bande interdite
- E_c : champ de claquage
- K : conductivité thermique à 25°C
- α : dilatation thermique
- μ : mobilité
- v_s : vitesse de dérive des électrons à saturation pour $E = 2.10^5$ V/cm
- ε_r : permittivité relative

Les propriétés électroniques du SiC peuvent varier largement d'un polytype à l'autre. Ceci nous conduit à considérer le carbure de silicium comme une très grande famille de semiconducteurs aux propriétés variables. La tableau 2 dresse une liste des quelques propriétés des polytypes les plus courantes en comparaison avec le silicium et le diamant [1].

Bande interdite

Quelque soit le polytype, le SiC reste un semiconducteur à grand *gap*. La valeur du *gap* E_g peut varier de 2.4 eV pour la structure cubique 3C-SiC à 3.35 eV pour la structure

3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET INTÉRÊTS TECHNOLOGIQUES

TAB. 2: Paramètres spécifiques des principaux polytypes du SiC comparés avec ceux du silicium et du diamant.

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si	C (diamant)
type de réseau	zinc-blende	wurtzite	wurtzite	rhomb.	cfc
paramètres de maille (Å)	a=4.3596	a=3.0730 c=10.053	a=3.0730 c=10.053	a=5.43	a=3.57
E_g (eV)	2.4	3.26	3.03	1.12	5.45
E_c (10^6 V/cm)	2.0	2.2	2.4	0.25	5.6
K (W/cm/K)	3.2	3.7	3.9	1.54	20
α (10^{-6} /K)			2.9	2.6	1
μ_n (cm ² /V/s)	800	1000/650	400	1350	2200
μ_p (cm ² /V/s)	40	115	100	450	1600
v_s (10^7 cm/s)	2.0	2.0	2.0	1.0	2.7
dureté (kg/cm ²)	3300	2950	2930	1150	10000
ϵ_r	9.6	10	9.7	11.8	5.5

hexagonale 2H-SiC. Les autres polytypes, qui sont des mélanges de ces deux-là, ont des *gaps* intermédiaires (cf. tableau 2).

Cette propriété remarquable permet d'imaginer des structures multicouches de SiC dont le *gap* des couches successives varierait progressivement d'une valeur à une autre. Le grand *gap* du SiC permet la réalisation de composants électroniques fonctionnant sur une large gamme de température sans pour autant souffrir de conduction intrinsèque. Des composants à base de SiC existent déjà : des transistors de type MOSFET¹ fonctionnent jusqu'à 350°C et des MESFET² jusqu'à 500°C alors que leurs homologues en silicium ne dépassent pas 150°C. Le grand *gap* permet également d'émettre et de détecter les courtes longueurs d'onde ce qui rend possible la fabrication de diodes bleues et de photodétecteurs UV insensibles à la lumière du jour.

¹Metal-Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor

²Metal-Semiconductor Field Effect Transistor

Dopage

Les cristaux massifs de SiC, non intentionnellement dopés, présentent une conductivité de type n en raison de la présence d'azote qui contamine toujours la croissance. Les dopages n ou p du polytype $6H$ peuvent être réalisés respectivement par implantation ionique d'azote à 700°C et d'aluminium à 840°C . Le choix du site occupé par un agent dopant est en grande partie déterminé par les tailles relatives de l'atome dopant et de l'atome substitué, silicium ou carbone. Les rayons de covalence du silicium et du carbone sont respectivement de $1.17 \text{ \AA}$ et $0.77 \text{ \AA}$, ceux de l'aluminium et de l'azote sont respectivement $1.26 \text{ \AA}$ et $0.74 \text{ \AA}$. Il en résulte que le donneur azote occupe préférentiellement les sites carbone tandis que l'accepteur aluminium occupe les sites silicium. Tous les sites silicium ou carbone n'étant pas équivalents dans la maille cristalline, il existe plusieurs niveaux d'énergie de dopants. Par exemple, pour un dopage n du $6H$ -SiC, on observe trois niveaux donneurs dont les énergies d'ionisation sont égales à 83, 137 et 142 meV.

Champ de claquage

Le champ de claquage électrique dans le SiC est aussi très élevé et atteint presque dix fois celui du silicium. Un champ de claquage élevé permet de réaliser des composants haute tension et forte puissance tels que des diodes, des transistors, des thyristors de puissance, des supprimeurs de surtension ou encore des composants micro-ondes de puissance. Un champ de claquage élevé permet également de positionner les composants très proche les uns des autres, ce qui est un atout pour la réalisation de circuits intégrés miniaturisés VLSI (Very Large Scale Integration).

Vitesse de dérive

Les électrons dans le SiC ont une vitesse de dérive à saturation deux fois plus grande que dans d'autres semi-conducteurs usuels tels le silicium ou l'arséniure de gallium. Ceci permet aux composants à base de SiC de fonctionner à haute fréquence. Ainsi des MESFET à base de $4H$ -SiC peuvent opérer à des fréquences maximales de 50 GHz.

4 Les reconstructions de surface du SiC(0001)/(111)

En plus de la grande variété de polytypes du SiC, de nombreuses reconstructions de surface peuvent être générées. Une description des différentes reconstructions du SiC est exposée dans un article de revue [2] par K. Heinz *et al.*. Dans la majorité des cas, elles sont obtenues par dépôt de silicium (cf. p. 11).

Nous ne décrivons dans ce chapitre que les reconstructions de surface hexagonales, c'est à dire associées à des surfaces du type nH -SiC(0001) ou nC -SiC(111). Ces deux surfaces sont strictement équivalentes puisque les cristaux correspondants ne diffèrent que par la périodicité d'empilement des couches en sous-surface (cf. FIG.3).

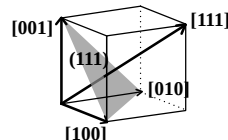
Les deux faces d'un échantillon lamellaire clivé suivant le plan (0001)/(111) ne sont pas

équivalentes puisque l'une sera terminée par un plan d'atomes de carbone et l'autre par un plan d'atomes de silicium. Par convention, les faces terminées silicium sont notées SiC(0001) et SiC(111) et les faces terminées carbone sont notées SiC(000 $\bar{1}$) et SiC($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

4.1 Généralités

a) Indices de Miller

Les cristaux se cassent (se clivent) naturellement suivant des axes cristallographiques privilégiés. Le plan de clivage peut être défini par 3 indices (hkl) appelés indices de Miller. Ces indices sont des nombres entiers qui correspondent aux coordonnées d'un vecteur $\mathbf{n}$ perpendiculaire au plan de clivage en question. Ces coordonnées sont exprimées dans la base des vecteurs unitaires ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) de la maille cristallographique du cristal³.

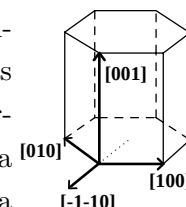


$$\mathbf{n} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c} \equiv [hkl]$$

Dans l'exemple ci-contre, la maille est cubique. Pour donner un exemple, le vecteur $\mathbf{n} = [111]$ définit le plan (111) qui lui est perpendiculaire⁴ et la face d'un cristal de silicium clivé suivant le plan (111) sera notée Si(111).

b) Indices de Miller-Bravais

Pour des cristaux à symétrie hexagonale, il est d'usage d'utiliser un indice supplémentaire i : ($hkil$). L'indice i est redondant puisqu'il est défini par $h + k + i = 0$ mais engendre une notation qui permet d'appliquer des permutations circulaires d'indices qui définissent une famille de plans. De plus, la présence de trois ou quatre indices permet de savoir tout de suite quelle est la maille de base. Ainsi, la notation $6H$ -SiC(0001) usuelle correspond à la notation classique $6H$ -SiC(001).



4.2 La reconstruction 1×1

Après introduction sous ultra vide et avant tout traitement thermique, les observations au LEED d'une surface de SiC(0001)/(111) présentent une symétrie (1×1) [3]. La surface est donc non-reconstruite. En fait, il ne s'agit pas d'une surface non-reconstruite parfaite

³Remarquons que cette base de vecteur est différente pour les polytypes C et H . Dans le premier cas, la maille est cubique, dans le deuxième cas, la maille a la forme d'un prisme à base hexagonale.

⁴Pour un cristal cubique faces centrées, ce plan contient des atomes répartis de façon dense sur un réseau hexagonal. C'est ce qui explique le fait que la surface (111) d'un cristal de $3C$ -SiC présente une reconstruction hexagonale même si la maille de volume a une symétrie cubique.

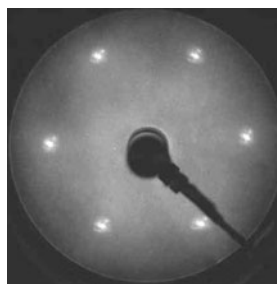


FIG. 4: Cliché LEED d'une surface de SiC(0001) 1×1 . $E = 97\text{eV}$.

puisque plusieurs groupes ont montré que dans ce cas de figure cette surface était contaminée par de l'oxygène [4,5]. Johansson *et al.* [5] ont estimé qu'une monocouche d'oxyde de silicium en surface était suffisante pour rendre compte à la fois du signal associé à l'oxygène détecté en spectrométrie de photoémission et de la symétrie (1×1) en LEED.

4.3 La reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

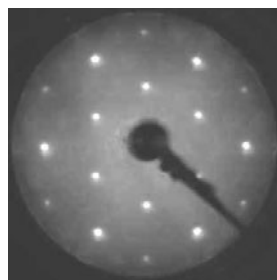


FIG. 5: Cliché LEED d'une surface de SiC(0001) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. $E = 97\text{eV}$.

Cette reconstruction est parfois nommée $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ pour indiquer que la symétrie de la maille hexagonale est tournée de 30° par rapport à celle de la maille 1×1 . Cette reconstruction est obtenue par recuit à environ 900°C , sous ultra vide d'une surface reconstruite (3×3). Cette reconstruction a fait l'objet de nombreuses études à l'aide des principaux outils de sciences des surfaces. Les rapports d'intensité (Si(LVV)/C(KLL)) compris entre 3.2 et 4.3 des mesures par spectroscopie Auger montrent une surface riche en silicium [6]. Plusieurs modèles de structures ont été proposés, notamment une surface terminée par des adatoms de silicium ou de carbone en site $T4$ ou $H3$ sur le dernier plan de Si non reconstruit.

Récemment, tant les calculs théoriques [7] que les études structurales [8] en diffraction des rayons X en incidence rasante ont favorisé un modèle d'adatoms de silicium en site $T4$. Aujourd'hui, les propriétés électroniques de cette surface font l'objet de nombreuses études théoriques. En effet, alors que les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité en approximation locale (DFT-LDA) prévoient un comportement métallique de la

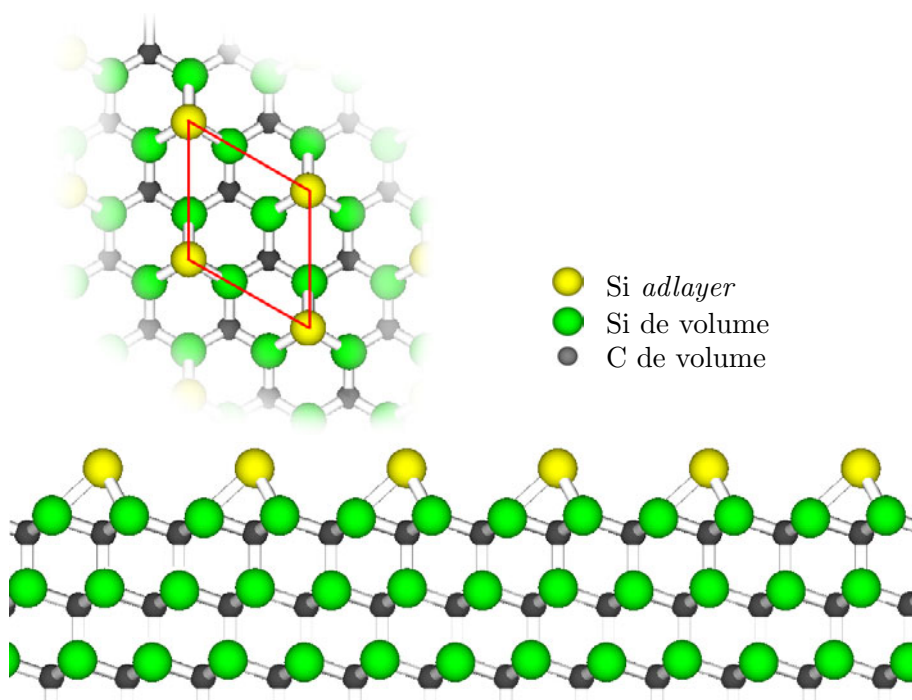


FIG. 6: Structure atomique de la reconstruction SiC(0001)/(111)√3 × √3. Haut : maille élémentaire de surface. Bas : vue de profil.

surface, les expériences de photoémission directe ou inverse (UPS ou KRIPES) ou encore de spectroscopie tunnel en STM ont mis en évidence un comportement semiconducteur (cf. chapitre III, p.52). Ce désaccord entre les théories classiques « à un électron » et l'expérience s'explique par de fortes corrélations électroniques conduisant à une transition de phase métal/isolant de type Mott-Hubbard. Nous reviendrons sur ce point au chapitre III et une description plus approfondie de la physique des états et des transitions de Mott-Hubbard est donnée en annexe B.

4.4 La reconstruction 3 × 3

Nous développerons plus largement cette section puisque la reconstruction 3 × 3 est celle qui fut l'objet de la plus grande partie de nos études.

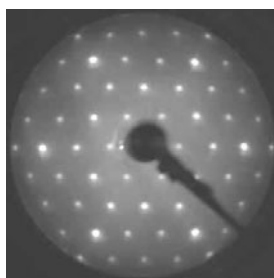


FIG. 7: Cliché LEED d'une surface de SiC(0001)3 × 3. $E = 97\text{eV}$.

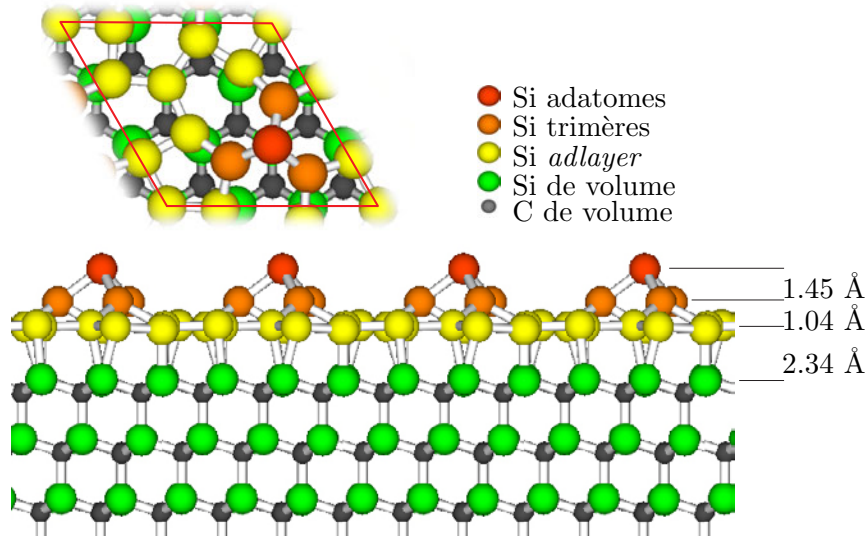


FIG. 8: Structure atomique de la reconstruction SiC(0001)/(111)3×3 selon U. Starke [9]. Haut : maille élémentaire de surface. Bas : vue de profil.

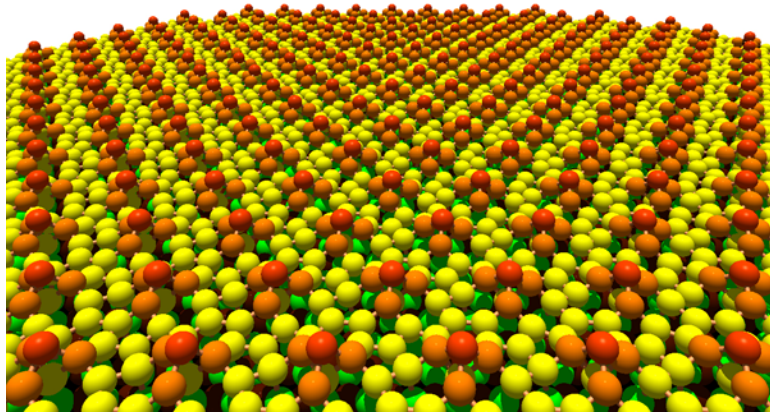


FIG. 9: Vue schématique de la reconstruction du carbure de silicium SiC(0001)3×3 en trois dimensions mettant en évidence la présence de structures pyramidales espacées.

La reconstruction 3×3 est l'une des plus étudiées par les techniques de sciences des surfaces. La méthode de préparation consiste en un recuit à 650°C sous flux de silicium. C'est la reconstruction la plus riche en silicium de toutes les reconstructions observées. La méthode de préparation que nous avons utilisée est détaillée au chapitre I, page 11.

En 1989, Kaplan [10] est l'un des premiers à proposer un modèle structural de cette reconstruction en se basant notamment sur des rapports d'intensité de mesures Auger (Si(LVV)/C(KLL)~5.5) et en s'inspirant du modèle de type *Dimer Adatoms Staking faults* (DAS) de la surface de Si(111)7×7.

Ce modèle ne résiste pas à la confrontation avec les images STM qui ne montrent qu'une seule protubérance par maille de surface alors que les deux adatoms du modèle de Kaplan

en auraient donné le double. Ainsi en 1996 Li *et al.* [11] proposent un modèle constitué de tétraèdres d'atomes de silicium et/ou de carbone disposés suivant une géométrie 3×3 sur le dernier plan de silicium du volume. Ce modèle, s'il rend bien compte de la géométrie de la surface, n'est pas en accord avec les taux de couverture en silicium observés [6].

En 1996, un modèle plus compliqué mais qui offre l'avantage de mieux rendre compte des résultats expérimentaux est proposé par Kulakov *et al.* [12].

En 1998, U. Starke *et al.* [9, 13] proposent un nouveau modèle à partir de résultats de LEED holographique en trois dimensions, d'études STM et de calculs DFT. La maille de surface reconstruite est composée de treize atomes de silicium répartis sur trois plans : neuf atomes sur la première couche (*adlayer*), trois atomes sur le seconde (trimères) et un sur la dernière (adatome) (FIG.8). L'adatome est le seul atome possédant une liaison pendante. Ce modèle est encore celui qui domine aujourd'hui.

Plus récemment, en 2006, sans remettre en cause le modèle de Starke, Li *et al.* [14] proposent une autre structure favorable et légèrement différente où les adatomes seraient absents laissant la possibilité aux trimères de fluctuer. Cette nouvelle configuration semble mieux rendre compte de certains résultats expérimentaux (STM, LEED, PES, IPES, HREELS). Les auteurs affirment que l'obtention de l'une ou l'autre des structures dépend de la densité de silicium dans la phase vapeur lors du dépôt.

La figure 10 est un exemple d'image STM caractéristique de la surface de SiC(0001) 3×3 . Les bosses observées reflètent chacune une pyramide, ou plus précisément la liaison pendante sur l'adatome de silicium.

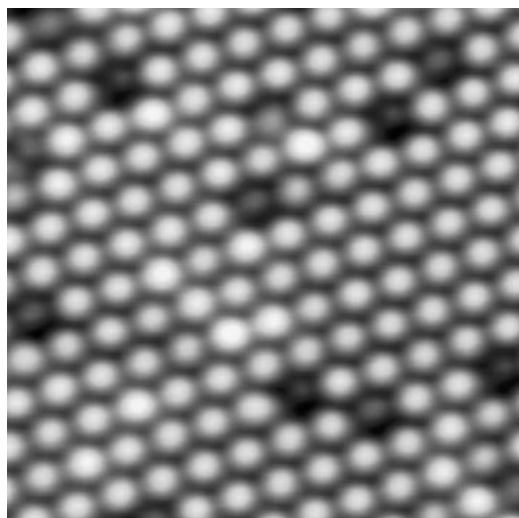


FIG. 10: Image STM caractéristique de la surface de SiC(0001) 3×3 ($10\times 10\text{ nm}^2$). Le réseau hexagonal de spots brillants correspond aux adatomes de silicium (sommets des structures pyramidales) et les taches plus sombres aux défauts de surface.

4.5 La reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$

Cette reconstruction est parfois nommée $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ pour indiquer que la symétrie de la maille hexagonale est tournée de 30° par rapport à la maille 1×1 . elle est obtenue par chauffage au-delà de 1100°C et s'accompagne d'un enrichissement de la surface en carbone. Il n'y a pas à l'heure actuelle de consensus sur la nature de la reconstruction. La structure la plus vraisemblable [15] correspondrait à la présence d'un unique feuillet de graphite formé par évaporation d'atomes de silicium et attaché de façon covalente à la structure de volume du SiC. Il a été montré que les propriétés de ce feuillet de graphite diffèrent de celles du graphène isolé à cause de la présence de liaisons covalentes entre le feuillet et le volume. Un recuit prolongé conduit par contre à la formation d'un deuxième feuillet de graphite qui lui possède toutes les propriétés du graphène.

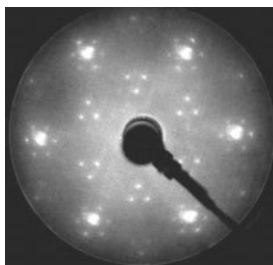


FIG. 11: Cliché LEED d'une surface de $\text{SiC}(0001)6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$. $E = 97\text{eV}$.

4.6 Le graphène

Le graphène est le nom donné à un feuillet d'atomes de carbone organisés suivant un réseau 2D de type nid d'abeille. Depuis quelques années, le graphène est le centre d'intérêt d'un grand nombre d'études théoriques et expérimentales [16]. Il fait partie de la famille de matériaux à base de carbone comme les fullerènes ou les nanotubes qui présentent de nombreuses propriétés exotiques comme la supraconductivité ou l'effet Hall anomal. Sa structure cristalline d'une grande qualité et son caractère rigoureusement bidimensionnel font du graphène un matériau de première importance pour des études de physique fondamentale. Sa structure électronique très particulière en fait le nouveau paradigme de la physique du solide relativiste : certains effets quantiques relativistes peuvent y être observés alors qu'il ne le sont pas même en physique des hautes énergies.

Lorsqu'un échantillon de $\text{SiC}(0001)$ est porté au-delà de 1200°C , la surface s'appauvrit en silicium et des feuillets de graphène commencent à croître, comme un tapis recouvrant la surface [17], on parle de graphitisation de la surface. Suivant la durée et la température du chauffage, un ou plusieurs feuillets de graphène superposés peuvent être générés. Cette méthode de croissance du graphène a beaucoup été utilisée et a donné lieu à de nombreuses études STM, LEED et Auger [18–20].

Bibliographie

- [1] MATHIEU, H. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* (Dunod, 2004), 5ème édition ed.
- [2] HEINZ, K., BERNHARDT, J., SCHARDT, J. et STARKE, U. *Functional surface reconstructions of hexagonal SiC*. J. of Phys. : Condens. Matter **16**, S1705–S1720 (2004).
- [3] JOHANSSON, L. I., GLANS, P. A. et HELLGREN, N. *A core level and valence band photoemission study of 6H-SiC(000 $\bar{1}$)*. Surf. Sci. **405**, 288 (1998).
- [4] AMY, F. *Oxydation à l'échelle atomique de la surface (0001)-(3×3) du SiC hexagonal (α), et formation/contrôle de l'interface SiO₂/ α -SiC*. Thèse de Doctorat, Université Paris-XI, Orsay (2000).
- [5] JOHANSSON, L. I., OWMAN, F. et MÅRTENSSON, P. *High-resolution core-level study of 6H-SiC(0001)*. Phys. Rev. B **53**, 13793 (1996).
- [6] VAN ELSBERGEN, V., KAMPEN, T. U. et MÖNCH, W. *Surface analysis of 6H-SiC*. Surf. Sci. **365**, 443 (1996).
- [7] SABISCH, M., KRÜGER, P. et POLLMANN, J. *Ab initio calculations of structural and electronic properties of 6H-SiC(0001) surfaces*. Phys. Rev. B **55**, 10561 (1997).
- [8] COATI, A. et al. *($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° reconstruction of the 6H-SiC (0001) surface : A simple T4 Si adatom structure solved by grazing-incidence x-ray diffraction*. Phys. Rev. B **59**, 12224 (1999).
- [9] SCHARDT, J., BERNHARDT, J., STARKE, U. et HEINZ, K. *Crystallography of the 3×3 surface reconstruction of 3C-SiC(111), 4H-SiC(0001), and 6H-SiC(0001) surfaces retrieved by low-energy electron diffraction*. Phys. Rev. B **62**, 10335 (2000).
- [10] KAPLAN. *Surface structure and composition of β - and 6H-SiC*. Surf. Sci. **215**, 111 (1989).
- [11] LI, L. et TSONG, I. S. T. *Atomic structure of 6H-SiC(0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces*. Surf. Sci. **351**, 141 (1996).
- [12] KULAKOV, M. A., HENN, G. et BULLEMER, B. *SiC(0001)3×3-Si surface reconstruction - a new insight with the STM*. Surf. Sci. **346**, 49 (1996).
- [13] STARKE, U. et al. *Novel Reconstruction Mechanism for Dangling-Bond Minimization : Combined Method Surface Structure Determination of SiC(111)- (3×3)*. Phys. Rev. Lett. **80**, 758 (1998).
- [14] LI, Y., YE, L. et WAND, X. *A new structural model for the SiC(0001)(3×3) surface derived from first principle studies*. Surf. Sci. **600**, 298 (2006).
- [15] CHEN, W. et al. *Atomic structure of the 6H-SiC(0001) nanomesh*. Surf. Sci. **596**, 176 (2005).
- [16] GEIM, A. K. et NOVOSELOV, K. S. *The rise of graphene*. Nat. Mat. **6**, 183 (2007).

- [17] SEYLLER, T. *et al.* *Structural and electronic properties of graphite layers grown on SiC(0001)*. Surf. Sci. **600**, 3906 (2006).
- [18] OHTA, T., BOSTWICK, A., SEYLLER, T., HORN, K. *et* ROTENBERG, E. *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*. Science **313**, 951 (2006).
- [19] CHARRIER, A. *et al.* *Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films*. J. Appl. Phys. **92**, 2479 (2002).
- [20] BOSTWICK, A., OHTA, T., SEYLLER, T., HORN, K. *et* ROTENBERG, E. *Quasiparticle dynamics in graphene*. Nature Physics **3**, 36 (2007).

Chapitre III

Transport électronique au travers des états de surface du SiC(0001) 3×3

Table des matières

1	Introduction	51
2	Présentation des états électroniques de surface	52
2.1	États de surface d'un cristal semiconducteur	52
2.2	Les états électroniques des reconstructions 3×3 et $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	52
2.3	Géométrie des états de surface - modèle DFT	54
3	Spectroscopies tunnel et luminescence induite du SiC(0001)3×3	56
3.1	Spectroscopies tunnel	56
a)	Spectroscopies I(V) - l'énergie des états	56
b)	Spectroscopies I(z) - saturation de la conduction	57
c)	Spectroscopies I(V) - mesure de résistivité	60
3.2	Luminescence induite par STM	64
a)	Introduction	64
b)	Luminescence $\Phi(I)$ - observation directe du changement de régime	65
c)	Luminescence $\Phi_\varepsilon(\varepsilon, V)$ - détermination du canal de conduction	67
4	Conclusion	69
	Bibliographie	71

1 Introduction

LA JONCTION tunnel métal-vide-SiC(0001)3×3 d'un STM est le théâtre de comportements tout à fait singuliers, notamment lorsque le courant de consigne est trop élevé. Par exemple, l'imagerie des états inoccupés de la surface par la pointe devient impossible, la surface peut passer d'un comportement semiconducteur à un comportement « métallique », la luminescence de la jonction disparaît, etc. Certaines de ces observations ont déjà été évoquées [1] dans la littérature mais aucune interprétation concluante n'a été avancée.

Dans ce chapitre, nous montrons que ces effets inhabituels sont tous liés et proviennent d'un faiblesse de la conductivité des deux états de surface de Mott-Hubbard situés de part et d'autre du niveau de Fermi. Une compréhension complète et détaillée de cette dynamique électronique a été rendue possible grâce à la mise en œuvre parallèle de plusieurs techniques de spectroscopie tunnel et à l'étude de la luminescence de la jonction tunnel.

La conductivité de surfaces semiconductrices est encore à l'heure actuelle un domaine de la physique du solide mal compris et qui suscite de nombreux travaux, notamment par STM sur des surfaces de silicium [2–6].

Dans une première partie, nous décrirons la nature et les propriétés des états électroniques de surface du SiC(0001)3×3 ainsi que les travaux qui ont déjà été réalisés à ce sujet. Nous présenterons en particulier les résultats des simulations DFT réalisées en collaboration avec le LPSE à Mulhouse qui nous ont permis de mieux comprendre la morphologie des états électroniques de surface et l'origine de la faible conductivité de certains d'entre eux. Nous détaillerons ensuite dans une large partie les résultats et interprétations des mesures de spectroscopies tunnel et de luminescence induite.

TAB. 1: Tableau définissant les grandeurs physiques dont il est question dans ce chapitre.

I	courant tunnel.
V	différence de potentiel entre la surface et la pointe.
R	$\equiv V/I$ (homogène à une résistance).
z	distance pointe/surface.
x	distance pointe/bord de l'échantillon.
Φ	intensité lumineuse totale émise par la jonction et recueillie par le système de collection de la luminescence (compte tenu de sa transmission).
Φ_λ	$\equiv d\Phi/d\lambda$, spectre en longueur d'onde de la lumière émise par la jonction tunnel et mesuré par la caméra CCD.
Φ_ε	$\equiv d\Phi/d\varepsilon = \Phi_\lambda \times \lambda^2/hc$, spectre en énergie de la lumière émise par la jonction.

2 Présentation des états électroniques de surface

L'interprétation des résultats de ce chapitre nécessite avant toute chose une compréhension approfondie des propriétés géométriques et énergétiques des états de surface de la reconstruction SiC(0001)3×3. C'est pour cette raison qu'avant présentation des résultats nous consacrons cette partie 2 à la description des propriétés géométriques et énergétiques de ces états de surface. Nous invitons le lecteur à se reporter au chapitre précédent pour avoir plus d'informations concernant les propriétés *cristallographiques* de la surface. Nous conseillons également la lecture de l'annexe B pour une description simple de la physique des états de Mott-Hubbard.

2.1 États de surface d'un cristal semiconducteur

Lorsqu'on s'intéresse aux états électroniques d'un cristal, on part souvent de l'hypothèse d'un cristal infini dans les trois directions de l'espace. On obtient alors les fameuses fonctions de Bloch [7, 8].

Lorsqu'on considère un cristal semi-infini dans une direction pour modéliser la surface du cristal, il apparaît de nouveaux états propres électroniques dont la densité est localisée uniquement au niveau de l'interface cristal/vide. C'est ce qu'on appelle les états (électroniques) de surface. Ils peuvent être vus comme les états propres d'un réseau 2D-périodique ; comme les fonctions de Bloch le sont pour un réseau 3D.

On distingue les états de surface *intrinsèques* des états de surface *extrinsèques*. Un état de surface intrinsèque est ce qui vient d'être décrit, c'est un état électronique d'une surface cristalline parfaite. Un état de surface extrinsèque naît quant à lui de la présence de défauts de reconstruction atomique en surface du cristal qui brise localement la périodicité de surface (atome(s) manquant(s), atome(s) excédentaire(s) ou modification locale de conformation). Il a donc la particularité d'être localisé spatialement sur la surface, au contraire d'un état intrinsèque qui se trouve par nature délocalisé périodiquement sur toute la surface. Mais dans un cas comme dans l'autre, les états de surface rajoutent des niveaux énergétiques en plus de ceux du volume (i.e. la structure de bandes) qui sont souvent assez bien définis en énergie et parfois localisés dans le *gap* du semiconducteur.

2.2 Les états électroniques des reconstructions 3×3 et $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

À la fin des années 1990, les reconstructions 3×3 et $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ font l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. L'effervescence a débuté en 1996, L.I. Johansson *et al.* [9] étudient la reconstruction 6H-SiC(0001) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ par photoémission et mettent en évidence un comportement semiconducteur de la surface en contradiction du bon sens : la maille élémentaire de surface contenant un nombre impair d'électrons, la structure électronique de la surface devrait être caractérisée par une bande à moitié remplie au niveau de Fermi impliquant des propriétés métalliques.

C'est en 1997 que l'éventualité de fortes corrélations électroniques dans la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est évoquée pour expliquer la nature semiconductrice [10]. En 1998, J.E. Northrup

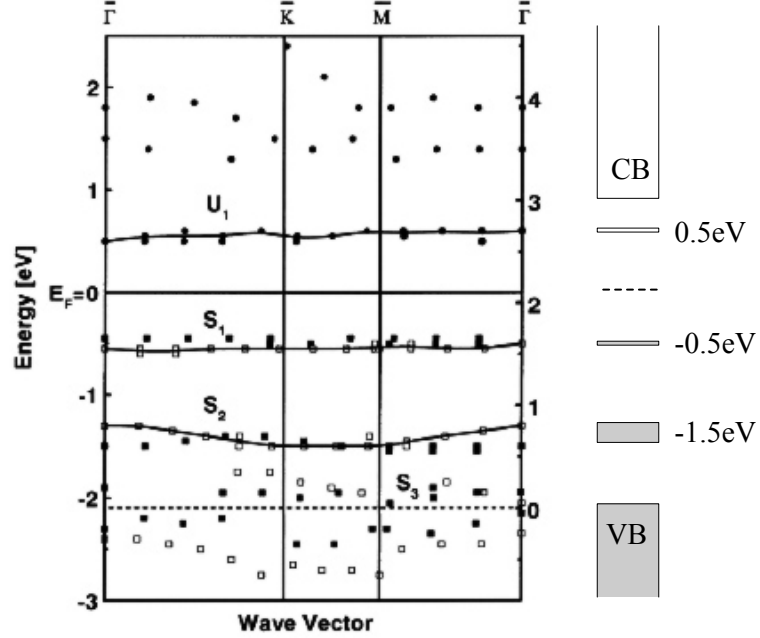


FIG. 1: Structures énergétiques $E(\mathbf{k})$ de la surface de SiC(0001) 3×3 . Graphe tiré des travaux de photoémission de L.S.O. Johansson [11]. Trois états de surface sont présents dans le *gap* : un état inoccupé à +0.5 eV au-dessus du niveau de Fermi et deux états occupés à -0.5 eV et -1.5 eV. À droite, la projection des énergies des bandes de conduction et de valence et des trois états de surface est représentée.

et J. Neugebauer [12] développent un modèle simple de Hubbard dans lequel une énergie de corrélation électronique U est introduite pour mettre en évidence l'ouverture d'un *gap* de la surface $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, un bon accord avec les résultats expérimentaux a été trouvé. C'est la première fois que la présence d'états de Mott-Hubbard est mentionnée (cf. Annexe B).

Quelques mois plus tard, le groupe de W. Richter présente un travail théorique appuyé par des résultats expérimentaux de photoémission directe (ARUPS) sur les deux reconstructions 3×3 et $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ qui met également en évidence la nature semiconductrice de ces surfaces engendrée par fortes corrélations électroniques.

En 1999, V. Ramachandran et R. M. Feenstra [13] étudient la surface de SiC(0001) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ par STM/STS et sont les premiers à mentionner une faible conductivité des états de Mott-Hubbard et l'influence que cela peut avoir sur des expériences STM. Ils discutent en particulier de l'élargissement des spectroscopies tunnel pour des courants de consigne trop importants et montrent un effet de *spreading resistance* (« résistance diffuse ») [14]. Ce phénomène correspond à une chute de potentiel partagée entre la jonction tunnel et l'échantillon. Nous avons également observé un phénomène analogue sur la reconstruction 3×3 et nous serons donc amené à en reparler au cours de ce chapitre.

En 2000, le premier modèle LDA+ U de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est entrepris par V. L. Anisimov [15] et l'apparition d'une transition de Mott-Hubbard en fonction de la

température est discutée.

L.S.O. Johansson *et al.* publient la même année des mesures de photoémission directe et inverse (ARUPS et IPES) très précises des états de surface occupés et inoccupés de la reconstruction 3×3 [11]. La figure 1 est tirée de ces travaux et montre clairement la présence de trois états de surface dans le *gap* : deux états de surface peu dispersifs à ±0.5 eV de part et d'autre du niveau de Fermi nommés S₁ et U₁ et un état de surface occupé à -1.5 eV plus dispersif nommé S₂. En physique du solide, la dispersion d'un état de surface rend directement compte de ses propriétés de conductivité [7, 16]. En effet, une faible dispersion a pour origine un faible couplage entre les orbitales des cellules de surface voisines et c'est ce qui est responsable d'une diminution de la mobilité des porteurs. Les observations de L.S.O. Johansson nous indiquent donc déjà que les états U₁ et S₁ peuvent être associés à des mobilités électroniques réduites. Cette idée sera largement reprise dans la suite de ce chapitre.

2.3 Géométrie des états de surface - modèle DFT

Nous avons mené une collaboration fructueuse avec Ph. Sonnet et L. Stauffer du Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Électronique de Mulhouse. En plus de calculs concernant l'adsorption de molécules dont il a déjà été question au chapitre III, ils se sont intéressés à la géométrie des états électroniques de la reconstruction 3×3 du SiC.

Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel VASP [17–19]. La méthode numérique utilisée est basée sur la *théorie de la fonctionnelle densité* (DFT pour *Density Functional Theory*). La DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structures électroniques en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Elle raisonne non pas sur des fonctions d'onde (à 1 ou N électrons) mais uniquement sur la densité électronique définie par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Plusieurs approximations ont été faites pour mener les calculs, dont celle des gradients conjugués généralisés (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*) qui est une extension de l'approximation de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation*). La LDA estime l'énergie d'échange-corrélation en l'assimilant à celle d'un gaz d'électrons homogène de même densité qu'au point $\mathbf{r}$ considéré. La GGA va plus loin en incluant une dépendance en fonction des gradients de la densité électronique pour tenir compte de l'environnement immédiat du point où l'on désire calculer le terme d'échange-corrélation. La GGA permet d'obtenir de meilleures estimations des énergies. [20]

Afin de bien comprendre la façon dont les résultats des simulations doivent être interprétés, il est *important* dès maintenant de bien comprendre le point suivant. La méthode

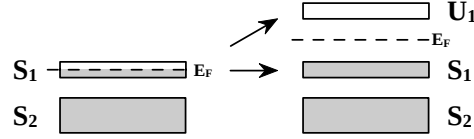


FIG. 2: À gauche : schéma représentant les énergies des états de surface prévues par les modèles LDA et DFT qui ne tiennent pas compte des corrélations électroniques. À droite, séparation du niveau S_1 en deux nouveaux états dits de Mott-Hubbard. Cette transition de phase procure à la surface un caractère semiconducteur malgré le nombre impair d'électrons par cellule élémentaire. La physique de la transition de Mott-Hubbard est plus largement développée dans l'annexe B.

DFT-GGA utilisée ne prend pas en compte les effets de corrélations électroniques, la conséquence directe est que la transition de Mott-Hubbard ne sera pas mise en évidence par nos calculs. En d'autres termes, les deux états U_1 et S_1 auront la même énergie, l'énergie de Fermi, au lieu d'être séparés de part et d'autre du niveau de Fermi (FIG.2). Mais ceci n'est pas problématique car la propriété recherchée n'est pas l'énergie des états mais la *géométrie* de leur densité électronique, et cette densité sera *a priori* peu affectée par la transition.

Les calculs ont montré que la densité électronique était effectivement concentrée autour de *deux* énergies égales à 0 eV et -1 eV par rapport au niveau de Fermi. L'énergie -1 eV correspond à l'état de surface S_2 et l'énergie 0 eV correspond aux deux états de surface S_1 et U_1 (FIG.2).

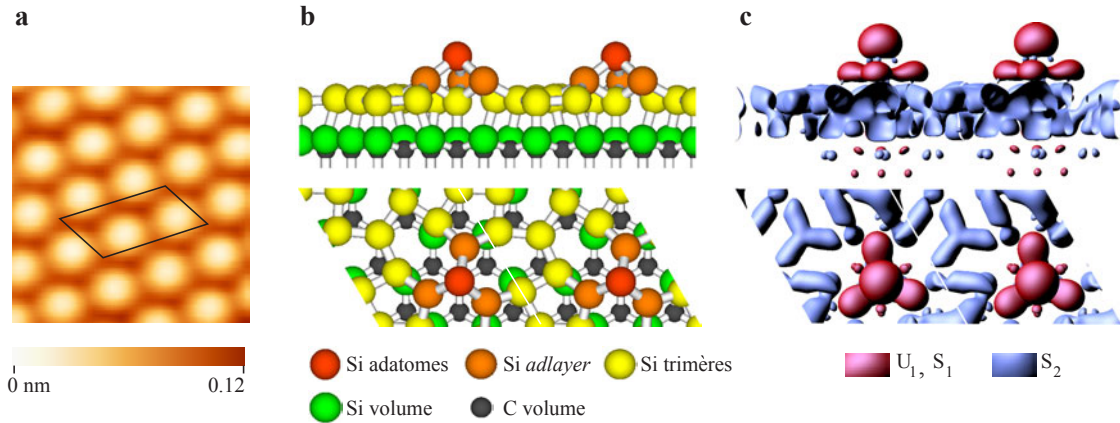


FIG. 3: a) Topographie STM $4 \times 4 \text{ nm}^2$ sur laquelle a été représentée la zone dont il est question dans les deux images suivantes b et c. b) Représentation atomique de deux cellules élémentaires de la surface. c) Surface d'isodensité de la densité électronique aux énergies correspondant aux différents états de surface. Deux cellules élémentaires ont été représentées pour mieux rendre compte du faible recouvrement des orbitales des états de surface U_1 et S_1 d'une cellule à l'autre.

La forme géométrique de la densité électronique des états de surface est représentée sur la figure 3 par des surfaces d'isodensité. Voici les propriétés générales qui s'en dégagent :

- L'état S_2 est formé à partir des orbitales de la première couche d'atomes de silicium de la reconstruction et est complètement délocalisé sur toute la surface. C'est précisément

cette délocalisation qui explique la plus grande dispersion en énergie observée sur les spectres de photoémission (FIG.1) et qui permet de prédire une bonne mobilité électronique le long de cet état de surface.

- Les états S_1 et U_1 correspondent à des orbitales situées au niveau des pyramides, localisées et assez isolées les unes des autres.

Les choses doivent être bien distinguées : la forte localisation des orbitales au sein d’une cellule explique la présence de fortes corrélations électroniques ainsi que l’ouverture d’un *gap* de Mott-Hubbard (cf. annexe B), tandis que le faible recouvrement des orbitales d’une cellule à l’autre explique la faible mobilité électronique et donc la faible conductivité¹ le long de ces états de surface. C’est ce dernier point dont il sera largement question tout au long de ce chapitre.

3 Spectroscopies tunnel et luminescence induite du SiC(0001)3×3

3.1 Spectroscopies tunnel

a) Spectroscopies $I(V)$ - l’énergie des états

Les nombreuses spectroscopies tunnel $I(V)$ réalisées avec des pointes en argent et en tungstène ont montré que l’obtention de spectroscopies fiables n’est pas systématique et dépend beaucoup de la qualité de la pointe. Néanmoins, lorsque les images présentent une très bonne résolution et lorsque le courant tunnel est peu bruité, on peut s’attendre à distinguer clairement les trois états de surface présents dans le *gap*.

La figure 4 décrit de façon détaillée un exemple de spectroscopie tunnel $I(V)$ probant réalisé avec une pointe en argent. Afin de minimiser le bruit des mesures, il est souvent utile de moyenner un ensemble de courbes $I(V)$. Dans le cas présent, 37 courbes ont été enregistrées au cours d’une même image en des points équivalents de la surface et en évitant les défauts. Toutes ces courbes ont été représentées afin de montrer la reproductibilité des mesures (FIG.4a). La conductance normalisée² montre clairement la position des trois états de surface U_1 , S_1 et S_2 dans le *gap* ainsi que le départ des bandes de valence et de conduction (FIG.4b). Ces trois états de surface présents dans le *gap* correspondent exactement aux énergies mesurées par L.S.O. Johansson *et al.* [11], *ie* -1.5, -0.5 et 0.5 eV. Contrairement aux conditions usuelles [13], il ne semble pas nécessaire, sur la surface de SiC(0001)3×3, de descendre à des courants de consigne excessivement bas (~ 10 pA) pour obtenir des spectroscopies fiables : le point de consigne (représenté par une croix rouge) des spectroscopies

¹La conductivité électrique σ et la mobilité μ sont reliés par la relation $\sigma = \rho\mu$ où ρ est la densité électronique volumique de porteurs. Mentionnons également les relations $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, $\mathbf{v} = \mu\mathbf{E}$ et $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$.

²La conductance normalisée a été évaluée de la façon suivante : $\frac{d\langle I \rangle / dV}{a + |\langle I \rangle / V|}$ où $\langle I \rangle$ représente la moyenne sur les 37 mesures et où $a = 0,01$ nA/V est une constante arbitrairement petite qui sert à éviter la divergence vers $V = 0$ mais dont la valeur particulière ne modifie sensiblement pas l’aspect général de la courbe et la position de pics [21].

de la figure 4 est $\{V_0, I_0\} = \{-3\text{V}, 0.3\text{ nA}\}$. Les spectres $I(V)$ ne commencent à se dilater visiblement qu'au-delà de $I_0=0.6\text{ nA}$.

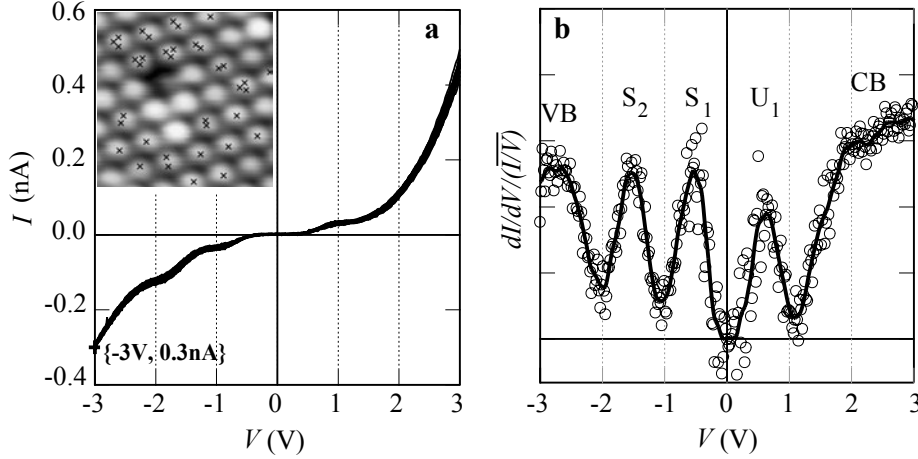


FIG. 4: À gauche, spectroscopies tunnel $I(V)$ pour un point de consigne $\{-3\text{V}, 0.3\text{nA}\}$. Les 37 spectroscopies réalisées ont été représentées afin de montrer la faible dispersion des mesures. En vignette, la position des 37 mesures sur la surface ($5\times 5\text{nm}$). À droite, la conductance normalisée moyennée (en cercles) accompagnée d'une courbe lissée (en trait plein) indiquant la présence de trois états de surface dans le *gap* à -1.5 , -0.5 et $+0.5\text{ eV}$, en très bon accord avec les travaux de photoémission de L.S.O. Johansson *et al.* (FIG.1).

b) Spectroscopies $I(z)$ - saturation de la conduction

Afin d'obtenir une compréhension plus approfondie des mécanismes électroniques dans la jonction, nous avons également réalisé des spectroscopies tunnel $I(z)$ à V constant. Leur usage est beaucoup moins répandu, mais comme nous allons le montrer, les spectroscopies tunnel faisant intervenir des variations de z peuvent fournir de précieuses informations.

Pour résumer les observations, nous avons choisi de présenter (FIG.5) quatre courbes $I(z)$ mesurées pour quatre valeurs de tension V différentes et symétriques : -1.5 , -1.0 , $+1.0$ et $+1.5\text{ V}$. La courbe à -1.5 V présente le comportement prédit par la transmission d'une barrière tunnel d'épaisseur z , c'est à dire une croissance exponentielle lorsque z diminue. Au contraire, les trois autres courbes réalisées à -1.0 , $+1.0$ et $+1.5\text{ V}$ ne présentent pas ce comportement habituel, même lorsque la pointe se rapproche très près de la surface. Au contraire, le courant I sature.

La dissymétrie des comportements malgré la symétrie des tensions choisies est attribuée à des propriétés de conductivité différentes des états de surface de part et d'autre du niveau de Fermi³. Plus précisément, les diagrammes de la figure 5 expliquent comment cette dissymétrie opère. Pour les cas marginaux a), b) et c), les seuls états de surface pouvant être

³La brisure de symétrie aurait très bien pu avoir pour origine la dissymétrie de la jonction Métal/Vide/SC comme pour l'effet Schottky [8]. Mais nous montrons ici que ce n'est pas le cas.

sollicités sont U_1 et S_1 , et la saturation du courant est attribuée à une faiblesse de conductivité de ces états de Mott-Hubbard. Pour le cas d), le courant s'écoule par l'intermédiaire de S_2 qui ne souffre pas d'une faible conductivité, c'est la raison pour laquelle une croissance exponentielle du courant est possible quand la pointe se rapproche.

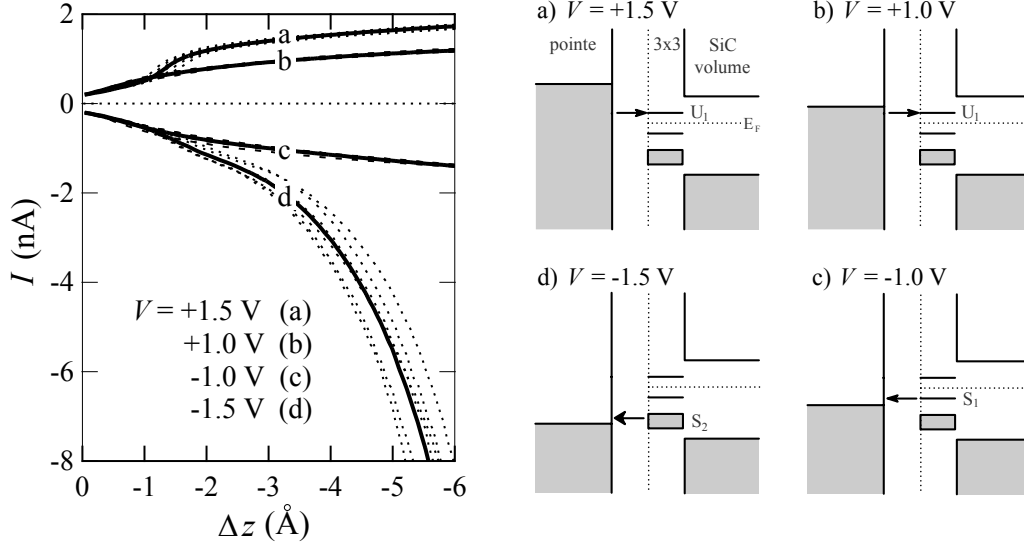


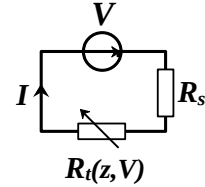
FIG. 5: À gauche, spectroscopies $I(z)$ associées aux quatre tensions $V = -1.5, -1.0, +1.0$ et $+1.5$ V. Les courbes en pointillés sont les séries de mesures pour chaque tension et les courbes en trait plein sont les moyennes. À droite, diagrammes d'énergie expliquant quels sont les états de surface sollicités dans chacun des quatre cas a, b, c et d .

Modèle résistif

P our aller plus loin dans les explications, nous allons introduire quelques notions et notations utiles concernant un modèle résistif du STM . De façon générale en microscopie à effet tunnel, la chute de tension V peut être partagée en principe entre la barrière et l'échantillon :

$$V = V_t + V_s = (R_t + R_s)I = RI$$

où V_t est la chute de potentiel de part et d'autre de la barrière tunnel et V_s est la chute dans l'échantillon. Tandis que R_t dépend principalement de la distance pointe/surface et de la tension (cf. Annexe A) ($R_t(z, V)$), R_s ne dépend que des caractéristiques propres de l'échantillon (structure cristallographique, dopage, qualité du cristal, ...).



Nous pouvons maintenant revenir à notre situation. Pour les trois cas marginaux de la figure 5, c'est à dire lorsque les états de Mott-Hubbard sont sollicités, la faible conductivité des états de Mott-Hubbard engendre une valeur de R_s de l'ordre de grandeur des résistances

tunnel usuelles. Lorsque la distance pointe/surface diminue, on finit par atteindre la situation où $R_t(z, V) \ll R_s \Rightarrow R \approx R_s$. Un rapprochement de la pointe n'a alors plus d'effet sur la résistance totale et le courant tend vers la valeur limite $I_{lim} = V/R_s$. La figure 6 explicite les différents régimes pour une tension positive, c'est à dire lorsque l'état de surface U_1 est sollicité. Sur les diagrammes d'énergie, c'est la chute de potentiel *en surface* de l'échantillon, i.e. longitudinalement, qui est représentée et non en volume. C'est pour cette raison que les bandes de conduction et de valence ne sont pas représentées et que seuls les états de surface accusent une courbure de bande.

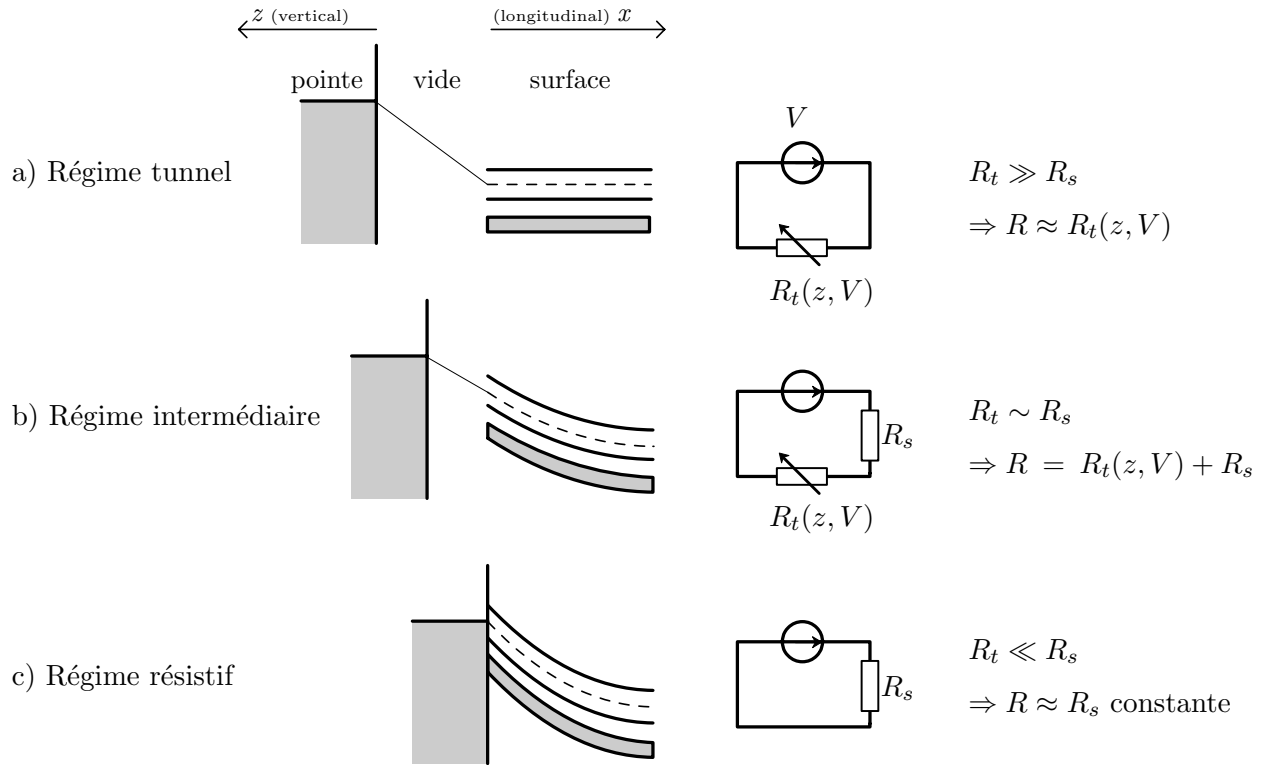


FIG. 6: Différents régimes de conduction observés lorsque la distance pointe/surface varie, courbures de bande et modèles résistifs associés. L'axe horizontal représente l'altitude z du côté de la pointe et l'abscisse x du côté de la surface. a) Régime habituel en microscopie à effet tunnel : la chute de tension a lieu entièrement dans la barrière. b) La résistance tunnel est suffisamment faible pour que la chute de potentiel soit partagée entre la barrière tunnel et la surface. c) La pointe est tellement proche que la chute de tension n'a lieu que dans l'échantillon (le long de la surface). Cette situation nécessite un échantillon de résistivité importante afin de garder des valeurs du courant raisonnables lorsque la pointe se rapproche.

c) Spectroscopies $I(V)$ - mesure de résistivité

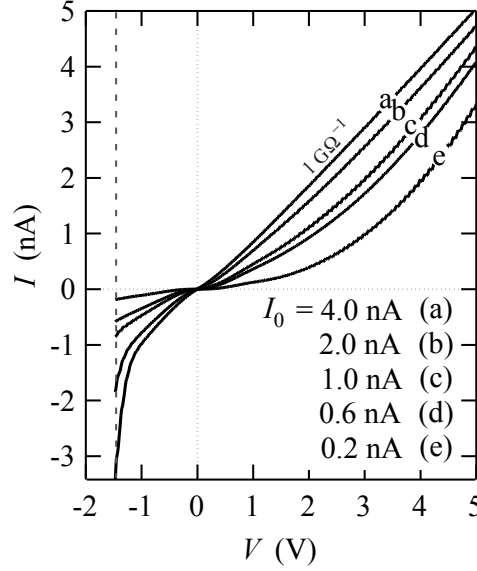


FIG. 7: Spectroscopies $I(V)$ pour différents courants de consigne (i.e. différentes distances pointe/surface). Une grande proximité de la pointe tend à rendre linéaire le comportement des courbes à $V > 0$ même pour de fortes tensions, comportement inhabituel en microscopie à effet tunnel qui révèle la faible conductivité de l'état de surface U_1 .

La figure 7 présente une série de spectroscopies $I(V)$ réalisées cette fois-ci avec une tension de consigne plus faible qu'au premier paragraphe, $V_0 = +1.5$ V, et sur une plage de courants de consigne I_0 allant de 0.2 à 3.0 nA. Pour de forts courants de consigne, l'allure du côté des tensions positives tend vers un comportement parfaitement linéaire même jusqu'à des tensions élevées (au-delà de +5 V).

Un comportement linéaire autour du niveau de Fermi a déjà été observé sur cette même reconstruction par Gasparov et coll. [1] mais son origine est restée indéterminée. Les auteurs parlent d'un comportement ohmique d'une jonction métal-vide-métal (le semiconducteur deviendrait métallique) et dressent une liste des effets possibles d'une grande proximité de la pointe en se basant sur des articles de référence. Mais leur conclusion est qu'aucun de ces effets ne semble expliquer ce comportement linéaire. Ils avancent finalement que la proximité de la pointe pourrait éventuellement détruire les états de Mott-Hubbard et rendre la surface métallique mais sans décrire de mécanisme associé.

Nous ne pensons pas que la surface devienne métallique. Un comportement linéaire est effectivement attendu, en première approximation, pour une jonction tunnel métal/vide/métal mais seulement au voisinage de 0 V. Or la loi linéaire est parfaite et observable dans notre cas même au-delà de +5 V. D'autre part, on peut remarquer qu'un comportement linéaire est également attendu pour une jonction métal/SC(n) à condition que le travail de sortie ϕ_m du métal soit inférieur au travail de sortie ϕ_{sc} ⁴ du semiconducteur dopé n [8, 22, 23].

⁴ $\phi_{sc} = \chi_{sc} + \xi$ où χ_{sc} est l'affinité électronique du semiconducteur et ξ est l'énergie entre le niveau de

Le travail de sortie d'une surface en argent dans le vide est $\phi_{Ag} = 4.3$ eV et en tungstène $\phi_W = 4.6$ eV. Celui du SiC avoisinant 4.75 eV [23], un contact ohmique est privilégié. Dans ces conditions, polariser la jonction dans un sens ou dans l'autre n'occasionne effectivement pas de déplétion de porteurs majoritaires, la jonction est dite en « régime ohmique » et le comportement linéaire est tout à fait normal puisque la chute de tension se fait dans un matériau (l'échantillon) résistivement.

Le modèle résistif que nous avons commencé à développer dans la section précédente explique tout à fait cette observation : à tension positive et à fort courant (faible distance pointe/surface), la chute de tension n'a plus lieu dans la jonction tunnel mais sur la surface, $V = R_s I$ avec R_s constante. La mesure de l'inverse de la pente nous permet donc ici d'évaluer directement la conductance $1/R_s$ de l'état de surface U_1 . Plusieurs mesures ont été réalisées sur l'échantillon de SiC et ont conduit à une valeur moyenne :

$$R_s = R_{U_1} = 1.0 \pm 0.3 \text{ G}\Omega$$

La résistance de l'état de surface U_1 est effectivement une valeur caractéristique de résistance tunnel $R = V/I$ en STM, c'est pour cette raison que son effet est si marqué. Les mesures avec des pointes en tungstène et en argent conduisent précisément à la même valeur moyenne ce qui renforce l'idée que cette valeur de résistance est bien caractéristique de l'échantillon uniquement.

Les mesures de R_s ont pourtant parfois mené à des valeurs plus importantes (quelques $\text{G}\Omega$ jusqu'à des valeurs tellement grandes que l'imagerie devient impossible pour des tensions positives). De telles variations sont observées lorsque la surface présente une qualité de reconstruction altérée. La figure 8 illustre ce phénomène en retraçant les valeurs de R_s mesurées à différents endroits le long de l'échantillon. Une valeur voisine de $1 \text{ G}\Omega$ est observée sur tout l'échantillon, sauf sur l'extrémité précisément caractérisée par une reconstruction médiocre. Cette non-homogénéité de la reconstruction sur l'échantillon est due à la présence d'un gradient de température occasionnel et non contrôlable le long de l'échantillon lors de la croissance de la reconstruction. Ce gradient peut atteindre parfois 200°C d'un bord à l'autre de l'échantillon.

La conclusion de cette observation est que les électrons semblent être sensibles à la qualité globale de la reconstruction et non à la qualité locale. Il semble donc que les électrons sondent sur une distance notable la reconstruction de surface et que le transport d'électrons se fasse donc, au moins sur une distance caractéristique, en surface de l'échantillon le long des états de surface et non directement en volume. En d'autres termes, les électrons qui arrivent ou partent de la jonction tunnel voyagent longitudinalement en surface de l'échantillon plutôt que de simplement traverser l'épaisseur de la reconstruction sous la pointe.

Notons d'ailleurs que l'épaisseur de la reconstruction 3×3 qui se compose de trois couches de silicium est assez épaisse ($4.4 \text{ \AA}$) ce qui repousse le volume assez loin en profondeur vis à vis des électrons tunnel.

Fermi et le bas de la bande conduction.

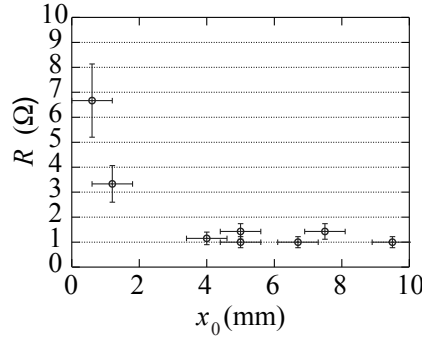


FIG. 8: Mesure de la résistance du système en fonction de la position de la pointe du STM sur un échantillon de 10 mm de large. La forte augmentation près du bord gauche de l'échantillon est due à la mauvaise qualité de la reconstruction 3 × 3 sur ce bord.

Modèle résistif discret de la surface

Il est tout à fait probable que les électrons ne voyagent pas indéfiniment en surface de l'échantillon jusqu'à l'électrode d'un bord mais finissent par subir des diffusions vers le volume. Ces diffusions peuvent résulter d'interactions avec des phonons ou avec des défauts de surface (ce sont d'ailleurs les deux facteurs responsables de la résistivité dans les cristaux) ce qui ramène le libre parcours moyen des électrons à une distance finie.

Il est possible de réaliser un modèle de conductivité de surface du type « câble coaxial » prenant en compte à la fois une résistivité de surface et une fuite vers le volume. Nous allons développer ce modèle pour donner une vision plus fine du transport électronique le long d'une reconstruction de surface d'un cristal. Ce modèle reste unidimensionnel, les conclusions que nous pourrions tirer de ce modèle ne pourront donc être que qualitatives. En toute rigueur, un modèle bidimensionnel serait nécessaire pour des études plus approfondies⁵

Considérons un modèle unidimensionnel (FIG.9). À chaque tranche d'épaisseur dx est associée une résistance longitudinale $dR_{//} = \rho_{//} dx$ et une conductance de fuite vers le volume $dC_{\perp} = dx/\rho_{\perp}$. $\rho_{//}$ et $\rho_{\perp}$ sont ici assimilables respectivement à des résistivités longitudinales et transverses de la reconstruction 3 × 3.

Pour mener les calculs, appelons V_0 le potentiel appliqué, $V(x)$ le potentiel électrique le long de la surface et x_0 la position de la pointe d'un bord à l'autre de l'échantillon. Ce modèle donne lieu à l'équation de propagation suivante⁶ :

⁵Un modèle 2D fait intervenir les fonctions spéciales de Hankel, solutions de l'équation différentielle $\Delta f(x, y) + k \cdot f(x, y) = 0$, ce qui rendrait les discussions qualitatives plus difficiles à mener.

⁶Le modèle revient à considérer une plaque d'épaisseur a (l'épaisseur de la reconstruction, environ 4.4 Å) et de résistivité non-isotrope (la résistivité n'est pas un scalaire mais un tenseur).

$$\vec{j} = [\rho]^{-1} \vec{E} \quad \text{où} \quad [\rho] = \begin{pmatrix} \rho_{//} & 0 \\ 0 & \rho_{\perp} \end{pmatrix}$$

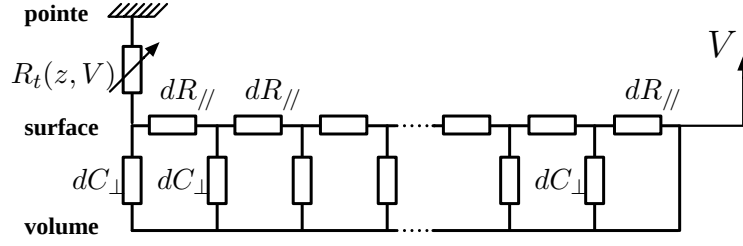


FIG. 9: Modèle résistif du système du type « câble coaxial ». La conductivité de l'échantillon est décrite par un modèle discret qui permet d'interpréter la résistivité de surface et la fuite vers l'échantillon sur une distance caractéristique l_s .

$$\frac{d^2 V}{dx^2}(x) - \frac{\rho_{//}}{\rho_{\perp} a^2} V(x) = 0$$

où a est l'épaisseur de la reconstruction ($4.4\text{\AA}$). Le potentiel électrique solution de cette équation différentielle est caractérisé par une allure exponentielle.

$$V(x) = V_0 \exp\left(-\frac{x - x_0}{l_s}\right) \quad \text{où} \quad l_s = \sqrt{\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{//}}} a$$

l_s correspond au libre parcours moyen d'un électron le long de la reconstruction de surface. Remarquons que l'expression de l_s déterminée ici est relative à un modèle unidimensionnel et qu'un modèle 2D conduirait à une valeur différente. Mais quelle que soit la dimensionnalité du problème, la conclusion est la même : une valeur plus élevée de $\rho_{\perp}$ ou plus faible de $\rho_{//}$ conduit à un libre parcours moyen l_s plus important. En d'autres termes, plus la résistivité de surface et les fuites vers le volume sont faibles, plus les électrons parcourent en moyenne un grand trajet en surface avant de diffuser vers le volume. Cette conclusion est tout à fait intuitive. En principe, une modification de la qualité de la surface doit à la fois jouer sur les valeurs de $\rho_{//}$ et $\rho_{\perp}$: une augmentation du nombre de défauts devrait augmenter $\rho_{//}$ et diminuer $\rho_{\perp}$ conduisant à une valeur plus petite du libre parcours moyen.

Intéressons nous maintenant à la valeur de la résistance globale R_s . Elle peut être calculée à partir de la loi d'Ohm locale :

$$\mathbf{j} = [\rho]^{-1} \mathbf{E} \approx \rho_{//}^{-1} \mathbf{E} \quad \text{si} \quad \rho_{//} \ll \rho_{\perp}$$

Écrivons cette relation en $x = x_0$ à une dimension :

$$\begin{aligned} j(x_0) = I &= \rho_{//}^{-1} \frac{dV}{dx}(x_0) \\ &= \frac{V_0}{\sqrt{\rho_{//} \rho_{\perp}} a} \\ \Rightarrow R_s &= \sqrt{\rho_{//} \rho_{\perp}} a \end{aligned}$$

La conclusion intéressante est que R_s n'a pas les mêmes dépendances en $\rho_{//}$ et $\rho_{\perp}$ que l_s .

3.2 Luminescence induite par STM

a) Introduction

Avant de présenter les résultats de luminescence induite sur le SiC, nous allons faire un tour d’horizon des travaux qui ont été réalisés dans la communauté scientifique sur les autres surfaces semiconductrices. Cela nous permettra d’abord de nous plonger dans le contexte mais surtout de montrer en quoi les résultats sur le SiC sont si particuliers.

Il existe deux grandes familles de semiconducteurs, ceux à *gap* direct pour lesquels le minimum d’énergie de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d’onde $\mathbf{k}$, et ceux à *gap* indirect pour lesquels ce n’est pas le cas. La nature du *gap* joue un rôle fondamental dans l’interaction du semiconducteur avec un rayonnement électromagnétique. Lorsque le *gap* est direct (GaAs, CdS), des transitions optiques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont permises. Inversement, lorsque le *gap* est indirect, une transition entre ces deux extrema s’accompagne d’une variation de vecteur d’onde $\Delta\mathbf{k}$ bien trop importante pour être transportée par un photon. Elles ne sont donc pas permises pour des raisons de conservation du moment cinétique⁷. Pour citer quelques exemples [8], en se limitant aux principaux semiconducteurs que sont les éléments du groupe IV et les composés binaires III-V et II-VI, les matériaux à *gap* indirect sont Si, Ge, diamant, SiC, AlP, AlAs, AlSb et GaP. Tous les autres ont un *gap* direct.

Les expériences de luminescence par STM n’ont porté que sur très peu d’entre eux : le silicium (Si), le sulfure de cadmium (CdS), l’arséniure de gallium (GaAs) et le Al-GaAs [24–30]. La luminescence sur semiconducteur à *gap direct* est caractéristique et simple d’interprétation : elle démontre une composante spectrale fine centrée sur l’énergie du *gap* qui correspond à des transitions optiques entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Le cas le plus caractéristique est celui de GaAs reporté par M. Sakurai *et al.* [24].

Les études sur CdS [25] sortent un peu du contexte dans la mesure où elles ont été réalisées en régime ballistique⁸ ($V = +7\text{V}$ ou -10V). Deux composantes spectrales sont observées : une première assez fine localisée autour de 490 nm (2.53 eV) qui correspond à l’énergie du *gap*, et une deuxième plus large autour de 700 nm (1.8 eV) qui est attribuée à des transitions radiatives de niveaux d’impuretés (Co^{2+} , Li, S).

Enfin, le silicium a fait l’objet de nombreuses études à lui tout seul, presque toutes menées par le groupe de M. Sakurai [24], et plusieurs résultats ont été mis en évidence. Tout d’abord, des travaux menés sur des surfaces hydrogénées⁹ ont montré que seules les liaisons

⁷Pour un photon, $p = E/c$ donc $p \sim 10^{-28}$ kg.m.s⁻¹. Dans un cristal (de paramètre de maille a), $p = \hbar\mathbf{k}$ donc $\Delta p \sim \hbar/a \sim 10^{-24}$ kg.m.s⁻¹.

⁸Le régime ballistique s’oppose au régime tunnel. Dans ce régime, les électrons ont une énergie suffisante pour ne plus être en régime tunnel dans le vide séparant la pointe de l’échantillon.

⁹En réalité, les surfaces sont *deutérées* et non pas hydrogénées. L’avantage est que les atomes de deutérium

pendantes (déshydrogénées) peuvent être à l'origine d'une émission de lumière mesurable. Le mécanisme avancé est une transition inélastique radiative entre des états de surface localisés de la surface de silicium et des états de surface de la pointe [26, 29]. Le deuxième résultat intéressant, plus récent, concerne la mise en évidence de règles de sélection apparentes entre les états de surface localisés extrinsèques (liaisons pendantes) et les états de surface de la pointe [27], comme dans les transitions optiques d'atomes ou de molécules. Cette observation a pu être faite en mesurant le degré de polarisation linéaire de la lumière émise.

Des études récentes¹⁰ remettent pourtant en question les mécanismes proposés par M. Sakurai. Même si le *gap* est indirect, il est tout à fait envisageable qu'une partie des électrons, même faible, soit responsable de transitions radiatives dans le *gap*, par couplage avec des phonons.

Le cas du carbure de silicium s'apparente à celui du silicium dans la mesure où c'est un semiconducteur à *gap* indirect possédant des états de surface situés dans *gap*. Le SiC diffère pourtant par son grand *gap* (3.0 eV contre 1.1 eV pour le silicium) et par ses états de surface beaucoup mieux isolés énergétiquement (plus loin des bandes de conduction et de valence). Nous allons voir que cette particularité rend les interprétations plus faciles.

b) Luminescence $\Phi(I)$ - observation directe du changement de régime

Les expériences de luminescence par STM sur la surface de SiC(0001)3×3 se sont révélées concluantes malgré la transparence de l'échantillon qui laissait présager qu'une grande partie de lumière ne sortirait pas du bon côté. Les intensités recueillies étaient suffisamment grandes pour nous permettre de travailler dans des situations confortables avec des temps de pose de la CCD n'excédant que rarement la minute. Les mesures de spectres lumineux nécessitent des intensités lumineuses importantes à cause de la dispersion par le réseau sur les 1024 rangées de pixels de la CDD qui ont besoin *chacune* d'un rapport signal sur bruit suffisant. Elles ont donc été réalisées exclusivement avec des pointes en argent. Les mesures d'intensité Φ ont quant à elles été réalisées indifféremment avec des pointes en tungstène ou en argent en remplaçant le réseau du monochromateur par un miroir.

Tant pour des surfaces métalliques que semiconductrices, l'intensité lumineuse Φ émise par la jonction est en principe directement proportionnelle à la valeur du courant tunnel I . Aucune dérogation à cette règle n'a du moins été reportée dans la littérature, à notre connaissance. C'est dans cette mesure que les observations que nous fîmes sur la surface de SiC(0001)3×3 sont tout à fait étonnantes : pour une tension $V > 0$ donnée, l'intensité lumineuse $\Phi(I)$ est linéaire aux faibles tensions mais finit par disparaître totalement au-delà de quelques nanoampères (FIG.10b). En d'autres termes, « plus il y a de courant, moins il

sont moins susceptibles d'être désorbés lors de l'imagerie dans des conditions fortes. Ce genre d'expériences nécessite en effet des tensions de l'ordre de 3 V et des courants de l'ordre de 10 nA.

¹⁰R. Berndt *et al.*, conversation privée.

y a de lumière ». Ce comportement inhabituel et contre-intuitif n'est pas observé pour des tensions $V < 0$ (FIG.10a). Dans ce deuxième cas, la proportionnalité de l'intensité lumineuse avec le courant tunnel est observée même au-delà de plusieurs dizaines de nanoampères.

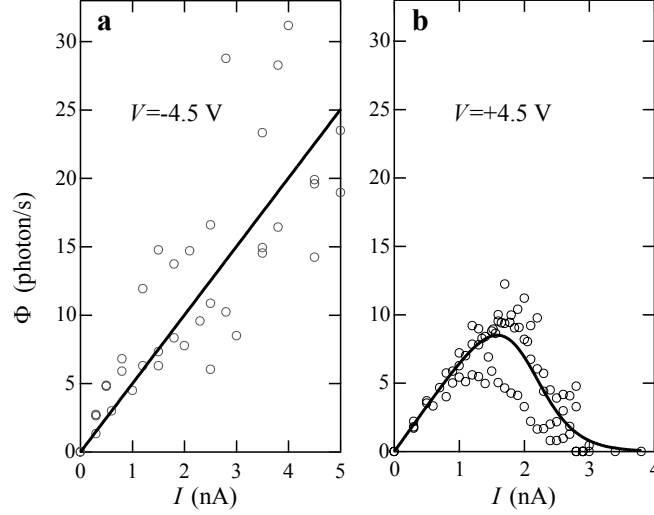


FIG. 10: Intensité lumineuse en fonction du courant tunnel pour une tension de ± 4.5 V.

Ce résultat montre encore une fois un comportement inhabituel pour une tension d'imagerie positive, c'est à dire lorsque ce fameux état de Mott-Hubbard U_1 de faible conductivité est sollicité.

Cette extinction de la luminescence s'explique très bien à partir de la dynamique avancée jusqu'à maintenant. Nous avons vu que l'application d'un courant de consigne trop important avait pour conséquence un rapprochement notable de la pointe s'accompagnant de la disparition de la chute de tension dans la barrière tunnel (FIG.6). Or la lumière a précisément pour origine un phénomène quantique au niveau de la barrière, donc la disparition de la chute de potentiel V_t dans la barrière en faveur d'un chute de potentiel V_s le long de l'échantillon doit s'accompagner tout naturellement d'une extinction de la luminescence (FIG.11). En d'autres termes, lorsque la pointe est trop proche de la surface, le transfert d'énergie ne se fait plus radiativement dans la jonction mais uniquement résistivement le long de l'échantillon.

L'extinction de la luminescence observée sur la courbe de la figure 10b est donc une observation directe du passage d'un régime tunnel ($I < 1$ nA) à un régime résistif. Remarquons que le seuil de coupure $I \approx 3$ nA n'est pas physique : à cette tension, il existe toujours une chute de potentiel non nulle dans la jonction d'environ 1 eV et une émission de photon, mais les photons d'énergie inférieure à 1 eV n'étant pas détectables par notre système, nous mesurons une intensité nulle. En principe, pour une tension de 4.5 V, le régime purement résistif est atteint pour $I_{lim} = 4.5$ nA puisque l'état de surface possède une résistance $R_{U_1} = 1$ G Ω :

$$I_{lim} = V/R_{U_1}$$

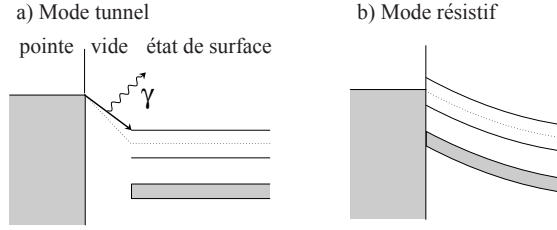


FIG. 11: Schéma qui explique pourquoi la luminescence disparaît lorsque le courant de consigne est trop important, c'est à dire lorsque la distance pointe/surface devient trop faible. La convention de représentation est la même qu'à la figure 6.

Dans un article de 1999, L.S.O. Johansson *et al.* [13] mettent en évidence un effet de *spreading resistance* [14] sur la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ qui présente également des états de Mott-Hubbard. Ce phénomène désigne une chute de potentiel partagée entre la jonction tunnel et l'échantillon et c'est ce que nous mettons également en évidence sur la reconstruction 3×3 . Il ne distingue cependant pas si la chute de tension a lieu en surface ou en volume de l'échantillon.

c) Luminescence $\Phi_\varepsilon(\varepsilon, V)$ - détermination du canal de conduction

Les spectres de luminescence $\Phi_\varepsilon(\varepsilon; V)$ présentent également des comportements singuliers qui nous en apprennent davantage sur les canaux de conduction électroniques dans la jonction tunnel.

Pour des tensions $V > 0$, l'extinction de la luminescence pour des courants trop élevés nous a empêchés de mesurer des spectres de luminescence. Pour obtenir des spectres clairs avec un bon rapport signal sur bruit et un temps de pose raisonnable, il fallait en effet utiliser des courants compris typiquement entre 5 et 30 nA. Seules des mesures spectrales pour des tensions $V < 0$ ont donc pu être obtenues.

De façon générale, la lumière émise par une jonction tunnel polarisée par une tension V est caractérisée principalement par l'absence de photons d'énergie $h\nu$ supérieure à eV (cf. chapitre I).

$$h\nu \leq eV$$

Ceci se traduit sur les spectres par une énergie seuil $h\nu_{max} = eV$ au-delà de laquelle l'intensité est nulle et qui se décale donc avec la tension V .

Dans le cas de la surface de SiC(0001)3×3, cette inégalité reste vraie mais un décalage systématique du seuil de $\Delta\varepsilon = 1.61 \pm 0.17$ eV est observé quel que soit le courant I et sans corrélation avec celui-ci :

$$h\nu \leq eV - \Delta\varepsilon$$

La figure 12 expose ce phénomène. La figure 12a présente une série de spectres pour une plage de tensions allant de -3.5 V à -4.75 V. On observe clairement que l'énergie seuil (à droite des bosses) se déplace vers de plus grandes énergies lorsque la tension augmente. La figure 12b trace la valeur de cette énergie de coupure en fonction de la tension appliquée pour toutes les séries de mesures effectuées¹¹. Pour des surfaces métalliques, tous les points se situeraient sur la bissectrice. Or ici, on observe clairement un décalage en bloc de l'énergie seuil avec une relative faible dispersion des valeurs.

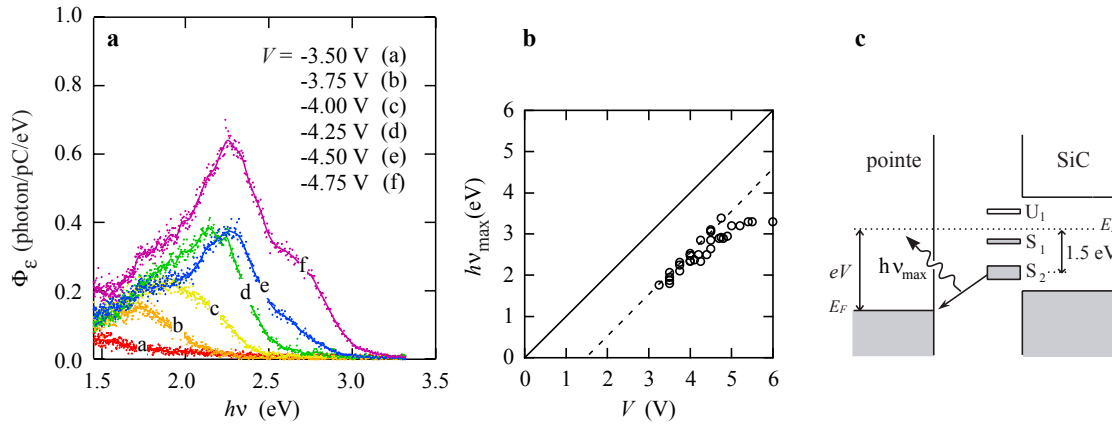


FIG. 12: a) Spectres de luminescence de la jonction tunnel Ag/SiC(0001)3×3 pour différentes valeurs de polarisation V de la jonction. b) Représentation du décalage systématique observé entre V et le seuil en énergie des photons émis.

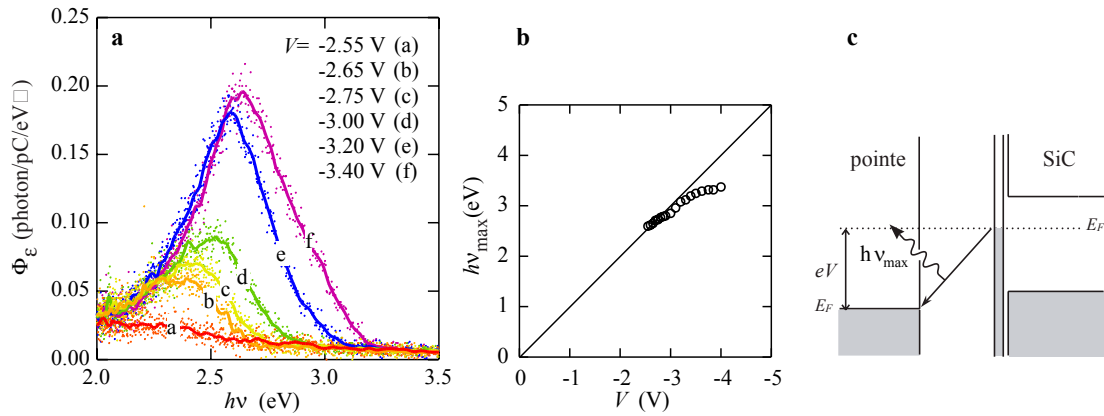


FIG. 13: a) Spectres de luminescence de la jonction tunnel Ag/graphène. b) Le seuil en énergie correspond cette fois-ci aux tensions d'imagerie. L'écart à la loi linéaire observé au-delà de -3.2 V est dû au seuil de sensibilité en énergie de la caméra CCD.

L'état de surface S_2 étant situé précisément 1.5 eV sous le niveau de Fermi, nous in-

¹¹Beaucoup plus de mesures spectrales que celles associées à ce graphe ont été réalisées. Seulement, les seuils n'ont pas toujours pu être mesurés avec certitude car les pointes en argent rendent souvent le spectre émis chaotique avec l'apparition de résonances fines rendant difficile l'estimation des seuils (voir la discussion p. 105).

interprétons ce décalage systématique comme un flux d'électrons qui proviendrait non pas directement du niveau de Fermi ou de S_1 mais majoritairement du niveau S_2 . Dans cette situation, l'énergie maximale que peut perdre un électron dans la jonction n'est plus eV mais $eV - 1.5$ eV en bon accord avec le résultat expérimental.

M. Sakurai observe également [24] un décalage du seuil dans le cas du silicium, mais uniquement pour un semiconducteur dopé n (pas pour le dopé p) et uniquement pour des potentiels appliqués positifs. Il avance que ce décalage est dû à un phénomène de courbure de bande sans donner plus de détails. Il n'explique pas, en particulier, pourquoi cette observation dépend de la polarité, et pourquoi elle n'est faite que dans le cas d'un dopage n et pas d'un dopage p. Par ailleurs, ce décalage, contrairement au cas du SiC, n'est pas constant et dépend du potentiel V .

Pour montrer que cet effet de décalage du seuil systématique est bien dû aux propriétés de la surface particulière étudiée, nous avons mené les mêmes expériences sur une surface de graphène. La reconstruction graphène s'obtient en chauffant une surface 3×3 au-delà de 1250°C (voir p. 44). Ce chauffage s'accompagne de l'appauvrissement de la surface en silicium et engendre l'apparition d'un ou plusieurs feuillets de graphite qui recouvrent la surface. La structure électronique de la surface est alors complètement modifiée, il ne s'agit plus d'une structure d'états de surface intrinsèques énergétiquement discrets et spatialement localisés mais d'une distribution continue en énergie associée à une délocalisation électronique dans les feuillets caractéristique du caractère semi-métallique du graphite.

Les résultats des mesures de $\Phi_\varepsilon(\varepsilon; V)$ sont présentés sur la figure 13. On n'observe cette fois-ci aucun décalage du seuil de la luminescence par rapport à l'énergie eV attendue et le comportement métallique de la reconstruction est bien mis en évidence : $h\nu \leq eV$.

4 Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion de comprendre de façon détaillée les mécanismes électroniques qui surviennent dans une jonction tunnel métal/vide/SiC et de s'intéresser aux propriétés de transport le long de la surface du SiC.

En résumé, nous avons montré que la luminescence induite par STM d'une surface de SiC(0001) 3×3 propre (i.e. vierge de tout dépôt) est tout à fait particulière, au moins pour deux raisons :

- Alors que les lois de la physique quantique imposent une énergie de coupure $h\nu_{max} = eV$ dans le spectre de la lumière rayonnée, le cas du SiC semble encore plus restrictif : $h\nu_{max} = eV - 1.6$ eV.
- Alors que dans toutes les expériences de luminescence induite par STM l'intensité lumineuse Φ est en très bonne approximation proportionnelle au courant tunnel I , il existe dans le cas du SiC un courant de coupure à $V > 0$ à partir duquel la luminescence disparaît complètement.

En parallèle à des expériences de spectroscopies tunnel $I(V)$ et $I(z)$, nous avons montré que ces particularités résultaient d'une faiblesse de la conductivité de deux états de surfaces, dits de Mott-Hubbard, dont les énergies sont comprises dans le *gap* de 3 eV du semiconducteur et dont la résistance a pu être estimée précisément à $1.0 \pm 0.3 \text{ G}\Omega$. Cette résistance est précisément l'ordre de grandeur des résistances tunnel habituelles V/I en microscopie à effet tunnel, ce qui donne lieu à deux régimes limites de conduction : un régime tunnel où la chute de potentiel a essentiellement lieu dans la jonction et un régime dit résistif où la chute de potentiel a lieu dans l'échantillon. La présence de l'un ou l'autre de ces régimes dépend des conditions d'imagerie et plus précisément de la distance pointe/surface par l'intermédiaire du couple $\{I, V\}$.

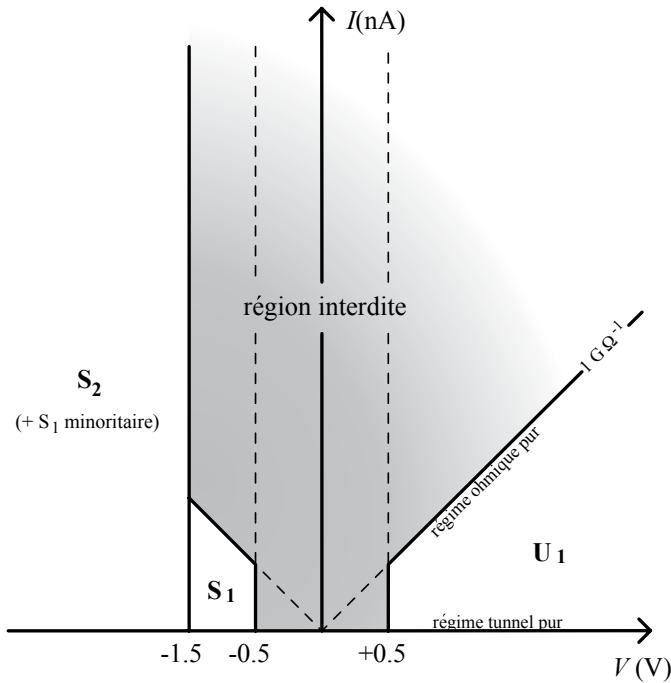


FIG. 14: Espace des points de consigne $\{I, V\}$ pour l'étude de la surface SiC(0001)3×3 par STM. La présence d'une région d'imagerie impossible est due à la présence d'états de surface (U_1 et S_1) de conductivité inhabituellement faible. L'état de surface spécifiquement responsable du transport électronique est indiqué dans chacune des zones du diagramme.

Le diagramme de la figure 14 résume les résultats de ce chapitre en représentant l'espace des points de consigne $\{I, V\}$ et les domaines de conduction. La zone interdite (zone grisée) correspond aux cas où le courant de consigne I est trop important par rapport à ce que peuvent admettre les états de surface de Mott-Hubbard U_1 ou S_1 pour une tension donnée V . Les états de surface par lesquels s'effectue la conduction dans chaque domaine ont été indiqués. Remarquons qu'il apparaît possible, en choisissant le couple de paramètres $\{I, V\}$, de choisir sélectivement l'état de surface responsable du transport électronique. Cette sélectivité pourrait conduire à des applications en microélectronique.

Bibliographie

- [1] GASPAROV, V. A., RIEHL-CHUDOBA, M., SCHRÖTER, B. et RICHTER, W. *Scanning tunneling spectroscopy on the 6H-SiC(0001)3×3 surface*. Europhys. Lett. **51**, 527 (2000).
- [2] MYSLIVEČEK, J. et al. *Structure of the adatom electron band of the Si(111)7×7 surface*. Phys. rev. B **73**, 161302(R) (2006).
- [3] TANIKAWA, T., YOO, K., MATSUDA, I., HASEGAWA, S. et HASEGAWA, Y. *Nonmetallic transport property of the Si(111)7×7 surface*. Phys. Rev. B **68**, 113303 (2003).
- [4] YOO, K. et WEITERING, H. H. *Electrical conductance of reconstructed silicon surface*. Phys. Rev. B **65**, 115424 (2002).
- [5] WELLS, J. W., KALLEHAUGE, J. F., HANSEN, T. M. et HOFMANN, P. *Disentangling surface, bulk, and space-charge-layer conductivity in Si(111)7×7*. Phys. Rev. Lett. **97**, 206803 (2006).
- [6] DUPONT-PERRIER, E., MALLET, P., MAGAUD, L. et VEUILLIN, J. Y. *STM investigation of the charge transport mechanisms to nanoscale metallic islands on a semiconductor substrate*. Phys. Rev. B **75**, 205315 (2007).
- [7] ASHCROFT, N. W. et MERMIN, N. D. *Physique des solides* (Editions de physique, 2002).
- [8] MATHIEU, H. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* (Dunod, 2004), 5ème édition ed.
- [9] JOHANSSON, L. I., OWMAN, F., MÅRTENSSON, P., PERSSON, C. et LINDEFELT, U. *Electronic structure of 6H-SiC(0001)*. Phys. Rev. B **53**, 13803 (1996).
- [10] SABISCH, M., KRÜGER, P. et POLLMANN, J. *Ab initio calculations of structural and electronic properties of 6H-SiC(0001) surfaces*. Phys. Rev. B **55**, 10561 (1997).
- [11] JOHANSSON, L. S. O., DUDA, L., LAURENZIS, M., KRIEFTEWIRTH, M. et REIHL, B. *Electronic structure of the 6H-SiC(0001)-3×3 surface studied with angled-resolved inverse and direct photoemission*. Surf. Sci. **445**, 109 (2000).
- [12] NORTHRUP, J. E. et NEUGEBAUER, J. *Possibility of a Mott-Hubbard ground state for the SiC(0001) surface*. Phys. Rev. B **57**, R4230 (1998).
- [13] RAMACHANDRAN, V. et FEENSTRA, R. M. *Scanning Tunneling Spectroscopy of Mott-Hubbard States on the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Surface*. Phys. Rev. Lett. **82**, 1000 (1999).
- [14] FLORES, F. et GARCIA, N. *Voltage drop in the experiments of scanning tunneling microscopy for Si*. Phys. Rev. B **30**, 2289 (1984).
- [15] ANISIMOV, V. I. et al. *SiC(0001) : A surface Mott-Hubbard insulator*. Phys. Rev. B **61**, 1752 (2000).
- [16] OKADA, H., FUJIMOTO, Y., ENDO, K., HIROSE, K. et MORI, Y. *Detailed analysis of scanning tunneling microscopy images of the Si(001) reconstructed surface with buckled dimers*. Phys. Rev. B **63**, 195324 (2001).

- [17] KRESSE, G. et HAFNER, J. *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium.* Phys. Rev. B. **49**, 14251 (1994).
- [18] KRESSE, G. et FURTHMÜLLER, J. Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [19] KRESSE, G. et FURTHMÜLLER, J. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.* Phys. Rev. B. **54**, 11169 (1996).
- [20] COBIAN, M. *Étude ab-initio de l'adsorption de l'acrylonitrile sur la surface de silicium 001.* Thèse de Doctorat, Université Paris 6 (2005).
- [21] FEENSTRA, R. M. *Tunneling spectroscopy of the (110) surface of direct-gap III-V semiconductors.* Phys. Rev. B **50**, 4561 (1994).
- [22] BOZACK, M. B. *Surface studies on SiC as related to contacts.* Phys. Stat. Sol. B **202**, 549 (1997).
- [23] CROFTON, J., PORTER, L. M. et WILLIAMS, J. R. *The physics of ohmic contacts to SiC.* Phys. Stat. Sol. B **202**, 581 (1997).
- [24] SAKURAI, M., THIRSTRUP, C. et AONO, M. *New aspects of light emission from STM.* Appl. Phys. A **80**, 1153 (2005).
- [25] BERNDT, R. et GIMZEWSKI, J. *Injection from CdS(11 $\bar{2}$ 0) studied with scanning tunneling microscopy.* Phys. Rev. B **45**, 14095 (1992).
- [26] THIRSTRUP, C., SAKURAI, M., STOKBRO, K. et AONO, M. *Visible light emission from atomic scale patterns fabricated by the scanning tunneling microscope.* Phys. Rev. Lett. **82**, 1241 (1999).
- [27] SAKURAI, M., THIRSTRUP, C. et AONO, M. *Optical selection rules in light emission from the scanning tunneling microscope.* Phys. Rev. Lett. **93**, 046102 (2004).
- [28] YOKOYAMA, T. et TAKIGUCHI, Y. *Scanning tunneling microscope induced light emission from GaAs(110) surfaces.* Surf. Sci. **482**, 1163 (2001).
- [29] SAKURAI, M., THIRSTRUP, C. et AONO, M. *Light emission from a single atom.* Surf. Sci. **526**, L123 (2003).
- [30] USHIODA, S., TSURUOKA, T., OHIZUMI, Y. et HASHIMOTO, H. *STM light Emission Spectroscopy of Individual Quantum Wells : Measurement of Transport Parameters in Real Space.* Braz. J. Phys. **34**, 547 (2004).

Chapitre IV

Adsorption de phthalocyanines hydrogénées sur SiC(0001) 3×3

Table des matières

1	Introduction	77
2	Les phthalocyanines	78
2.1	Structures et propriétés	78
2.2	Etudes de phthalocyanines par STM	78
2.3	Méthode de dépôt	79
3	Topographies de molécules	80
3.1	Description	80
3.2	Conditions d'imagerie	82
3.3	Tentatives de luminescence	82
4	Modèle d'adsorption et simulation numérique	83
4.1	Chimisorption concertée par deux groupements imides conjugués	83
4.2	Simulations numériques par DFT	84
a)	Détails du modèle	85
b)	Géométrie de l'adsorption	85
c)	Énergie d'adsorption	86
4.3	Mouvements moléculaires	86
5	Multiplicité des topographies moléculaires	88
5.1	Détail des topographies	88
5.2	Origine des topographies multiples	88
5.3	Statistiques	93
6	Conclusion	95
	Bibliographie	99

1 Introduction

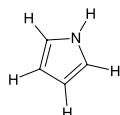
B IEN QUE L'ÉTUDE de molécules par microscopie à effet tunnel soit largement répandue, aucune observation de molécules organiques déposées sur la surface de SiC(0001)3×3 n'avait été réalisée jusqu'à ce jour. La fonctionnalisation de surfaces de semiconducteurs biocompatibles et à grand *gap* est pourtant d'un grand intérêt en optoélectronique [1] et en biologie [2–5].

Le diamant, également semiconducteur biocompatible à grand *gap*, est déjà en avance par rapport au carbure de silicium [6–9]. Des brins d'ADN ont déjà pu être greffés sur du diamant nanocristallin, un premier pas vers la fabrication de biodétecteurs [9, 10]. Remarquons tout de même que le SiC jouit d'avantages que le diamant ne possède pas : il est disponible à la fois sous forme de monocristaux massifs et de couches épitaxiées de bonne qualité et peut être facilement dopé n ou p.

L'adsorption de molécules diatomiques comme l'oxygène ou l'hydrogène sur SiC(0001)3×3 a fait l'objet de quelques études expérimentales par STM [11, 12]. Les formations possibles de liaisons chimiques impliquant des atomes de C, N, O, S et H ont été examinées numériquement [13, 14] sur du SiC(001) cubique. Plus récemment, M. Preuss et coll. ont présenté les résultats de l'adsorption du pyrrole¹ sur plusieurs reconstructions du SiC dont la SiC(0001)3×3 par LEED et XPS [15]. Cette étude a montré que la formation de liaisons chimiques impliquant un atome d'azote de la molécule est possible.

Ce chapitre présente la première étude à l'échelle atomique de molécules organiques déposées sur SiC(0001)3×3 [16]. Il s'agit de molécules de phthalocyanines hydrogénées. Le grand *gap* du semiconducteur mais surtout l'exceptionnelle faible densité de liaisons pendantes de surface donne lieu à des comportements de la molécule tout à fait uniques comme des topographies moléculaires très structurées, une configuration d'adsorption particulièrement simple et limpide et des simulations numériques DFT rendues abordables malgré la grande taille de la cellule 3×3. Les topographies moléculaires variées nous ont par ailleurs permis de proposer une description plus approfondie de la maille cristallographique 3×3 du SiC(0001).

¹La molécule de pyrrole :



2 Les phthalocyanines

2.1 Structures et propriétés

Les phthalocyanines (Pc) sont des composés macrocycliques aromatiques caractérisés par une structure annulaire alternant des liaisons carbone-azote. Tout comme les porphyrines², les Pc peuvent complexer près de 70 ions métalliques au centre de leur structure. On distingue ainsi les phthalocyanines métalliques (MPc) de la phthalocyanine hydrogénée (H₂Pc) (FIG.1). Ces molécules s'apparentent à un semiconducteur dopé p de bande interdite 1.8 eV. Elles possèdent de bonnes stabilités thermique et chimique ainsi qu'une forte absorption optique dans les domaines du visible et proche UV. Les phthalocyanines ont été découvertes accidentellement en 1928 et sont maintenant beaucoup utilisées comme colorants et pigments.

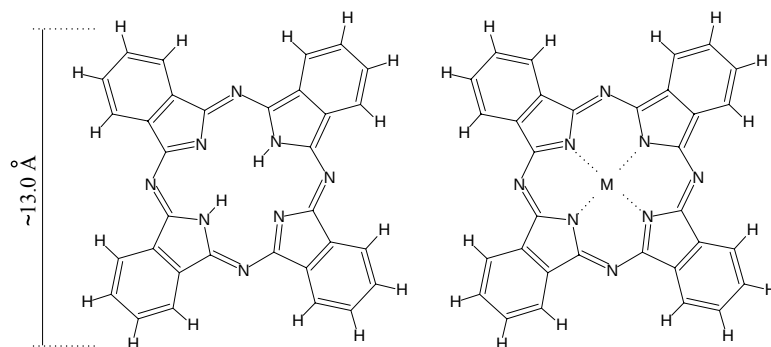


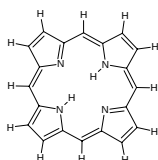
FIG. 1: Structures chimiques d'une phthalocyanine hydrogénée (Pc) et d'une phthalocyanine métallique (MPc). La molécule est parfaitement plane hormis pour quelques MPc (M=Pb, Sn).

2.2 Etudes de phthalocyanines par STM

L'étude de films organiques sur surfaces est d'un grand intérêt puisqu'elle s'inscrit dans le schéma de réalisation d'hétérostructures organique-inorganique aux nouvelles propriétés chimiques, optiques, électroniques et de biocompatibilité. Un grand nombre de travaux de recherche a été consacré au dépôt de Pc sur des surfaces métalliques (Au, Ag, Al, HOPG, Cu, Pt) ou semiconductrices (Si, InAs, InSb) menant dans la plupart des cas à la formation de couches auto-organisées. De tels systèmes ont été étudiés non seulement par STM mais aussi par LEED, XPS, UPES, IPES, HREELS, NEXAFS, etc.

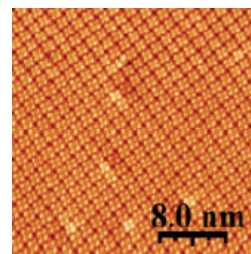
La compréhension ou la description de l'adsorption de grandes molécules sur des surfaces semiconductrices est plus complexe que sur les surfaces métalliques puisque les molécules interagissent simultanément avec un grand nombre de liaisons pendantes. Dans cette situation précise, l'interaction totale peut être assez forte pour empêcher toute diffusion de la

²La molécule de porphyrine :



molécule sur la surface et la formation de couches ordonnées. En effet, l'apparition d'une auto-organisation est favorisée lorsque l'interaction entre molécules est prépondérante devant l'interaction molécule/substrat.

S. Yim *et al.* [17] ont mené l'une des seules études de H_2Pc par STM. Ils les déposèrent sur $InSb(111)A-(2\times 2)$ et mirent en évidence la formation de couches auto-organisées malgré la nature semiconductrice de la surface. La figure ci-contre représente une monocouche de $PdPc$ autoassemblée sur graphite quasiment sans défaut [18]. On pourra trouver une revue détaillée et approfondie de l'ensemble des travaux concernant l'étude de Pc sur des surfaces dans l'article de revue de N. Papageorgiou [19] datant de 2004.



2.3 Méthode de dépôt

Contrairement à la plupart des études STM de Pc réalisées jusqu'à ce jour, nous nous sommes orientés vers le dépôt de H_2Pc . Notre but à plus long terme était en effet d'étudier les propriétés optiques de molécules individuelles par STM et les H_2Pc possèdent un bien meilleur rendement quantique que les MPc .

Les H_2Pc ont l'aspect d'une poudre de couleur bleue (figure ci-contre). Nous avons utilisé des H_2Pc pures à 99% fournies par Aldrich.



La méthode de dépôt usuelle sous ultravide est basée sur le chauffage résistif d'un creuset disposé à quelques centimètres de la surface de SiC (FIG.2). Lors du dépôt, les phthalocyanines sont sublimées à environ $200^\circ C$ pendant quelques minutes tandis que la surface de SiC est laissée à température ambiante. Cette technique nécessite préalablement de dégazer le creuset pendant une centaine d'heures juste en-dessous de la température de dépôt pour éliminer les impuretés (essentiellement les molécules d'air encore présentes). Les Pc commencent à être détruites à environ $300^\circ C$.

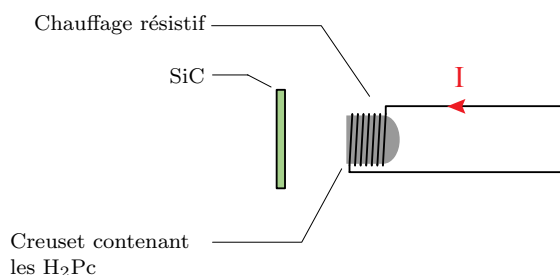


FIG. 2: Principe de la méthode de dépôt de H_2Pc sous ultravide. Les phthalocyanines sont sublimées en face de l'échantillon de SiC .

3 Topographies de molécules

3.1 Description

Plusieurs séries de dépôt ont été menées. La figure 3 illustre le type d'image et le taux de couverture caractéristiques obtenus. Les molécules dénotent des géométries remarquablement structurées et très similaires entre elles caractérisées par deux petites taches centrales systématiques alignées sur une ligne de liaisons pendantes de la surface. Les molécules s'adsorbent toujours au même endroit et la symétrie 3 de la reconstruction donne lieu à trois orientations moléculaires équivalentes.

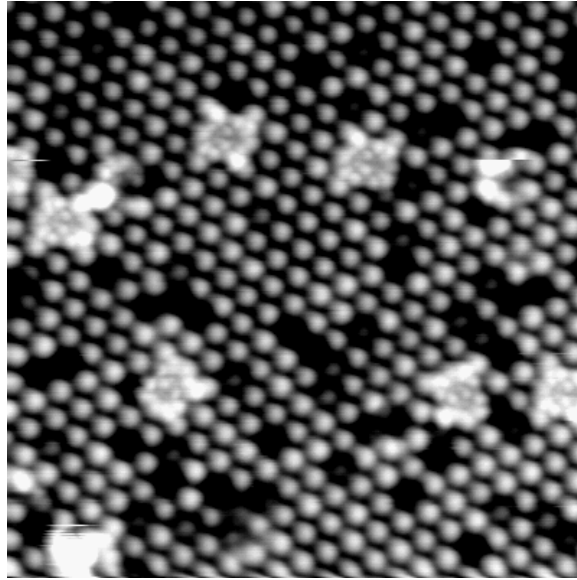


FIG. 3: Topographie STM ($20\times 20\text{ nm}^2$) typique après dépôt de phthalocyanines (H_2Pc) sur $\text{SiC}(0001)3\times 3$. Les bosses régulièrement réparties correspondent aux liaisons pendantes de la surface et les quelques structures qui ressortent sont des molécules de H_2Pc .

La figure 4 présente une topographie haute résolution en relief³ accompagnée d'un schéma atomique représentant la configuration d'adsorption la plus vraisemblable. On peut noter que la structure de la densité électronique de la molécule adsorbée n'a rien à voir ni avec sa structure atomique, ni avec sa structure électronique en phase gazeuse. Il semble donc que la surface joue un rôle non négligeable dans les états électroniques de ce nouvel édifice atomique.

³Contrairement à l'image 3 où la hauteur était codée par niveau de gris, la topographie est ici mise en valeur à la fois par une échelle de couleur mais aussi en 3D avec un éclairage latéral. Ce mode de représentation met bien plus en valeur les détails du relief que les modes de représentation classiques.

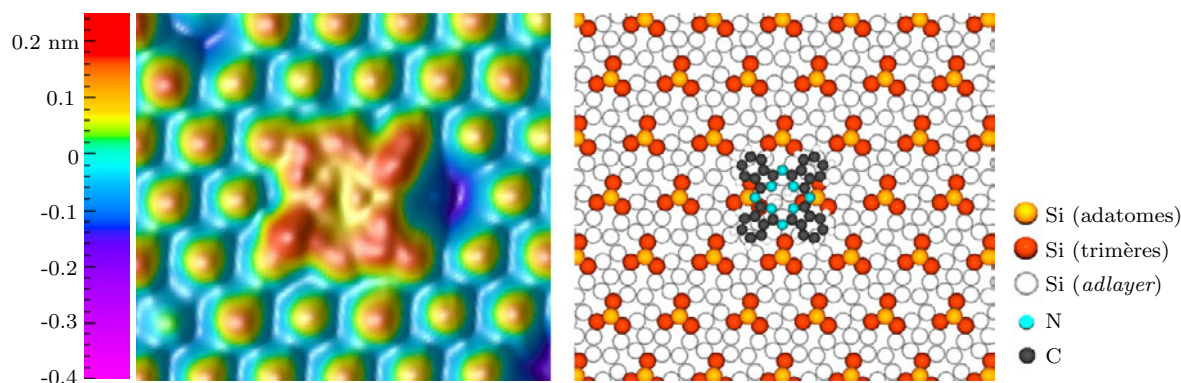


FIG. 4: À gauche : topographie STM ($5.5 \times 5.0 \text{ nm}^2$) typique d'une molécule individuelle. À droite : représentation de la disposition atomique correspondante.

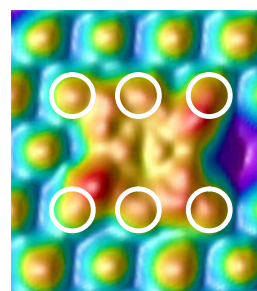
Voici précisément les caractéristiques principales dégagées de l'observation des topographies.

- Topographies remarquablement structurées

La particularité la plus remarquable des topographies observées est sûrement la forte corrugation de la densité électronique. Les nombreuses études STM de phthalocyanines sur métaux ou semiconducteurs n'ont jamais présenté une telle caractéristique. Nous pensons que cette particularité provient non seulement de la faible densité de liaisons pendantes sur la surface mais aussi du grand *gap* du SiC (3.0 eV) qui minimisent le couplage molécule/substrat.

- Taille de la structure

La taille de la topographie semble plus grande que les dimensions de la molécule elle-même (FIG.4). Ceci n'est pas rare en STM mais il faut remarquer que les six bosses périphériques de la topographies (figure ci-contre) sont en réalité des liaisons pendantes de la surface et n'appartiennent pas à la densité électronique de la molécule. D'ailleurs, la présence éventuelle de défauts sur l'un de ces six sites n'a pas d'incidence sur le reste de la topographie.



- Deux taches centrales

Toutes les topographies sans exception ont révélé la présence de deux taches centrales, alignées suivant une rangée de liaisons pendantes de la surface, dont l'origine exacte est encore obscure. Elles pourraient être une trace laissée par les deux liaisons pendantes qui maintenant servent à faire des liaisons avec la molécule, ou bien provenir des deux azotes de la molécule, à moins que les deux hydrogènes ne jouent un rôle.

- Pattes à topographies multiples

Les topographies ont néanmoins révélé des différences particulièrement surprenantes d'une molécule à l'autre au niveau des quatre pattes de la molécule. Nous attribuons ces variations à la structure de la surface en dessous de la molécule. Ce point donne lieu à une discussion assez détaillée dans la section 5 de ce chapitre.

3.2 Conditions d'imagerie

Les conditions d'imagerie en courant et tension ont peu d'influence sur la géométrie des topographies pour une polarité donnée. Les conditions usuelles avoisinaient -2 V et 0.5 nA la plupart du temps.

Il apparaît par contre une différence notable entre les topographies des états occupés et inoccupés (FIG.5).

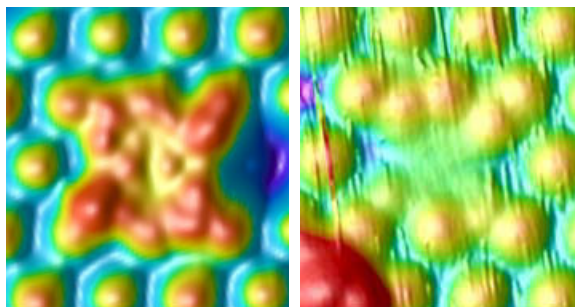


FIG. 5: À gauche : topographie STM des états occupés, $V=-2$ V, $I=0.5$ nA. À droite : topographie STM des états inoccupés, $V=2$ V, $I=0.5$ nA. Topographies mesurées sur deux molécules différentes.

Les deux taches centrales caractéristiques des états occupés n'apparaissent plus du tout sur l'image des états inoccupés. Les deux pyramides de silicium responsables de la chimisorption ont également complètement disparu. La topographie est globalement moins élevée. Néanmoins, la symétrie ABAB (que nous discutons dans la section suivante) est conservée dans les deux polarités. Beaucoup moins d'images ont été réalisées à tension positive, la surface de SiC(0001)3×3 se prête moins bien à l'imagerie des états inoccupés (voir la raison chapitre III).

3.3 Tentatives de luminescence

À l'origine, le choix d'une molécule s'est porté sur la phthalocyanine pour plusieurs raisons :

- cette molécule présente des propriétés de fluorescence intéressantes dans le visible.
- ce type de molécule a déjà été étudié avec succès par STM sur d'autres surfaces.
- et surtout nous espérons en induire la luminescence par STM.

Des tentatives de luminescence induite par STM sur des phthalocyanines individuelles ont été réalisées. Malheureusement elles n'ont pu aboutir à l'obtention de spectres lumineux

contenant des signatures moléculaires car les molécules ne restaient pas en place sous la pointe pendant le temps de pause requis par la caméra CCD (quelques dizaines de secondes) et diffusaient ailleurs sur la surface par le mécanisme que nous décrirons au paragraphe 4.3 quand nous aurons vu la configuration d'adsorption.

Ce résultat tout de même important souligne la nécessité de choisir des nano-objets solidement fixés au substrat pour des expériences de luminescence par STM à température ambiante. Le choix de nano-objets se portera donc à l'avenir sur des molécules ramifiées par des chaînes alkyle ou bien sur des nano-cristaux de cadmiure de sélénium.

Les expériences sur les phthalocyanines ne se sont pourtant pas arrêtées là. L'étude approfondie des topographies et de la configuration d'absorption des molécules nous a permis de dégager des caractéristiques nouvelles concernant les propriétés chimiques de la surface de SiC(0001)3×3 et également sa structure cristallographique. Ces deux points font respectivement l'objet des deux sections suivantes.

4 Modèle d'adsorption et simulation numérique

4.1 Chimisorption concertée par deux groupements imides conjugués

En premier lieu, à partir de la disposition relative de la molécule vis à vis de la structure atomique de surface, il nous a semblé raisonnable d'envisager une interaction spécifique entre deux adatoms de silicium (FIG.4 droite) et deux atomes d'azote opposés de la molécule (N1 et N2). Hormis les simulations numériques que nous présenterons dans le paragraphe suivant, plusieurs points importants semblent déjà indiquer la toute vraisemblance de ce modèle.

- Des distances appropriées

La distance N1-N2 de la molécule (~ 7.3 Å, FIG.6) est suffisamment proche de la distance entre deux adatoms de silicium (9.24 Å) pour pouvoir former les deux liaisons chimiques Si-N.

- Une faible densité de liaisons pendantes

Rappelons que les liaisons pendantes de la surface ne sont présentes que sur les adatoms de silicium, au sommet des structures pyramidales. Les autres liaisons pendantes de la surface sont donc trop éloignées pour pouvoir former d'éventuelles liaisons chimiques avec la molécule comme on peut le deviner sur le modèle de la figure 4.

- Une stabilité de la liaison Si-N

La liaison Si-N n'est pas chimérique. Elle est particulièrement stable et bien connue en chimie (silizanes, Si_3N_4 , ...).

- Une stabilité de la structure électronique

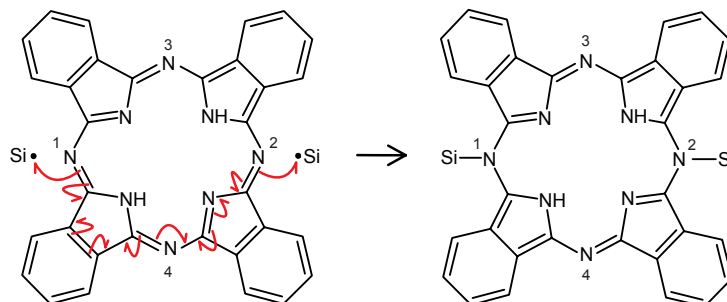


FIG. 6: Réarrangement électronique généré par la formation de deux liaisons Si-N avec la surface ne faisant apparaître ni charge ni radical. Les deux atomes engagés dans des liaisons chimiques avec la surface sont les atomes d'azote N1 et N2.

La figure 6 montre que la formation de deux liaisons chimiques avec deux adatoms de silicium peut donner lieu à un réarrangement électronique dans la molécule qui ne génère ni charge de la molécule ou de la surface, ni création d'une structure radicalaire. En d'autres termes, tout se passe bien pour ne former que des simples ou doubles liaisons et aucun électron ne reste non-apparié. La chimisorption consiste donc en la formation de deux liaisons Si-N sur deux groupements imides conjugués.

Il est intéressant de remarquer que ce processus d'adsorption peut être partiellement assimilé à une cycloaddition $[10+2]$. Cette analogie n'est que partielle puisque les deux électrons mis en jeu par la surface ne proviennent pas d'une même double liaison de la surface. De nombreux cas de chimisorption par cycloaddition $[4+2]$ et $[2+2]$ ont été observés par STM sur les dimères des reconstructions $(100)2\times1$ des surfaces de germanium, silicium et diamant [20] mais des cycloadditions sur surface faisant intervenir plus de six électrons ($[6+2]$, $[8+2]$, ...) n'ont jamais été reportées. Une revue extrêmement riche des travaux concernant la fonctionnalisation organique de surfaces semiconductrices est présentée dans les références suivantes [21–23] et nous reviendrons sur ce point en conclusion de ce chapitre.

4.2 Simulations numériques par DFT

L'adsorption va induire des modifications des propriétés géométriques et électroniques de la surface et de la molécule. Il est important de savoir les estimer pour pouvoir calculer la variation d'énergie correspondante et savoir si l'adsorption proposée est de nature favorable. Afin de détailler plus précisément les propriétés énergétiques et géométriques conséquentes à l'adsorption, nous avons travaillé en collaboration avec Philippe Sonnet et Louise Stauffer du Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Électronique (LPSE) à Mulhouse qui ont réalisé des simulations à l'aide du programme VASP. Ce code se base sur la méthode de la DFT (*Density Functional Theory*) et permet, par itérations successives et calculs d'énergie, de relaxer des édifices atomiques (cf. page 54).

a) Détails du modèle

Le modèle utilisé permet de relaxer des structures atomiques périodiques dans les trois directions de l'espace. Afin d'obtenir des résultats réalistes, nous avons choisi pour cette structure périodique une cellule unité de dimension 6×6 (cf. FIG.7), soit quatre mailles 3×3 de la reconstruction, de façon à ce que les molécules sur des cellules voisines soient suffisamment éloignées pour ne pas avoir d'interaction. La surface du carbure de silicium a été modélisée en épaisseur par six couches d'atomes (trois pour la reconstruction, une bicouche de SiC et une couche d'hydrogènes pour saturer les liaisons pendantes). Le nombre total d'atomes par cellule unité est alors de 218. Lors du processus de relaxation, la position des deux premières couches du volume (hydrogènes et carbones) est maintenue fixe, seuls les degrés de liberté des atomes des quatre couches de silicium et de la molécule sont activés. La structure est considérée comme étant relaxée lorsque les forces des liaisons de la structure sont toutes inférieures à $0.05 \text{ eV/\AA}$. Le calcul de relaxation avec la phthalocyanine a été précédé par un calcul de relaxation de la surface propre et ce calcul a bien mené à la même géométrie que celle déterminée par J. Schardt *et al.* [24].

b) Géométrie de l'adsorption

La géométrie d'adsorption obtenue par cette méthode et après relaxation est représentée sur la figure 7.

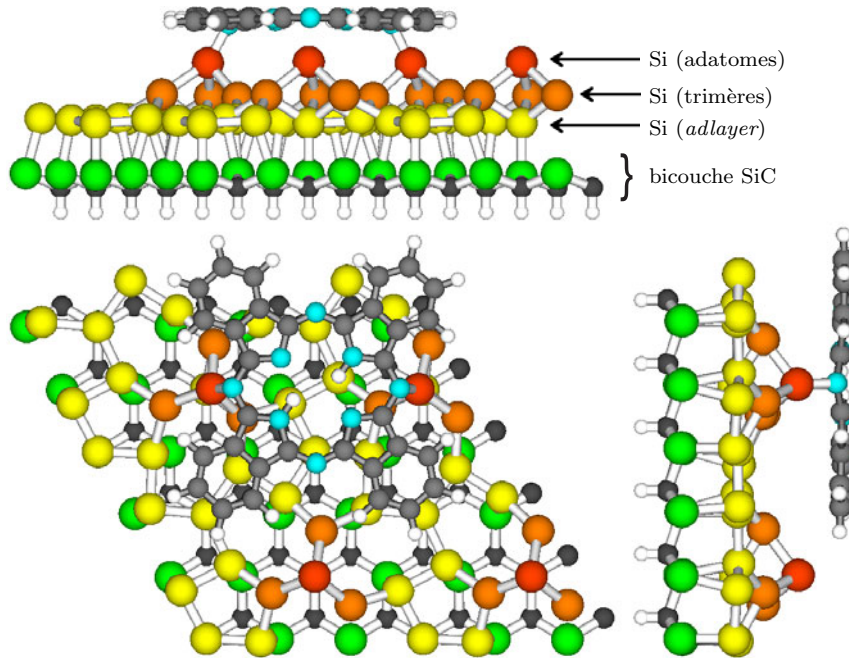


FIG. 7: Géométrie de la structure atomique obtenue par simulations numériques DFT.

La structure plane de la molécule apparaît conservée. Certaines distances caractéristiques de l'édifice atomique avant et après relaxation sont listées dans le tableau 1. L'augmentation de la distance N1-N2 et la diminution des distance N3-N4 et Si-Si indiquent que la molécule subit un étirement dans la direction des deux atomes de silicium. Les distances Si-N1 et Si-N2 sont quant à elles très proches de la valeur classique d'une liaison Si-N.

TAB. 1: Modifications des distances interatomiques consécutives à l'adsorption. Les numéros des atomes sont indiqués sur la figure 6.

liaisons	avant adsorption	après relaxation
Si-Si	9.29	8.88
N1-N2	6.71	7.11
N3-N4	6.71	6.55
Si-N1,2	∞	1.87

c) Énergie d'adsorption

L'énergie d'adsorption⁴ de la H₂Pc a été évaluée à -1.36 eV, ce qui dénote une relative stabilité de la molécule. Cette énergie correspond à une chimisorption faible sur la surface, ce qui explique les mouvements moléculaires occasionnellement induits par la pointe et mentionnés précédemment (cf. paragraphe 4.3 de ce chapitre).

4.3 Mouvements moléculaires

Lors du survol de la molécule par la pointe, des changements brutaux de la topographie reflétant des mouvements moléculaires sont observés. Ces mouvements se produisent systématiquement de la même manière : une rotation de 60° autour de l'une des deux liaisons Si-N (par exemple Si2-N2) rendue possible par la rupture de l'autre liaison Si1-N1 suivie par la reformation d'une nouvelle liaison Si3-N1 sur un site voisin. La figure 8 illustre le mécanisme qui vient d'être décrit et les images de la figure 9 montrent quelques événements. Dans des conditions usuelles d'imagerie et pour des temps de survol restreints (images de grande taille), ces mouvements moléculaires restent tout de même relativement rares.

⁴On définit l'énergie d'adsorption comme étant égale à l'énergie du système molécule adsorbée, moins l'énergie du système lorsque la molécule est à l'infini. La structure est favorable lorsque cette énergie est négative.

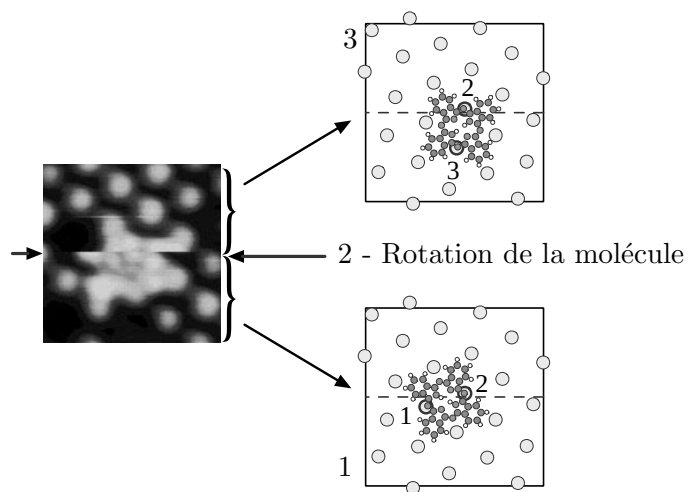


FIG. 8: Mécanisme du mouvement moléculaire illustré sur un événement particulier. Le balayage s'effectue de bas en haut.

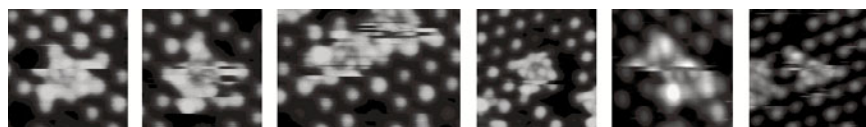


FIG. 9: Topographies choisies de mouvements moléculaires induits par la pointe. Plusieurs rotations successives peuvent parfois subvenir au cours du même balayage.

5 Multiplicité des topographies moléculaires

5.1 Détail des topographies

La haute résolution du STM nous a permis de déceler des différences dans les topographies d'une molécule à l'autre.

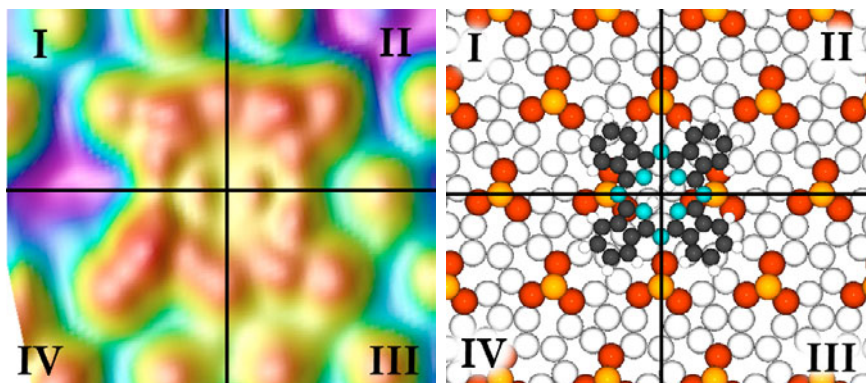


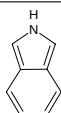
FIG. 10: Découpage en quadrants des topographies moléculaires.

Pour rendre les explications plus claires, nous avons représenté sur la figure 10 une topographie de phthalocyanine dont les quadrants ont été numérotés de I à IV, chaque quadrant correspond à un groupement isoindole⁵ de la molécule (une patte). Sur cet exemple, les quadrants I, II et III sont très semblables et nous appellerons ce type de quadrant A. Le quadrant IV est quant à lui totalement différent des trois autres et nous noterons ce type de quadrant B. Nous nommerons cette configuration [AAAB]. Bien sûr, les configurations [AABA], [ABAA] et [BAAA] seraient géométriquement équivalentes et nous noterons une classe de configurations équivalentes avec des parenthèses : $(AAAB) = \{[AAAB], [AABA], [ABAA], [BAAA]\}$. Il y a théoriquement sept classes de configurations envisageables : (AAAA), (AAAB), (AABB), (ABAB), (ABBA), (ABBB) et (BBBB) et presque toutes ont été observées comme le montre la figure 11. La topographie de la figure 4 était par exemple associée à une configuration [ABAB]. Seule la classe (BBBB) n'a pas été observée avec certitude.

5.2 Origine des topographies multiples

Des molécules à topographies multiples ont déjà été reportées dans la littérature. Néanmoins, il s'agissait de l'aspect global des topographies et non de portions comme c'est le cas ici. Dans tout les cas, ces topographies multiples s'expliquaient soit par des sites d'adsorption différents, soit par un changement de conformation [25, 26], soit par une isomérisation de la molécule (cis-trans, ...) [27–29].

⁵La molécule d'isoindole :



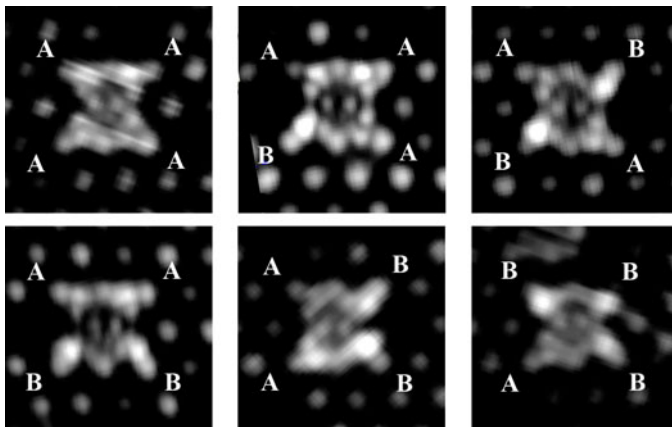


FIG. 11: Exemples de topographies illustrant les six classes de topographies observées.

Dans notre cas, le site d'adsorption est unique, comme nous l'avons souligné dans la section précédente. On pourrait donc s'attendre à ce que la conformation duale A-B de chaque quadrant ait pour origine deux conformations géométriques possibles de chaque patte (i.e. groupement isoindole) de la molécule. Cette interprétation ne nous semble pourtant *pas* être la bonne, et ceci pour au moins deux raisons :

- il est difficile d'imaginer quels degrés de liberté de la molécule adsorbée pourraient entraîner deux configurations possibles stables et *indépendantes* de chaque isoindole.
- lors des expériences, il n'a *jamais* été observé de passage d'une configuration à l'autre. Quand une molécule est dans une configuration, elle y reste quoi qu'il arrive, à moins que celle-ci ne diffuse sur la surface vers un autre site d'adsorption.

C'est pour ces raisons que nous pensons que la multiplicité des topographies provient de la surface et non de la molécule. Plus précisément, la maille élémentaire de la surface de SiC(0001) 3×3 pourrait avoir plusieurs conformations géométriques possibles, indiscernables par STM sur la surface propre, mais révélées par la présence de molécules. Un tel effet de loupe moléculaire a déjà été avancé par M. Dubois [30] sur une surface de silicium avec d'autres molécules⁶.

À l'heure actuelle, le modèle de reconstruction de la surface SiC(0001) 3×3 qui prédomine est celui de Starke *et al.* proposé en 2000 (FIG.12). Cependant, les auteurs n'ont jamais fait mention de multiconformations éventuelles. Nous avons donc essayé de voir s'il était possible de modifier *localement* la structure atomique du modèle de Starke tout en conservant un arrangement géométriquement raisonnable ainsi que la quadrivalence de tous les atomes de silicium. Nous nous sommes aperçus que la maille élémentaire 3×3 se prêtait plutôt bien à ce genre de jeu : nous avons mis en évidence deux façons de modifier les liaisons à l'intérieur d'une maille élémentaire isolée. La FIG.13 décrit ces deux transformations qui

⁶La molécule en question était composée de quatre cycles aromatiques, mais ne se présentait que sous la forme de trois lobes parce que située sur trois rangées de dimères de la surface Si(100).

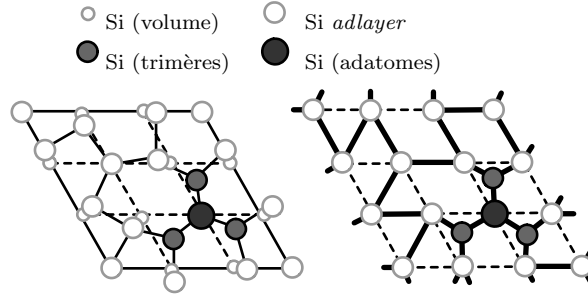


FIG. 12: Modèle de Starke de la reconstruction de surface $\text{SiC}(0001)3\times 3$. a) Structure relaxée. b) Structure non relaxée où tous les atomes de silicium de l'*adlayer* se situent sur les nœuds d'un réseau hexagonal.

sont représentées, pour plus de clarté, par rapport à la maille non relaxée (FIG.12b).

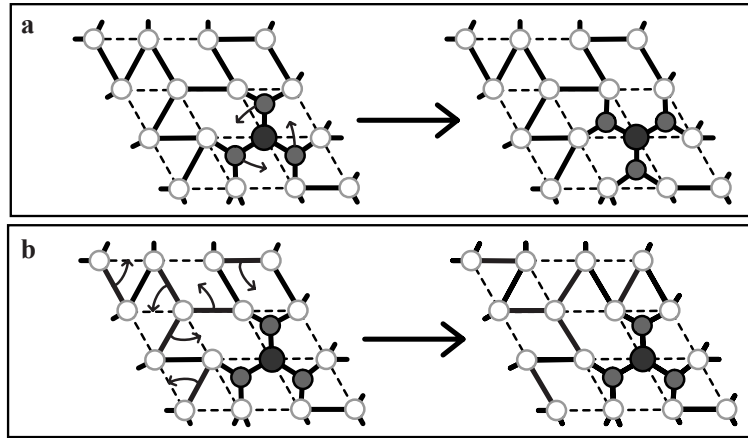


FIG. 13: La reconstruction proposée par Starke *et al.* comporte des degrés de liberté qui permettent de changer la conformation de mailles isolées tout en conservant la quadrivalence de tous les atomes de silicium. a) Rotation d'un trimère. b) Obtention de la maille chirale.

La première modification consiste à tourner un trimère de silicium de 60° ce qui semble intuitivement peu contraignant (FIG.13a). Il est parfaitement envisageable que les trimères de la surface puissent se former aléatoirement dans un sens ou dans l'autre lors de la croissance de la reconstruction et coexister sans qu'aucune technique expérimentale n'ait pu mettre en évidence ce phénomène jusqu'à présent.

Les simulations numériques réalisées en collaboration avec Ph. Sonnet et L. Stauffer ont montré que la rotation d'un seul trimère sur une surface uniforme est non seulement possible mais en plus énergétiquement favorable. Ce résultat renforce l'idée que la surface puisse être composée aléatoirement de trimères dans les deux orientations. La question est de savoir si une bi-conformation de chaque trimère pourrait expliquer la bi-conformation de chaque patte de la molécule. Malheureusement, chaque patte de la molécule ne peut pas être associée à un trimère. Il n'y a que deux trimères auxquels la molécule est sensible, ceux sur lesquels elle s'est chimisorbée. D'un point de vue topologique, deux conformations

de chacun des trimères ne peut donc pas *a priori* expliquer simplement les sept classes de topographies observées.

La deuxième modification proposée est un peu plus complexe. Elle est schématisée sur la figure 13b et concerne la modification de six liaisons de l'*adlayer*. Remarquons que parmi ces six liaisons, aucune n'est partagée avec une maille voisine. Cette particularité rend possible la modification *locale* de la surface : les liaisons d'une seule cellule peuvent être modifiées sans modifier de liaisons dans les cellules voisines.

En réalité, cette modification revient à considérer la maille énantiomère. Remarquons que la maille 3×3 est en effet chirale, ce qui brise une symétrie puisque la structure de volume ne l'est pas. La conséquence immédiate de cette remarque est que rien n'empêche la surface de SiC(0001) 3×3 d'être constituée de domaines d'hélicité gauche et de domaines d'hélicité droite même si cette propriété n'a jamais été mentionnée dans la littérature à notre connaissance.

Revenons à l'interprétation des topographies avec la figure 14 qui permet d'expliquer les choses en détail. La colonne de gauche correspond à une molécule déposée sur une surface de reconstruction uniforme tandis que la colonne de droite correspond à une molécule déposée sur une surface sur laquelle une modification locale d'hélicité a été effectuée juste dans le quadrant II (en haut à droite). Dans la colonne de gauche, on observe que les pattes des quadrants I et III (resp. II et IV) qui ont une topologie similaire « voient » une structure de surface sous-jacente similaire. On en déduit qu'une surface d'hélicité uniforme correspond à une classe de configuration (ABAB). Remarquons que cette classe est effectivement une des plus fréquentes comme nous allons le mentionner dans le paragraphe suivant. En s'intéressant maintenant à la colonne de droite, on observe distinctement que la modification d'hélicité en question confère à la patte concernée (celle en haut à droite) *le même environnement que les pattes des quadrants I et III*, ce qui explique pourquoi on observe une configuration de symétrie AAAB et non pas ACAB en modifiant le quadrant II. Ce dernier point est donc capital pour expliquer la symétrie des topographies observées et c'est celui qui, à notre sens, donne le plus de poids à cette interprétation.

Les simulations numériques DFT nous ont permis d'évaluer le coût en énergie d'une modification locale d'hélicité et il est assez élevé : $\sim +2.6$ eV. La présence d'une maille modifiée isolée ne relâche donc pas de contraintes (contrairement au cas de la rotation d'un trimère). La situation la plus favorable est donc celle d'une reconstruction uniforme. Cependant, les simulations convergent tout de même vers une configuration stable, c'est donc un minimum local d'énergie. La surface serait donc plutôt constituée de *domaines* adjoints d'hélicités différentes plutôt que de mailles aléatoirement dans les deux sens. D'ailleurs, lors de la croissance de la reconstruction, rien n'empêche la naissance en des endroits différents de domaines d'hélicité gauche et de domaines d'hélicité droite comme nous l'avons déjà remarqué. La question devient : que se passe-t-il lorsque deux domaines d'hélicités différentes se rejoignent ? Il se pourrait tout à fait que les domaines se soudent par le modèle que nous avançons ici. Même si une surface non-uniforme est énergétiquement moins favorable, il est

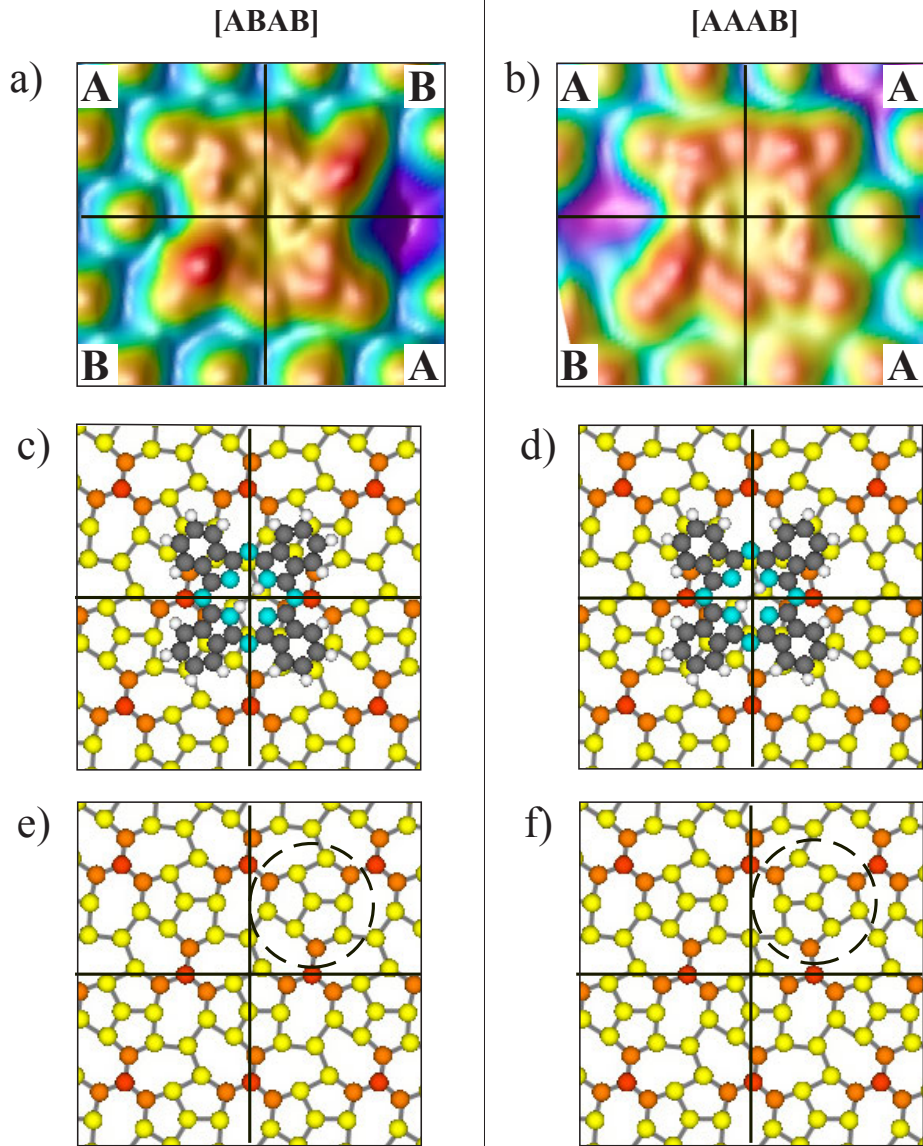


FIG. 14: Comparaison des topographies de types [ABAB] et [AAAB], seuls les quadrants en haut à droite des images diffèrent entre les deux colonnes. a) Topographie STM d'une molécule en configuration [ABAB]. b) Topographie STM d'une molécule en configuration [AAAB]. c) Modèle atomique associé à une configuration [ABAB], on notera que les environnements des pattes diamétralement opposées sont effectivement similaires deux à deux. d) Modèle atomique associé à une configuration [AAAB], on notera que la modification de la surface sous la patte du quadrant II le rend similaire aux quadrants I et III conduisant bien à une symétrie globale du type [AAAB] et non [ACAB]. e,f) Mêmes schémas que ceux précédents mais sans la molécule de façon à montrer plus distinctement la transformation de surface qui a été faite (repérée par un cercle en tirets). Cette transformation revient à changer localement la chiralité de la surface.

évidemment impossible de renverser l'hélicité de tout un domaine puisque cela nécessiterait la brisure d'une grande quantité de liaisons chimiques. La surface serait donc dans un état métastable.

Un dernier point intéressant appuyant ce modèle mérite d'être souligné. L'une des particularités jusque là énigmatiques de la surface de SiC(0001)3×3 est la coexistence fréquente de domaines sombres et claires sur les images STM. Cette différence de contraste sur les images est souvent subtile mais généralement observable. La figure 15 en est un exemple. La présence de domaines sombres et clairs pourrait être la signature de domaines d'hélicité droite et gauche auxquels la pointe pourrait être sensible de façon différente⁷.

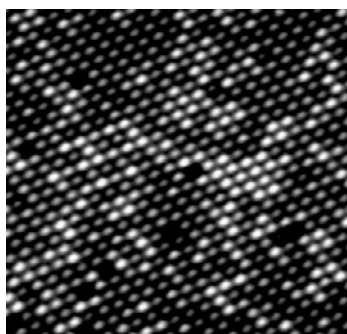


FIG. 15: Topographie STM d'une surface de SiC(0001)3×3, 20x20 nm², dont le contraste a été ajusté de façon à mettre en évidence le mieux possible la présence de zones sombres et claires sur une même image. Ces domaines pourraient provenir de la coexistence de mailles d'hélicité droite et gauche réparties en domaines.

À l'heure actuelle, des simulations numériques sont encore en cours pour calculer le coût en énergie de la formation d'une frontière entre deux domaines d'hélicités différentes.

5.3 Statistiques

Si presque toutes les classes de configurations ont été observées, elles ne l'ont pas été dans les mêmes proportions, ce qui semble montrer que certaines classes sont énergétiquement plus favorables que d'autres. Les configurations de 117 topographies moléculaires différentes ont pu être clairement identifiées. Nous noterons une classe de configuration quelconque $\sigma = (I \ II \ III \ IV)$ et N_σ le nombre de molécules dénombrées expérimentalement appartenant à la classe σ .

La colonne N_σ du tableau 2 montre que certaines classes sont beaucoup plus fréquentes que d'autres. Il y a *a priori* deux facteurs qui jouent sur la statistique d'une classe : le premier est un facteur énergétique, une classe moins stable sera observée moins fréquemment. Le

⁷A priori, l'altitude des trimères ne doit pas changer d'une hélicité à l'autre, donc la pointe ne devrait pas y être sensible. Il se pourrait tout de même que l'emprisonnement d'une « bulle » d'hélicité donnée dans une « mer » d'hélicité opposée en change la « pression électronique », ou en d'autres termes le niveau Fermi, ce qui pourrait expliquer les variations de densité électronique et donc de contraste sur les topographies.

TAB. 2: Statistique des classes de configurations.

class	nombre	prob.	dégénér.	nb. normalisé	indice énerg.
σ	N_σ	p_σ	n_σ	$\hat{p}_\sigma$	ϵ_σ
AAAA	7	0.060	1	7	-0.85
AAAB	50	0.43	4	12.5	-1.10
ABAB	27	0.23	2	13.5	-1.13
ABBA	14	0.12	2	7	-0.85
AABB	9	0.077	2	4.5	-0.65
ABBB	10	0.085	4	2.5	-0.40
BBBB	0	0	1	0	?

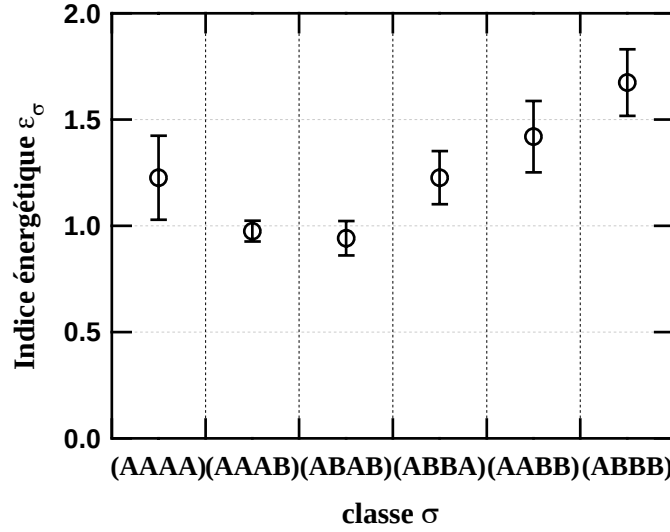


FIG. 16: Indices énergétiques des différentes classes de configuration.

deuxième est un facteur entropique qui va favoriser les classes associées à un plus grand nombre de configurations dégénérées. Les statistiques peuvent donc nous donner une idée de la stabilité des différentes classes de configurations à condition de prendre en compte les effets entropiques liés à la dégénérescence des classes.

Nous proposons un moyen d'estimer un certain indice de stabilité ϵ des différentes classes de configuration à partir des statistiques relevées. Soient $p_\sigma = N_\sigma/N$ la probabilité d'occurrence de la classe σ et n_σ le nombre de configurations équivalentes (dégénérées) de la classe σ ⁸. Pour aller plus loin, nous pouvons supposer que la statistique suit une loi de type Boltzmann :

$$p_\sigma = \exp^{-F_\sigma/E_0} = n_\sigma \times \exp^{-E_\sigma/E_0}$$

où F_σ est l'énergie libre de la classe σ et E_0 est une constante énergétique indéterminée qui peut être vue comme une unité d'énergie arbitraire. Nous pouvons alors définir les quantités

⁸par exemple $n_{(ABAB)} = \text{Card}((ABAB)) = \text{Card}(\{[ABAB], [BABA]\}) = 2$

$\hat{p}_\sigma = p_\sigma/n_\sigma$ dont les comparaisons donnent une idée plus juste de la stabilité relative des différentes classes.

$$E_\sigma = -E_0 \cdot \text{Ln}(p_\sigma/n_\sigma) = -E_0 \cdot \text{Ln}(\hat{p}_\sigma)$$

$$\epsilon_\sigma \equiv E_\sigma/E_0 = -\text{Ln}(\hat{p}_\sigma)$$

La quantité sans dimension ϵ_σ apparaît ainsi comme un indice énergétique⁹ de la configuration σ .

Les conclusions que l'on peut tirer de ces statistiques sont les suivantes :

- La présence d'une patte B semble être énergétiquement favorable puisque l'énergie de la classe (AAAA) est supérieure à celles des classes (AAAB) et (ABAB).
- la présence de deux pattes B adjacentes semble par contre énergétiquement défavorable comme le montrent les énergies croissantes des classes (ABBA), (AABB) et (ABBB).

6 Conclusion

Nous avons montré que l'adsorption de phthalocyanines sur la reconstruction 3×3 du SiC consistait en la formation de deux liaisons Si-N avec deux adatoms de silicium de la surface séparées par 9.24 Å, le paramètre de maille de la surface. Ce modèle a été confirmé par des calculs DFT menés par Ph. Sonnet et L. Stauffer du LPSE à Mulhouse. L'accrochage efficace de la molécule sur cette reconstruction est le fruit de trois facteurs :

- La présence de deux groupements chimiquement réactifs vis à vis de la surface (les imides). On peut effectivement penser que la présence d'un seul site réactif ne pouvant donner lieu qu'à une seule liaison molécule/surface ne serait pas suffisante pour maintenir une si grande molécule accrochée efficacement.
- Les deux groupements réactifs sont conjugués. Si ceci c'était pas le cas, l'adsorption conduirait à la formation d'un biradical instable par nature.
- La position des deux groupements réactifs dans la molécule s'ajuste bien avec la distance entre deux liaisons pendantes de la surface.

Sans l'une de ces trois caractéristiques, l'adsorption n'aurait pas été possible, ce qui réduit beaucoup la quantité de molécules envisageables capables de s'adsorber sur la surface. Ce point illustre la difficulté à trouver des molécules susceptibles de s'adsorber sur le SiC(0001) 3×3 et explique peut être pourquoi presque aucun dépôt de molécules organiques n'a été reporté sur cette surface dans la littérature.

De nombreux travaux STM ont été réalisés concernant le dépôt de molécules sur d'autres surfaces semiconductrices et en particulier les reconstructions Si(100) 2×1 , Ge(100) 2×1 , C(100) 2×1 et Si(111) 7×7 . Ces reconstructions (100) 2×1 sont toutes similaires, caractérisées par la présence de rangées de dimères. Elles ont mis en évidence une large variété de

⁹ « indice » puisque sans dimension.

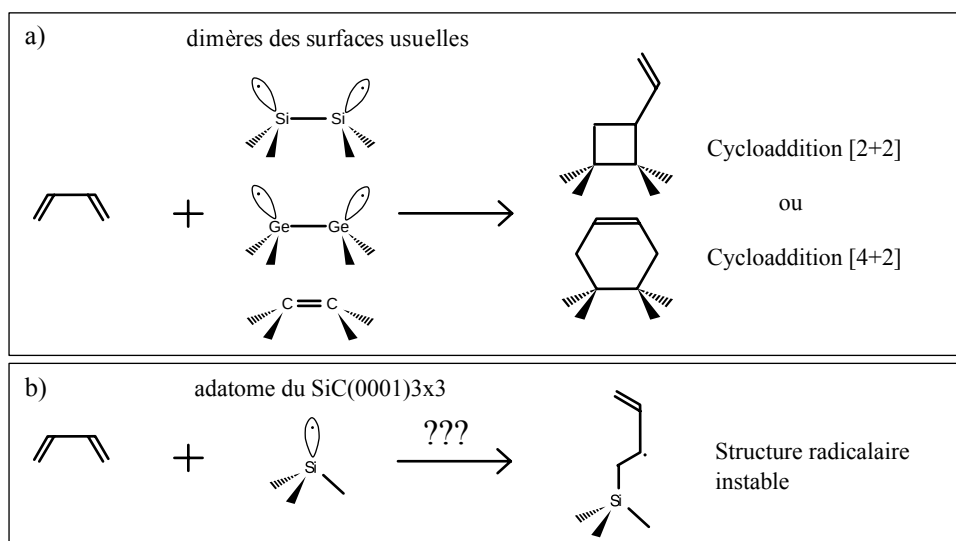


FIG. 17: a) Processus d'adsorption classiques du butadiène (molécule conjuguée typique) sur les dimères des reconstructions (100)2×1 du silicium, du germanium et du diamant. b) Mise en évidence du problème envisageable lors de l'adsorption de cette même molécule sur la surface SiC(0001)3×3 : l'éloignement des adatomes de la surface impliquerait une réaction ne faisant intervenir qu'une seule liaison pendante, ce qui conduirait forcément à un composé radicalaire.

mécanismes d'adsorption [21–23]. Trois grands types de réactions [22] peuvent être distingués : les réactions nucléophiles/électrophiles, les réactions péricycliques qui comprennent les cycloadditions, et les réactions aromatiques. Dans tous ces processus, les deux liaisons pendantes des dimères sont systématiquement mis à contribution. Il est en effet difficile d'imaginer qu'une seule liaison pendante puisse participer à un processus d'adsorption puisqu'un tel mécanisme donnerait forcément lieu à une structure *radicalaire*. La figure 17 illustre ce phénomène avec l'exemple de la cycloaddition du butadiène, molécule conjuguée typique. On en déduit qu'une chimisorption est favorisée par la proximité de deux liaisons pendantes sur une surface. Or de tels dimères n'existent pas sur la reconstruction SiC(0001)3×3 et les liaisons pendantes plus proches voisines sont distantes de 9.24 Å, ce qui rend très improbable la mise en jeu de deux liaisons pendantes de la surface dans un même mécanisme d'adsorption. . . à moins de réunir les trois conditions dont il vient d'être question.

En tenant compte de ces contraintes, on peut imaginer d'autres molécules susceptibles de s'adsorber sur cette surface. Nous proposons sur la figure 18 quelques géométries de molécules possibles :

a) $d_{5,6} = 8.2 \text{ Å}$. Des groupements carbonyle conjugués devraient pouvoir jouer le même rôle que les imides de la H₂Pc. Remarquons que des carbonyles en positions 1 et 3 ou 2 et 4 ne seraient pas conjugués. Il serait peut être plus facile de synthétiser une molécule avec des groupements cétones sur les quatre positions 1, 2, 3 et 4 mais la présence de tant de groupement mésomères attracteurs pourrait réduire la réactivité de la molécule. On pourrait penser à des groupement mésomères donneurs en position 1 et 4 pour renforcer la réactivité des cétones en 2 et 3.

b) $d_{1,8} = 8.8$. Des alcènes conjugués à longue chaîne pourraient aussi permettre des accrochages entre les liaisons pendantes. Huit atomes de carbones semble le meilleur choix pour une accrochage entre liaisons pendantes plus proches voisines et 14 pour les deuxièmes plus proches voisines ($d_{1,14} = 16.4$ par rapport à $16.0 \text{ \AA}$).

c) $d_{1,2} = 8.01$. Ces molécules se nomment PTCDI, elles ont des propriétés de fluorescence intéressantes due à la présence d'un système électronique conjugué sur une structure rigide.

d) On peut également penser à toute molécule basée sur une structure de porphyrine¹⁰ hydrogénée ou métallique (phthalocyanine, naphthalocyanine, ...) et fonctionnaliser les quatre pattes avec des groupements chimiques aux fonctionnalités optiques, électroniques ou chimiques bien spécifiques.

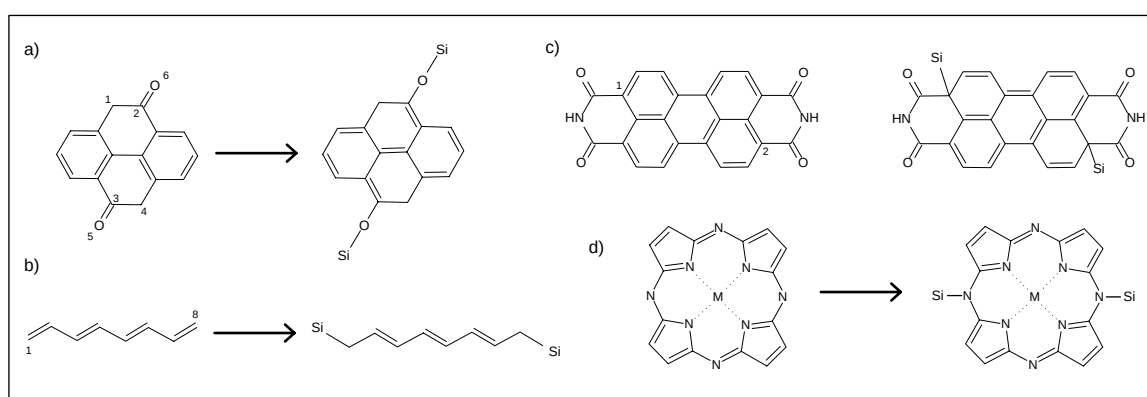
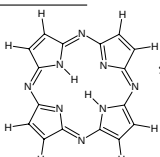


FIG. 18: Quelques propositions de molécules cumulant les trois propriétés permettant une chimisorption sur la reconstruction $\text{SiC}(0001)3 \times 3$.

La découverte de ce mécanisme d'adsorption et la prise de conscience des contraintes associées ouvrent donc de nouvelles pistes pour la fonctionnalisation organique du $\text{SiC}(0001)3 \times 3$, sujet d'intérêt majeur pour l'optoélectronique et les biotechnologies.

¹⁰La molécule de porphyrine : , diffère de la porphyrine par quatre atomes d'azote.

Bibliographie

- [1] YANG, W. *et* HAMERS, R. J. *Fabrication and characterization of a biologically sensitive field-effect transistor using a nanocrystalline diamond thin film.* Appl. Phys. Lett. **85**, 3626 (2004).
- [2] GARRIDO, J. A. *et al.* *pH sensors based on hydrogenated diamond surfaces.* Appl. Phys. Lett. **86**, 073504 (2005).
- [3] RUBIO-RETAMA, J. *et al.* *Synthetic Nanocrystalline Diamond as a Third-Generation Biosensor Support.* Langmuir **22**, 5837 (2006).
- [4] TSE, K. *et al.* *Electrical Properties of Diamond Surfaces Functionalized with Molecular Monolayers.* J. Phys. Chem. B **109**, 8523 (2006).
- [5] NICHOLS, B. M. *et al.* *Electrical Bias Dependent Photochemical Functionalization of Diamond Surfaces.* J. Phys. Chem. B **110**, 16535 (2006).
- [6] YANG, W. *et al.* *DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates.* Nat. Mat. **2**, 63 (2003).
- [7] YANG, W., BUTLER, J. E., N., R. J. *et* HAMERS, R. J. *Interfacial electrical properties of DNA-modified diamond thin films : intrinsic response and hybridization-induced field effects.* Langmuir **20**, 6778 (2003).
- [8] CAI, W., PECK, J. R., VAN DER WEIDE, D. W. *et* HAMERS, R. J. *Direct electrical detection of hybridization at DNA-modified silicon surfaces.* Biosens. Bioelectron. **19**, 1013 (2004).
- [9] YANG, W. *et al.* *DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates.* Nat. Mat. **1**, 253 (2002).
- [10] PAUTRAT, J. L. *Demain le nanomonde* (Fayard, 2002).
- [11] AMY, F. *et al.* *Atomic Scale Oxidation of a Complex System : O₂/α-SiC(0001)-(3×3).* Phys. Rev. Lett. **86**, 4342 (2001).
- [12] TAKAMI, J., NAITOH, M., YOKOH, S., NISHIGAKI, S. *et* TOYAMA, N. *STM and LEED observation of hydrogen adsorption on the 6H-SiC(0001)3×3 surface.* Surf. Sci. **482**, 358 (2001).
- [13] CICERO, G. *et* CATELLANI, A. *Towards SiC surface functionalization : An ab initio study.* J. Chem. Phys. **122**, 214716 (2005).
- [14] CICERO, G., CATELLANI, A. *et* GALLI, G. *Interaction of water molecules with SiC(001) surfaces.* Phys. Rev. Lett. **93**, 16102 (2004).
- [15] PREUSS, M. *et al.* *Clean and pyrrole-functionalized Si- and C-terminated SiC surfaces : First-principles calculations of geometry and energetics compared with LEED and XPS.* Phys. Rev. B **74**, 235406 (2006).
- [16] BAFFOU, G. *et al.* *Anchoring phthalocyanine molecules on the 6H-SiC(0001)3×3 surface.* Appl. Phys. Lett. **91**, 073101 (2007).

- [17] YIM, S., JONES, T. S., CHEN, Q. et RICHARDSON, N. V. *Structure of H₂Pc monolayers on InSb(111)A*. Phys. Rev. B **69**, 235402 (2004).
- [18] GOPAKUMAR, T. G., LACKINGER, M., HACKERT, M., MÜLLER, F. et HIETSCHOLD, M. *Adsorption of Palladium Phthalocyanine on Graphite : STM and LEED Study*. J. Phys. Chem. B **108**, 7839 (2004).
- [19] PAPAGEORGIOU, N., SALOMON, E., ANGOT, T., LAYET, L., J.M.AND GIOVANELLI et LE LAY, G. *Physics of ultra-thin phthalocyanine .lms on semiconductors*. Progress in Surface Science **77**, 139 (2004).
- [20] BENT, S. F. *Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces : principles, examples, applications, and prospects*. Surf. Sci. **500**, 879 (2002).
- [21] MA, Z. et ZAERA, F. *Organic chemistry on solid surfaces*. Surf. Sci. Rep. **61**, 229 (2006).
- [22] FILLER, M. A. et BENT, S. F. *The surface as molecular reagent : organic chemistry at the semiconductor interface*. Prog. Surf. Sci. **73**, 1 (2003).
- [23] MUI, C., HAN, J. H., WANG, G. T., MUSGRAVE, C. B. et BENT, S. F. *Proton transfer reactions on semiconductor surfaces*. J. Am. Chem. Soc. **124**, 4027 (2002).
- [24] SCHARDT, J., BERNHARDT, J., STARKE, U. et HEINZ, K. *Crystallography of the 3×3 surface reconstruction of 3C-SiC(111), 4H-SiC(0001), and 6H-SiC(0001) surfaces retrieved by low-energy electron diffraction*. Phys. Rev. B **62**, 10335 (2000).
- [25] QIU, X. H., NAZIN, G. V. et HO, W. *Mechanisms of reversible conformational transitions in a single molecule*. Phys. Rev. Lett. **93**, 196806 (2004).
- [26] ALEMANI, M. et al. *Electric field induced isomerization of azobenzene by STM*. J. Am. Chem. Soc. **128**, 14446 (2006).
- [27] HENZL, J., MEHLHORN, M., GAWRONSKI, H., RIEDER, K. H. et MORGENSTERN, K. *Reversible sic-trans isomerization of a single azobenzene molecule*. Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 603 (2006).
- [28] HENZL, J., BREDOW, T. et MORGENSTERN, K. *Irreversible isomerization of the azobenzene derivate*. Chem. Phys. Lett. **435**, 278 (2007).
- [29] BELLEC, A. et al. *Distinguishing different isomers of the photochromic CMTE molecule on SiC(110) studied by STM*. Soumis.
- [30] DUBOIS, M. *Simulations de microscopie à effet tunnel : application à la surface (100) du silicium et aux molécules physisorbées*. Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2004).

Chapitre V

Modèle de l'émission de lumière par STM

Table des matières

1	Introduction	105
2	Influence de la forme de la pointe sur le spectre de la lumière émise par STM	107
2.1	Introduction	107
2.2	Formalisme des tenseurs de Green adapté à la jonction d'un STM	109
2.3	Résultats	111
	a) Aplatissement de l'apex de la pointe	111
	b) Rayon de courbure de la pointe	112
	c) Conclusion	113
3	Exaltation et inhibition de la luminescence d'une molécule	114
3.1	Introduction	114
3.2	Formalisme	114
	a) Puissance rayonnée	114
	b) Puissance dissipée	115
3.3	Résultats	116
4	Conclusion	118
	Bibliographie	121

1 Introduction

NOUS AVONS PRÉSENTÉ AU CHAPITRE I toutes les possibilités qu'offrait l'étude de l'émission de lumière de la jonction tunnel d'un STM. À l'occasion du chapitre III, nous avons montré en particulier que cette technique a contribué à éclaircir les particularités de la dynamique électronique d'une jonction tunnel métal/vide/SiC(0001)3×3. Bien que la luminescence induite par STM soit maintenant une technique à part entière au même titre que la spectroscopie tunnel, certains points de la physique de l'émission sont encore mal compris et sont toujours le sujet de recherches fondamentales. Nous nous intéresserons au cours de ce chapitre à deux aspects importants de l'émission de lumière par STM encore mal compris.

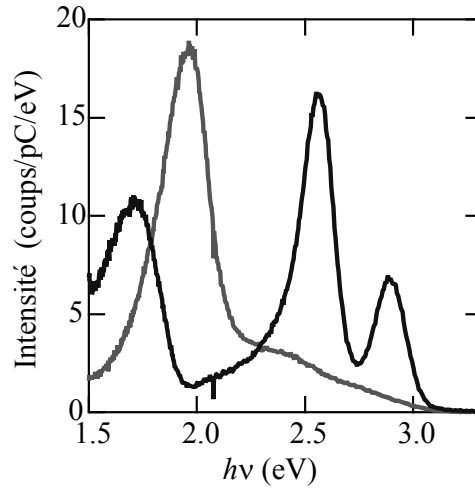


FIG. 1: Spectres successifs obtenus avec une même pointe en argent sur une surface de SiC, après une modification de géométrie de la pointe à l'échelle nanométrique. $V = -4.5V$.

Le premier est l'influence de la forme de la pointe sur le spectre de la lumière émise par la jonction tunnel. Pour des pointes en argent ou en or, les modes de plasmons responsables de l'exaltation de la luminescence dépendent de la géométrie de la jonction et peuvent donner lieu pour certaines formes de pointes à des spectres de résonances fines dans le domaine visible (FIG.1). Or un spectre très structuré peut rendre difficile l'extraction d'informations pertinentes, comme par exemple la signature spectrale d'une molécule [1]. L'or et l'argent sont préférés au tungstène dans les expériences de luminescence par STM puisque leurs résonances plasmon ont lieu dans le domaine visible. Les temps de pose nécessaires à l'acquisition (CCD) ou bien le rapport signal/bruit (photomultiplicateur ou photodiode) s'en trouvent par conséquent améliorés (FIG.2). Mais ce sont des matériaux ductiles et la géométrie des pointes peut être amenée à changer significativement au cours des expériences, même à l'échelle du micromètre comme le montrent les images réalisées par microscopie électronique à balayage¹ de la figure 3. La question qui se pose alors est : quelle type de

¹Nous avons réalisé ces clichés à l'Institut d'électronique fondamentale (IEF) à Orsay.

géométrie de pointe favorise un spectre peu structuré dans le domaine visible plutôt qu'un spectre chahuté par des résonances plasmon aiguës ? Nous tenterons d'apporter des éléments de réponse en utilisant un modèle numérique basé sur le formalisme des tenseurs de Green et qui permet de modéliser un pointe de forme quelconque.

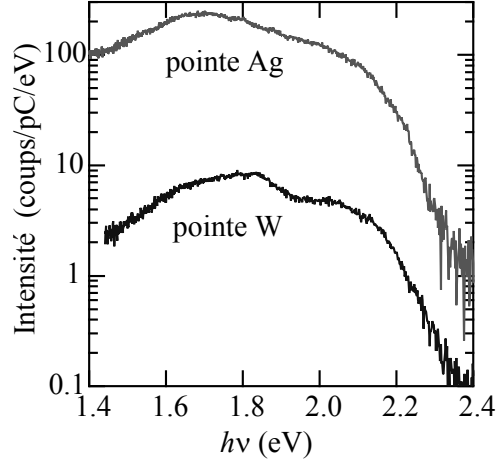


FIG. 2: Comparaison de l'intensité des spectres de luminescence obtenus sur une surface d'argent avec une pointe en argent et une pointe en tungstène (échelle logarithmique). $V = -2.3V$.

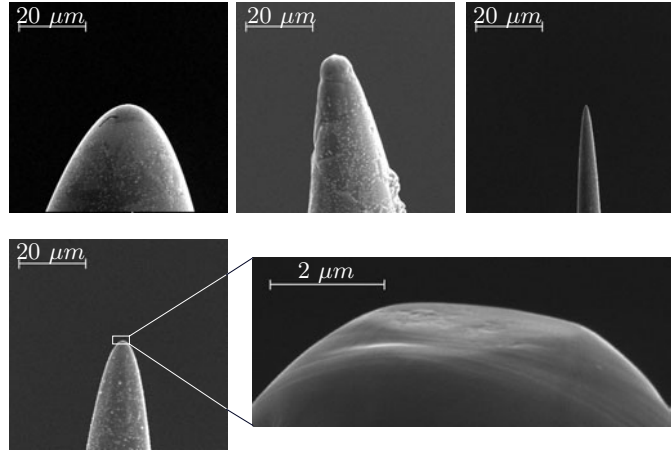


FIG. 3: Images réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) de pointes en argent montrant la dispersion des géométries possibles d'une pointe à l'autre et l'aplatissement d'une pointe consécutif à une utilisation en STM.

Le deuxième aspect auquel nous nous intéresserons dans ce chapitre est le phénomène d'exaltation, intimement lié à celui d'inhibition, de la luminescence de molécules présentes dans la jonction d'un STM, ou plus généralement d'un microscope à champ proche. Il a récemment été montré que la trop grande proximité d'une structure métallique et d'une molécule pouvait inhiber la luminescence de cette dernière. Ce problème nous concerne di-

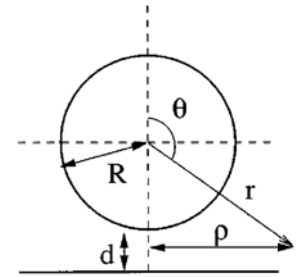
rectement puisque la pointe métallique se trouverait en principe à moins d'un nanomètre des molécules déposées sur la surface. Le formalisme développé dans la première partie pourra s'appliquer simplement pour aborder cette deuxième partie.

Nous tenons à préciser que tous les travaux qui sont présentés dans cette partie n'auraient pas été possibles sans l'aide précieuse de Christian Girard, Directeur de Recherche au CEMES à Toulouse, avec qui nous avons mené une collaboration active tout au long de la thèse.

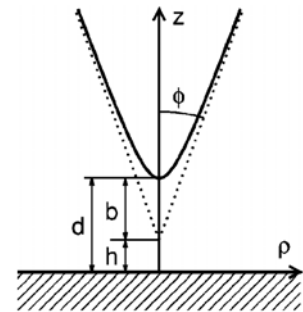
2 Influence de la forme de la pointe sur le spectre de la lumière émise par STM

2.1 Introduction

Dans un article de 1998, P. Johansson aborde le problème de l'influence de la forme de la pointe sur le spectre de la lumière émise par STM en considérant la pointe comme une sphère métallique [2]. Le modèle est basé sur la théorie de Kirshoff de la diffraction prenant en compte les effets des potentiels retardés. Le cas de métaux nobles, et notamment celui de la jonction argent/argent, sont étudiés. Dans ce dernier cas, P. Johansson met en évidence la présence de fines résonances plasmon dans le domaine visible dont la position dépend du rayon de la sphère modélisant la pointe.



En 2001, J. Aizpurua *et al.* utilisent la méthode des conditions aux limites (*boundary charge method*) pour simuler une pointe de forme hyperboloïdique [3]. Ils étudient l'effet d'une variation du rayon de courbure et de l'ouverture de la pointe pour des surfaces et des pointes en argent et en or. Leurs simulations montrent que l'ouverture de la pointe semble avoir un effet sur la position des résonances tandis que le rayon de courbure joue plutôt sur l'intensité globale de la lumière émise.



En 2002, K. Megura *et al.* sont les premiers à s'intéresser à l'effet d'un aplatissement de la pointe [4]. Pour une jonction Au/vide/Au, ils soulignent la présence de multiples pics dont l'origine est attribuée à des modes plasmoniques d'une jonction sandwich M-O-M d'extension spatiale limitée qui apparaissent dès que l'extrémité de la pointe est aplatie. Ce modèle est appuyé par des images de microscopie électronique à balayage (MEB) montrant des aplatissements de pointes en or de presque 1 μm de large.

La figure 4 représente une série de spectres expérimentaux caractéristiques de la luminescence d'une jonction tunnel Ag/vide/SiC. De façon générale, de nombreux profils ont

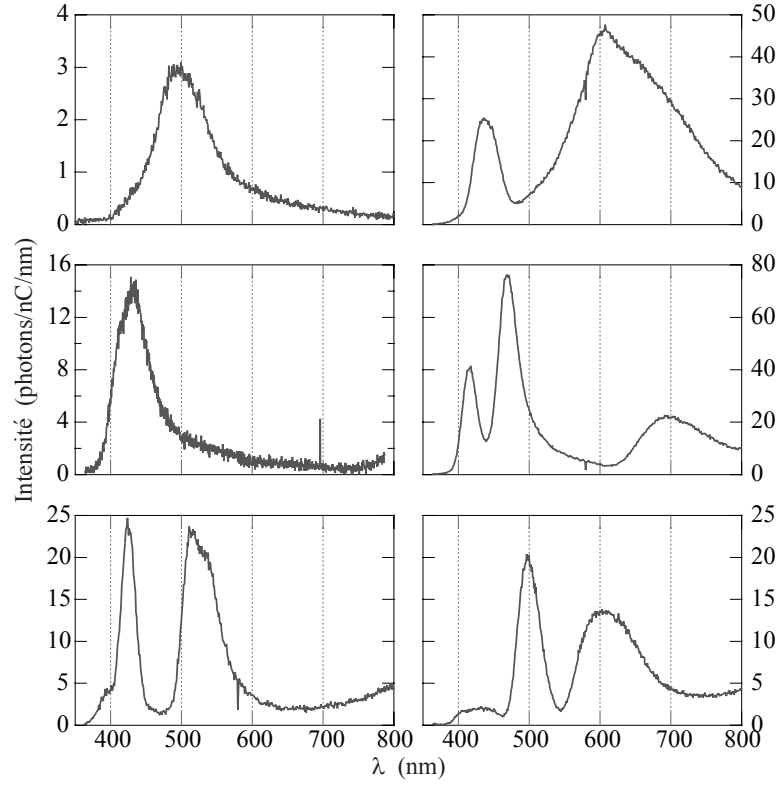


FIG. 4: Quelques spectres expérimentaux caractéristiques de la lumière émise par une jonction tunnel Ag/vide/SiC.

été observés, allant d'un profil très plat et peu structuré sur tout le domaine visible jusqu'à des spectres présentant plusieurs résonances fines dans un domaine de longueurs d'onde très étroit. Néanmoins, tant qu'aucune modification de la forme de la pointe n'est tentée (par un contact pointe/surface, volontaire ou bien conséquent à l'approche automatique), l'allure globale du spectre n'évolue pas, même sur une longue période avec des courants de consigne de 10 ou 20 nA et des tensions allant jusqu'à -5 V. Induire des contacts volontaires de la pointe sur la surface a d'ailleurs été une méthode utilisée pour tenter d'améliorer l'allure ou l'intensité du spectre de luminescence. Cette technique s'accompagne d'ailleurs souvent d'un dépôt d'argent responsable d'une augmentation très importante de la luminescence (jusqu'à quarante fois plus) et de l'apparition d'un spectre très structuré. Tous les spectres présentés dans cet ouvrage correspondent à des surfaces propres de SiC.

Même si à long terme, les pointes utilisées peuvent s'aplatir sur une échelle de l'ordre du micromètre (FIG.3 et RÉF. [4]), nous avons souvent observé des modifications sensibles de spectres lumineux même après des contacts *doux* qui n'ont pu modifier guère plus que la géométrie de l'apex de la pointe à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres voire moins. En d'autres termes, nous avons le sentiment que le profil du spectre est une signature de la géométrie de la pointe à l'échelle *nanométrique*. Les simulations vont pouvoir éclaircir ce point.

2.2 Formalisme des tenseurs de Green adapté à la jonction d'un STM

Les simulations numériques que nous avons menées sont basées sur le formalisme des tenseurs de Green [5–7]. La méthode associée est appelée méthode DDA (pour *Discrete Dipole Approximation*). Nous avons utilisé cette méthode pour modéliser le spectre de la lumière émise par une jonction tunnel Ag/vide/SiC en champ lointain associée à une pointe de géométrie ajustable.

Nous n'entrerons pas ici dans les détails de la méthode DDA. Nous donnerons seulement les informations importantes qui permettent de comprendre comment cette méthode nous permet de modéliser n'importe quelle forme de pointe. Pour une description plus approfondie des tenseurs de Green en électromagnétisme et de la méthode DDA, nous invitons le lecteur à se reporter à l'annexe C.

En électromagnétisme, un tenseur de Green est une matrice 3×3 associée à un environnement physique donné (arbitrairement complexe). Ce tenseur dépend de deux coordonnées de l'espace $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ et de la pulsation ω du champ considéré. Nous le noterons : $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Ce tenseur est également appelé *propagateur du champ électrique*.

Sa propriété principale est la suivante : si un dipôle oscillant d'amplitude complexe $\mathbf{p}^\omega$ est placé dans cet environnement au point $\mathbf{r}'$, alors l'amplitude du champ rayonné au point $\mathbf{r}$ (compte tenu de cet environnement) est donné par² :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{p}^\omega$$

La possibilité d'écrire les choses de cette façon simple provient de la linéarité des équations de Maxwell. Un propagateur du champ électrique peut toujours être défini en principe (dans un univers linéaire) mais son degré de complexité dépend bien sûr de celui de l'environnement. La méthode que nous utilisons permet de calculer le propagateur $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ pour un environnement qui comporte un objet de forme arbitrairement complexe *mais de taille finie*. En effet, pour rendre possible le calcul du propagateur, on procède à une discrétisation de l'objet complexe en un nombre fini de cellules sphériques. Le problème obtenu est plus simple car la réponse d'une cellule sphérique à une excitation électromagnétique est simple à décrire. Néanmoins, le problème auquel on se ramène est de nature auto-cohérente puisque toutes les cellules interagissent entre elles. La situation est donc simplifiée, mais pas pour autant triviale. Traiter ce problème auto-cohérent constitue le cœur de la méthode et nous invitons le lecteur à se reporter à l'annexe C pour plus de détails.

Dans le cas qui nous intéresse, l'objet complexe est la pointe métallique du STM. C'est donc la pointe que l'on est amené à discrétiser en cellules sphériques. N'importe quelle géométrie de pointe peut ainsi être choisie à condition de se restreindre à un nombre raisonnable de cellules de discrétisation N . En pratique, Nous avons choisi $N < 2500$ pour que les

²Il faut lire cette équation comme la multiplication d'une matrice 3×3 par un vecteur.

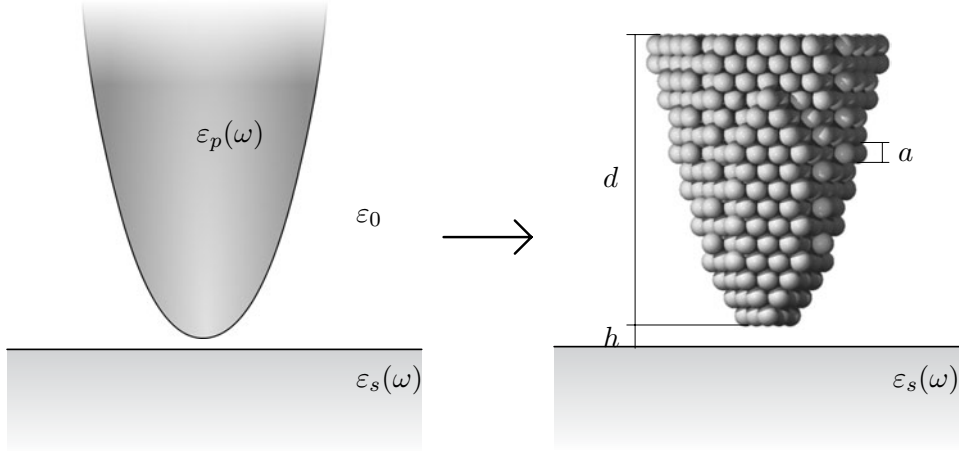


FIG. 5: La méthode des tenseurs de Green consiste à remplacer un objet dense et de forme complexe par un empilement compact de sphères du même matériau. Dans notre modèle, c'est la pointe qui est discrétisée et l'échantillon est considéré comme un milieu semi-infini.

calculs n'excèdent pas quelques jours. Nous avons choisi des cellules de diamètre $a = 8$ nm, empilées selon un réseau hexagonal compact. L'échantillon est quant à lui considéré comme un milieu semi-infini de permittivité $\varepsilon_s(\omega)$ (cf. FIG.5).

Il faut une source d'excitation de l'ensemble du système. En pratique, c'est la partie non-élastique du courant tunnel qui joue ce rôle. Le spectre rayonné en champ lointain est alors égal au spectre du courant tunnel multiplié par la transmission de la jonction (qui fait intervenir les plasmons) [4]. Or le spectre du courant tunnel est large et ne possède pas de structure particulière, sa caractéristique principale est son énergie de coupure à $h\nu_{max} = eV$ où V est la différence de potentiel entre la pointe et la surface (cf. chapitre I). Nous avons donc choisi ici de modéliser ce courant tunnel par un dipôle oscillant d'amplitude $\mathbf{p}_t^\omega$ constante sur le domaine de longueurs d'onde considéré. Pour des raisons de symétrie, il nous a semblé raisonnable de considérer ce dipôle perpendiculaire à la surface. Un modèle plus juste aurait consisté à tenir compte de la tension V appliquée et de la densité d'état électronique de la pointe et de la surface. Mais pour l'objectif de ce chapitre, qui est d'étudier l'influence de la forme de la pointe sur le spectre rayonné, un tel travail n'est pas nécessaire.

La grandeur mesurée expérimentalement est l'intensité lumineuse en champ lointain. Nous nous intéressons donc à calculer la valeur $|\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})|^2$ en fonction de ω pour le domaine visible et pour $\mathbf{r}$ grand devant la longueur d'onde et les dimensions caractéristiques de la pointe. Comme le propagateur dépend de la pulsation ω , le problème d'auto-cohérence mentionné plus haut est à résoudre pour chaque valeur de ω choisie pour tracer le spectre.

Avec les notations de l'annexe C, les équations majeures de la méthode s'écrivent de la façon suivante :

– L'équation de Lippmann-Schwinger auto-cohérente s'écrit :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i) = \underbrace{\mathbb{S}_h^\omega(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}_t^\omega}_{\mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}_i)} + \sum_{j=1}^N \alpha(\omega) \mathbb{S}_h^\omega(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_j)$$

– En résolvant l'équation de Dyson, on calcule numériquement l'expression du propagateur généralisé $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ et on peut réécrire l'équation de Lippmann-Schwinger sous forme résolue :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N \alpha(\omega) \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}_i)$$

Ce formalisme permet très simplement d'aborder d'autres aspects [5] très intéressants comme le calcul de densité d'état de photon (LDOS) au niveau de la jonction, le tracé de cartes de champ entre la pointe et la surface, l'illumination par un champ laser par le dessous ou par le dessus de la surface, etc. Néanmoins, nous nous contenterons dans cette section de ne présenter que les calculs en rapport direct avec les expériences menées en parallèle pendant la thèse ; c'est à dire le calcul de champ rayonné à grande distance par la jonction tunnel Ag/vide/SiC en fonction des paramètres les plus significatifs et les plus changeants d'une expérience à l'autre : le rayon de courbure de la pointe et l'aplatissement de l'apex de la pointe.

2.3 Résultats

Tous les spectres présentés dans cette section ont été multipliés par la transmission de notre système de collection de la luminescence (cf. chap. I, p.24) afin de pouvoir être comparés avec les résultats expérimentaux. Cette précaution a principalement pour effet d'écraser l'intensité des spectres en-deçà de 380 nm.

a) Aplatissement de l'apex de la pointe

Nous avons modélisé un aplatissement de l'apex en retirant successivement des plans de cellules à l'extrémité d'une pointe inscrite dans un paraboloïde. La figure 6 présente différents résultats correspondant à la suppression de 2, 4, 6 et 8 plans de cellules d'une pointe en contenant initialement 16. En terme de distance, cela correspond à tronquer une pointe haute de $h = 105$ nm de respectivement 13, 26, 39 et 52 nm.

Les résultats tendent à montrer qu'un aplatissement de la pointe s'accompagne d'un élargissement du spectre vers les plus basses énergies et l'apparition de nouvelles résonances dans le domaine visible. L'origine de ces modes peut être reliée au travaux de K. Megura *et al.* [4] pour une jonction Au/vide/Au qui menèrent des calculs théoriques en considérant la pointe comme une plaque carrée pour modéliser la partie aplatie. En fonction de la taille de la plaque, différentes résonances plasmon étaient observées correspondant à des modes plasmon transverses de la pointe.

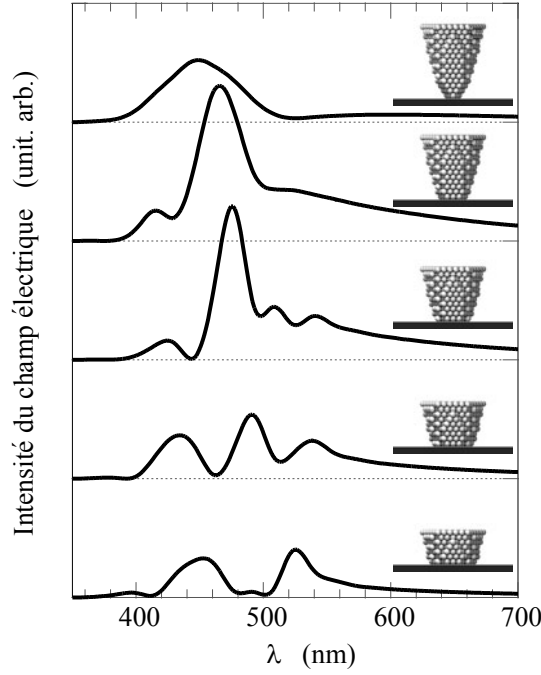


FIG. 6: Spectres rayonnés en champ lointain par la jonction tunnel en fonction de l'aplatissement de l'apex de la pointe

Pour les expériences de luminescence STM, la présence de multiples résonances piquées peut rendre difficiles les interprétations lors d'expériences sur molécules individuelles, il semble donc préférable d'utiliser une pointe neuve effilée plutôt qu'une pointe aplatie pour augmenter les chances d'obtenir un spectre peu structuré.

b) Rayon de courbure de la pointe

Usuellement, les rayons de courbure des pointes STM peuvent varier de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Certaines des pointes en argent que nous avons utilisées avaient même un rayon de courbure avoisinant le micromètre comme nous l'ont montré les images de microscopie électronique à balayage (MEB), ce qui ne nous a pas empêché d'atteindre la résolution atomique sur le SiC et d'obtenir des intensités de luminescence tout à fait correctes.

L'équation du paraboloïde décrivant la forme de la pointe peut s'écrire :

$$z = \frac{1}{R}(x^2 + y^2) + d$$

où d est la distance entre la pointe et la surface et R est le rayon de courbure de l'apex. Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de ce paramètre R .

La figure 7 présente les simulations numériques obtenues pour des valeurs de R allant de 10 à 50 nm. Nous avons choisi de garder la taille de la pointe constante et égale à $h = 105$ nm. Tandis qu'une pointe fine présente un spectre peu structuré, l'apparition de structures chahutées semble favorisée par un élargissement de la pointe.

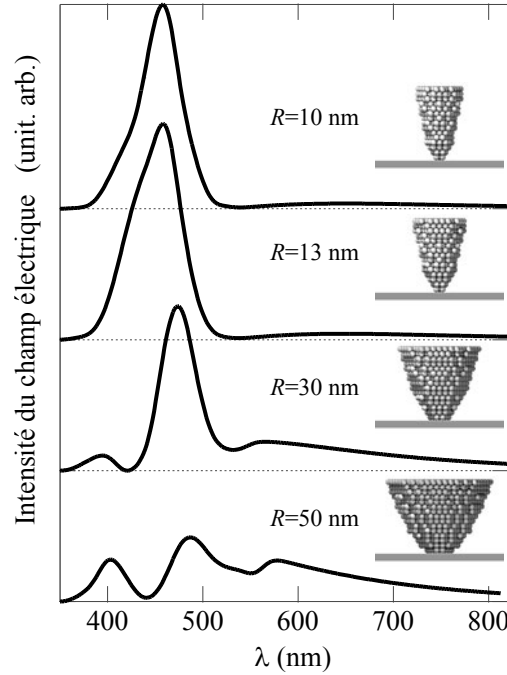


FIG. 7: Spectres rayonnés en champ lointain par la jonction tunnel en fonction du rayon de courbure de la pointe

c) Conclusion

Ces deux résultats concernant le rayon de courbure de l'apex de la pointe et son aplatissement tendent à montrer qu'il est préférable d'utiliser des pointes effilées plutôt que larges ou aplaties.

Remarquons pour conclure cette partie que la structure des spectres calculés est surtout présente en dessous de 600 nm, alors que les spectres expérimentaux présentent de l'intensité jusqu'à l'infrarouge. Cette différence provient du fait que les pointes sont de taille finie dans le modèle que nous considérons. Lorsque la hauteur de la pointe est augmentée, les spectres s'élargissent naturellement vers le rouge mais ne présentent pas de structures particulières. On peut conclure de cette remarque que la forme du spectre aux hautes énergies dépend essentiellement de la forme de la pointe à sa toute extrémité (à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres voire moins) tandis que la forme du spectre vers le rouge et l'infrarouge dépend de la forme de la pointe à l'échelle micrométrique. Cette constatation va tout à fait dans le sens des résultats expérimentaux : des contacts doux entre la pointe et la surface, ne pouvant changer guère plus que la géométrie de la pointe à l'échelle nanométrique, s'accompagnaient la plupart du temps d'une modification notable du spectre de la jonction. Cette conclusion rejoint également celle des travaux de M. Thomas [8, 9] qui a étudié numériquement l'influence d'une protubérance à l'extrémité de la pointe de microscopes à champ proche.

3 Exaltation et inhibition de la luminescence d'une molécule individuelle dans la jonction du STM

Le modèle de pointe réaliste que nous avons développé permet également de s'intéresser aux phénomènes d'inhibition (*quenching*) et d'exaltation de luminescence de molécules individuelles dans les expériences de microscopies à sonde locale, et c'est l'objet de cette dernière partie.

3.1 Introduction

La modification de la densité d'état de photon (LDOS) est une manière de contrôler le taux d'émission spontané d'un système quantique (atome, molécule, nanocristal, ...). C'est l'effet Purcell [10]. Les premières expériences mettant en évidence ce phénomène ont démontré des modifications notables de la durée de vie de molécules placées à proximité d'une surface métallique.

Dans les expériences d'excitation de molécules uniques par microscopie tunnel, l'utilisation d'une pointe en argent ou en or induit une forte amplification de la LDOS dans la jonction. On s'attend donc à une amplification du signal de fluorescence grâce à l'effet Purcell. Néanmoins, la présence d'une pointe métallique à proximité d'un émetteur produit l'apparition de nouveaux canaux de désexcitation *non radiatifs* dus à l'absorption dans le métal [11]. En d'autres termes, une partie de la lumière émise par la molécule va servir à chauffer la pointe métallique au lieu de conduire à une émission de lumière en champ lointain. Ce problème concerne en réalité toutes les microscopies à sonde locale (SNOM, PSTM, STM ...) et suscite depuis quelques années de nombreuses réflexions [8, 12–14]. L'importance relative des deux canaux de désexcitation radiatif et non radiatif dépend de la nature de la pointe, de la fréquence et de la géométrie la jonction (*i.e.* distance pointe/surface et forme de la pointe).

3.2 Formalisme

Nous réutilisons ici le modèle de pointe et de calcul du champ électrique décrit dans la section précédente et en annexe C. Nous décrivons dans ce paragraphe comment la molécule est modélisée et quelles grandeurs nous avons calculées.

a) Puissance rayonnée par la molécule

Dans ce problème, nous considérons la molécule comme un système quantique à deux niveaux séparés par l'énergie $\hbar\omega_0$. La puissance moyenne $I(\omega)$ rayonnée par la molécule à la pulsation ω est donnée par l'expression :

$$I(\omega) = \hbar\omega N(\mathbf{r}_0, \omega, \mathbf{u})\Gamma(\mathbf{r}_0, \omega, \mathbf{u})$$

$N(\mathbf{r}_0, \omega, \mathbf{u})$ est la population moyenne de l'état excité (en régime stationnaire) et $\Gamma(\mathbf{r}_0, \omega, \mathbf{u})$ est le taux de désexcitation (inverse du temps de vie) de la molécule. Ces deux grandeurs dépendent de la position $\mathbf{r}_0$ de la molécule par rapport à l'espace environnant et de l'orientation du moment $\mathbf{p}$ de la transition dipolaire définie par le vecteur unitaire $\mathbf{u}$.

La population $N(\mathbf{r}_0, \omega, \mathbf{u})$ peut être obtenue à partir du formalisme des équations de Bloch optique [15, 16]. Si la molécule est illuminée par un champ de fréquence ω , la population du niveau excité est donné par la relation :

$$N(\mathbf{r}_0, \omega, \mathbf{u}) = \frac{\Omega^2(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{u})}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2(\mathbf{r}, \omega_0, \mathbf{u}) + 2\Omega^2(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{u})} \quad (\text{V.1})$$

Le régime de saturation se produit lorsque le taux de désexcitation $\Gamma(\mathbf{r}_0, \omega, \mathbf{u})$ est négligeable devant la fréquence de Rabi $\Omega(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{u})$. Étant donné la forte intensité du champ électrique dans la jonction tunnel, nous supposons par la suite que ce régime de saturation est atteint [16].

Le taux de désexcitation de la molécule est donné [5] par la relation :

$$\Gamma(\mathbf{r}_0, \omega, \mathbf{u}) = \Gamma_0 + 4\pi\epsilon_0 \frac{2\mu_{ab}^2}{\hbar} \text{Im}\{\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)\} : \mathbf{u}\mathbf{u}$$

où μ_{ab} est le moment dipolaire de transition. La durée de vie de l'état excité est donc directement reliée à la partie imaginaire du propagateur du champ $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$ que nous pouvons calculer grâce au formalisme développé dans la partie précédente ³.

b) Puissance dissipée dans la pointe

Nous connaissons donc la puissance émise par la molécule, compte tenu de son environnement particulier. Une partie de cette puissance rayonnée va servir à chauffer la pointe, c'est ce que nous appellerons la puissance dissipatrice $Q(\omega_0)$. Son calcul est immédiat dès que le champ électrique est connu dans la pointe :

$$Q(\omega) = \frac{3}{2k_0^3} \iiint \text{Im}[\chi(\omega_0)] |\mathbf{E}^{\omega_0}(\mathbf{r})|^2 d^3r$$

où $\chi(\omega_0)$ est la susceptibilité électrique du matériau de la pointe.

Le cœur de la méthode des tenseurs de Green est précisément le calcul du champ dans toutes les cellules de discrétisation. Le calcul de la puissance dissipée $Q(\omega)$ est donc simple à écrire et à calculer :

$$Q(\omega) = \frac{3}{2k_0^3} \sum_{i=1}^N v_i \text{Im}[\chi(\omega_0)] |\mathbf{E}^{\omega_0}(\mathbf{r}_i)|^2$$

où v_i est le volume des cellules de discrétisation.

³La quantité $\rho(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{u}) = \frac{\epsilon_0}{\pi k^2} \text{Im}\{\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)\} : \mathbf{u}\mathbf{u}$ est en réalité la densité d'état locale du champ électromagnétique (LDOS).

On peut ainsi définir la puissance rayonnée en champ lointain $I_{det}(\omega_0)$ (celle mesurée par un détecteur parfait qui collecte dans toutes les directions de l'espace) comme étant la puissance rayonnée par la molécule moins celle dissipée dans la pointe :

$$I_{det}(\omega_0) = I(\omega_0) - Q(\omega_0)$$

Par la suite, nous normaliserons les puissances précédentes par $\hbar\omega_0\Gamma_0$ qui est la valeur de la puissance rayonnée par la molécule dans le vide. Nous obtenons ainsi des grandeurs sans dimension dont nous pourrons plus facilement discuter :

$$\begin{aligned}\bar{I}(\omega_0) &= I(\omega_0)/\hbar\omega_0\Gamma_0 \\ \bar{Q}(\omega_0) &= Q(\omega_0)/\hbar\omega_0\Gamma_0 \\ \bar{I}_{det}(\omega_0) &= I_{det}(\omega_0)/\hbar\omega_0\Gamma_0\end{aligned}$$

3.3 Résultats

Les résultats présentés dans ce paragraphe correspondent au cas d'une pointe en or sur une surface diélectrique (verre, $n=1.5$). Ce cas de figure a été privilégié de façon à confronter les résultats avec ceux de P. Anger *et al.* [14] qui abordent le même problème mais avec une bille en or en guise de structure métallique et avec un formalisme différent.

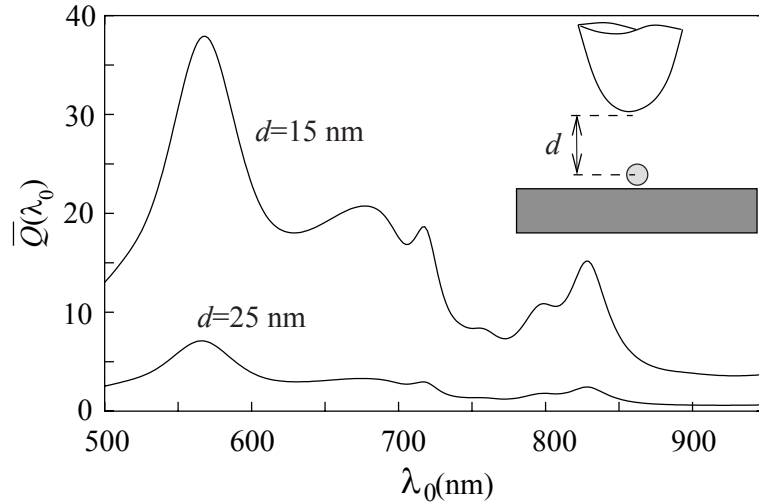


FIG. 8: Spectres de la puissance dissipée dans la pointe normalisée par rapport à la puissance rayonnée de la molécule dans le vide.

La figure 8 représente la puissance dissipée dans la pointe pour toute la gamme de fréquences propres (du système à deux niveaux) dans le domaine visible. Les calculs pour deux distances de pointe ont été représentés. On observe que la puissance dissipée peut être jusqu'à quarante fois plus grande que la puissance rayonnée par le même système à deux niveaux placés dans le vide.

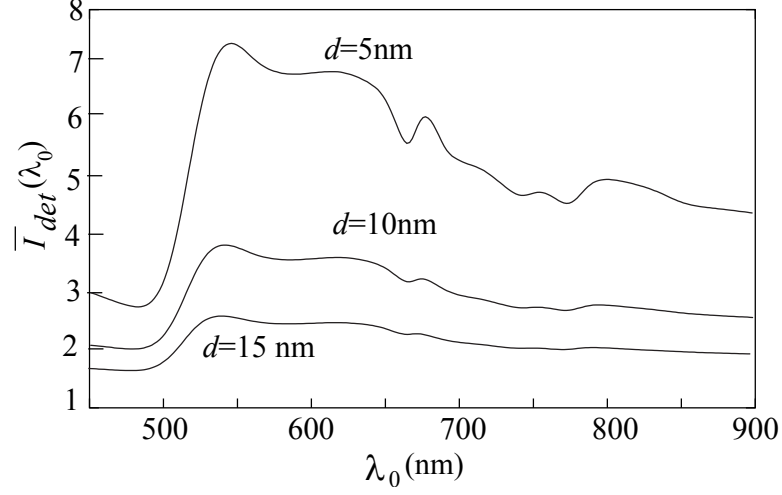


FIG. 9: Spectres de la puissance rayonnée normalisée en champ lointain.

La figure 9 représente la puissance détectée pour trois distances différentes. En comparant avec la puissance dissipée dans la pointe pour $d=15$ nm, on observe que la puissance dissipée est environ dix fois plus importante que la puissance rayonnée, qui est elle-même à peu près deux fois plus grande que si le système à deux niveaux était dans le vide.

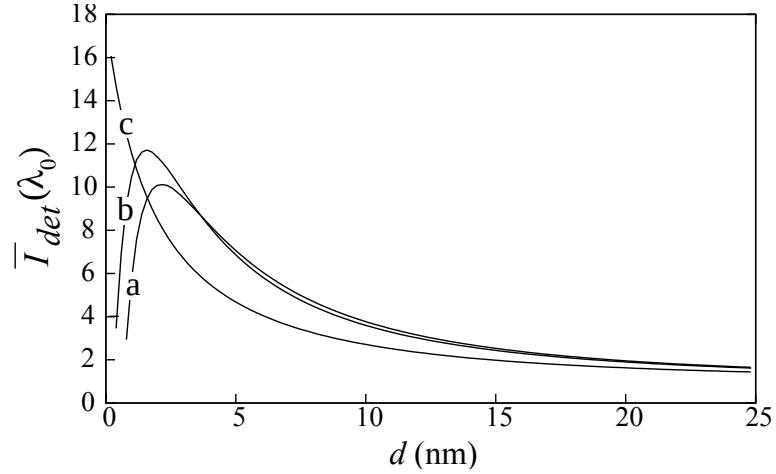


FIG. 10: Intensité rayonnée en champ lointain en fonction de la distance pointe/molécule. $\lambda_0=780$ nm (a) , 620nm (b) et 530 nm (c).

La figure 10 représente finalement l'intensité totale pour trois longueurs d'onde différentes en fonction de la distance de la pointe. Pour $\lambda_0=530$ et 620 nm, une inhibition claire est observée pour des distances de quelques nanomètres. Pour $\lambda_0=780$ nm, l'inhibition n'est pas observable même pour de très petites distances. Ce dernier résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques de P. Anger *et al.* où la structure plasmonique est une bille métallique en or [14] de 80 nm de diamètre.

4 Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion de s'intéresser à deux problèmes importants liés à l'émission de lumière sous pointe STM. Le premier est l'influence de la forme de la pointe sur les propriétés spectrales de la lumière émise qui peut rendre délicate l'extraction d'informations importantes (la signature d'une molécule par exemple). Le deuxième problème est celui de l'inhibition de la luminescence d'une molécule dans la jonction tunnel à cause de la proximité et de la dissipation dans la pointe plasmonique.

Profitons de cette conclusion pour faire quelques remarques tout de même positives sur ces deux aspects. Revenons tout d'abord sur l'influence de la forme de la pointe. Un travail remarquable de X. H. Qiu, G. V. Nazin et W. Ho a été réalisé en 2003 [1]. Le groupe a réussi à détecter dans le spectre de la lumière émise par une jonction tunnel la signature de transitions vibrationnelles d'une porphyrine individuelle à cinq kelvins. Ils insistent clairement sur le fait que l'allure générale du spectre dépend de la pointe particulière mais montrent aussi que les pics associés aux transitions vibrationnelles ne changent pas de position d'une pointe à l'autre ce qui est un point positif. Mieux encore, en divisant le spectre émis par la molécule par le spectre émis sur la surface propre, les spectres normalisés obtenus coïncident et ne semblent plus dépendre de la pointe particulière. Ce résultat rassure sur la pertinence des spectres de luminescence induits par STM.

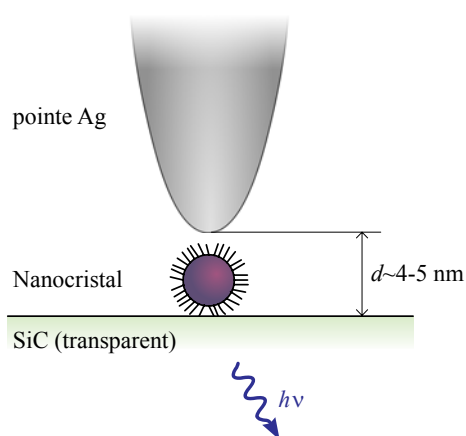


FIG. 11: Luminescence d'un nanocristal induite par STM et détectée par le dessous de l'échantillon.

En ce qui concerne l'inhibition de la luminescence, nous avons montré, pour des distances pointe/surface de l'ordre du nanomètre, qu'on pouvait s'attendre à une inhibition presque totale de la luminescence d'une molécule individuelle. Remarquons d'abord que les travaux du groupe de W. Ho dont nous venons de parler ont tout de même pu détecter le signal issu d'une molécule. Ensuite, nous pouvons proposer une situation qui devrait être

en principe plus favorable à une exaltation. Cette expérience est celle décrite sur la figure 11. La transparence du SiC est un avantage dans les expériences de luminescence par STM car elle offre plus de flexibilité sur la façon de détecter la lumière émise, en particulier, il est possible de détecter la lumière émise par le dessous de l'échantillon. Par ailleurs, toute la lumière émise par la jonction ne sera pas détournée du côté de la pointe, on peut donc penser que la puissance dissipée en utilisant une surface transparente ne sera pas aussi importante qu'avec une surface réfléchissante, comme le silicium par exemple. Pour finir, l'étude de nanocristaux semiconducteurs (CdSe, CdS, ...) pourrait permettre d'augmenter la distance relative de la pointe de quelques nanomètres et par conséquent de diminuer le taux de dissipation non radiative dans la pointe.

Bibliographie

- [1] QIU, X. H., NAZIN, G. V. et HO, W. *Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision*. Science **299**, 542 (2003).
- [2] JOHANSSON, P. *Light emission from a scanning tunneling microscope : Fully retarded calculation*. Phys. Rev. B **58**, 10823 (1998).
- [3] AIZAPURA, J., APELL, S. P. et BERNDT, R. *Role of tip shape in light emission from the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B **62**, 2065 (2000).
- [4] MEGURA, K., SAKAMOTO, K., ARAFUNE, R., SATOH, M. et USHIODA, S. *Origin of multiple peaks in the light emission spectra of a Au(111) surface induced by the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B **65**, 165405 (2002).
- [5] Courjon, D. et Claudine, B. (eds.) *Le champ proche optique* (Springer Verlag France, 2001).
- [6] COLAS DES FRANCS, G. *Optique sub-longueur d'onde et fluorescence moléculaire perturbée*. Thèse de Doctorat, Université Toulouse III (2002).
- [7] GIRARD, C. *Near-Field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures*. J. Opt. A :Pure Appl. Opt. **8**, S73 (2006).
- [8] THOMAS, M., GREFFET, J. J., CARMINATI, R. et ARLAS-GONZALEZ, J. R. *Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures*. Appl. Phys. Lett. **85**, 3863 (2004).
- [9] THOMAS, M. *Fluorescence d'une molécule unique au voisinage d'une nanostructure métallique et étude de systèmes résonants pour la plasmonique dans le domaine visible et infrarouge*. Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay (2004).
- [10] PURCELL, E. M. *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*. Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
- [11] AZOULAY, J., DEBARRE, A., RICHARD, A. et TCHENIO, P. *Quenching and enhancement of single molecule fluorescence under metallic and dielectric tips*. Europhys. Lett. **51**, 374 (2000).
- [12] KÜHN, S., HÅKANSON, U., ROGOBETE, L. et SANDOGHDAR, V. *Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna*. Phys. Rev. Lett. **97**, 017402 (2006).
- [13] BUCHLER, B. C., KALKBRENNER, T., HETTICH, C. et SANDOGHDAR, V. *Measuring the Quantum Efficiency of the Optical Emission of Single Radiating Dipoles Using a Scanning Mirror*. Phys. Rev. Lett. **95**, 063003 (2005).
- [14] ANGER, P., BHARADWAJ, P. et NOVOTNY, L. *Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence*. Phys. Rev. Lett. **96**, 113002 (2006).
- [15] COHEN-TANNOUDJI, C., DUPONT-ROC, J. et GRYNBERG, G. *Processus d'interaction entre photons et atomes* (EDP Sciences, CNRS éditions, 1996).

- [16] GIRARD, C., MARTIN, O. J. F., LÉVÈQUE, G., COLAS DES FRANCS, G. *et* DEREUX, A. *Generalized bloch equations for optical interactions in confined geometries*. Chem. Phys. Lett. **404**, 44 (2005).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

La thématique dans laquelle se sont inscrits les travaux de cette thèse est la luminescence induite par STM de nano-objets individuels sur semi-conducteurs à grand *gap*. Nos travaux ont porté sur l'étude de la surface de carbure de silicium (SiC) en tant que substrat pour des expériences de luminescence induite par STM. Les résultats que nous avons obtenus se sont articulés autour de trois axes d'étude principaux.

Le premier axe d'étude, exposé au chapitre III, concerne les propriétés de transport électroniques de la surface de carbure de silicium SiC(0001)3×3. Les trois états de surface associés à cette reconstruction sont tout à fait particuliers d'un point de vue géométrique et énergétique, et comprendre leur rôle dans les expériences STM est une étape importante avant d'entreprendre des expériences sur des nano-objets individuels déposés sur le SiC. Ces états de surface ont tous une énergie située dans le *gap* large de 3 eV du matériau. Nous avons pu mettre en évidence et mesurer grâce au STM une très faible conductance de deux d'entre eux (S_1 et U_1) comparativement au troisième état de surface (S_2). Suivant la tension et le courant de consigne lors de l'imagerie, chaque état de surface peut être sélectivement sollicité et donner lieu à des régimes de conduction à tendances tunnel ou ohmique. Cette compréhension originale et détaillée de la dynamique électronique de la jonction tunnel Ag/vide/SiC et du transport électronique en surface du SiC a été rendue possible grâce à la mise en œuvre parallèle des techniques de spectroscopie tunnel et de luminescence induite par STM.

Le deuxième axe d'étude, exposé au chapitre IV, concerne la fonctionnalisation organique de la surface de SiC(0001)3×3 dont presque aucune étude n'avait été reportée dans la littérature. L'accrochage de molécules organiques sur un semiconducteur à grand *gap* bio-compatible ouvre pourtant d'intéressantes perspectives non seulement pour les expériences de luminescence induite par STM mais aussi pour la fabrication de matériaux hybrides et de biodétecteurs. Plus précisément, nous avons étudié l'adsorption de phthalocyanines hydrogénées sur la surface de SiC(0001)3×3. La résolution submoléculaire nous a permis de proposer un mécanisme chimique d'adsorption précis, confirmé par des simulations numériques DFT réalisées en collaboration. Nous en avons déduit que sur une surface à si faible densité de liaisons pendantes les molécules susceptibles de se chimisorber devaient répondre à plusieurs exigences de taille, de réactivité et de conjugaison électronique. Ces

multiples contraintes expliquent certainement la faible quantité de travaux réalisés à ce sujet auparavant.

Le troisième axe d'étude est exposé au chapitre V. Il a été consacré au développement d'un modèle numérique basé sur le formalisme des tenseurs de Green qui nous a permis d'étudier à la fois l'influence de la forme de la pointe dans les expériences de luminescence induite par STM et également le problème de l'exaltation/inhibition de la fluorescence de molécules individuelles dans la jonction tunnel du STM. La forme des pointes en argent utilisées dans les expériences de luminescence STM peuvent donner lieu à des résonances plasmon et rendre difficile l'extraction des informations intéressantes, comme la signature de molécules par exemple. Nos simulations montrent que des pointes effilées sont associées à des réponses spectrales moins chahutées, ce qui convient mieux aux expériences de luminescence par STM. Les pointes en argent sont utilisées pour amplifier la luminescence issue de la jonction mais elle sont également responsables de pertes par dissipation. Nous avons montré d'autre part que la dissipation pouvait être dominante pour des distances pointe/surface inférieures à quelques nanomètres et notamment pour les courtes longueurs d'onde.

Perspectives

Au sein du groupe de recherche, la conception d'un dispositif de collection de luminescence, les travaux expérimentaux sur le carbure de silicium, et les travaux théoriques sur l'émission de lumière par STM réalisés pendant ces trois années de thèse posent les premières fondations dans l'étude de la luminescence de nano-objets individuels par STM sur le carbure de silicium et plus généralement sur semiconducteur à grand *gap*. Voici dans quelles mesures.

La configuration d'adsorption des phthalocyanines sur le SiC(0001)3×3 nous a permis de comprendre comment une molécule organique pouvait s'adsorber sur une telle surface et le choix des futures molécules fluorescentes se fera compte tenu de ces résultats.

Une fois cette tâche accomplie, les propriétés de luminescence très particulières de la surface de SiC propre qui nous avons mises en évidence permettront certainement de mieux comprendre les propriétés de la lumière émise à partir de molécules ou nano-objets individuels.

La faible conductivité des états de Mott-Hubbard soulignée au chapitre III pourrait être un atout pour la création de paires électrons-trous dans un nano-objet présent dans la jonction. En effet, la faible conductivité peut être associée à une chute de potentiel, non seulement dans le vide, mais aussi dans le substrat, exactement comme dans les expériences sur fine couche isolante. Et c'est précisément cette chute de potentiel dans le substrat qui permet l'injection de trous dans la molécule.

Nous souhaitons pour terminer souligner la portée des résultats obtenus sur le carbure de silicium au-delà des applications à l'étude de nano-objets par STM. Les propriétés optiques et électroniques du SiC que nous avons détaillées dans cet ouvrage pourraient être à

l'origine de la conception de matériaux hybrides utilisés pour des composants électroniques ou pour des biodétecteurs (dans l'état d'esprit du système Biacore®). Ce domaine connaît un vif intérêt comme l'ont déjà montré les travaux précurseurs sur la fonctionnalisation du diamant, également semiconducteur à grand *gap* biocompatible, et transparent.

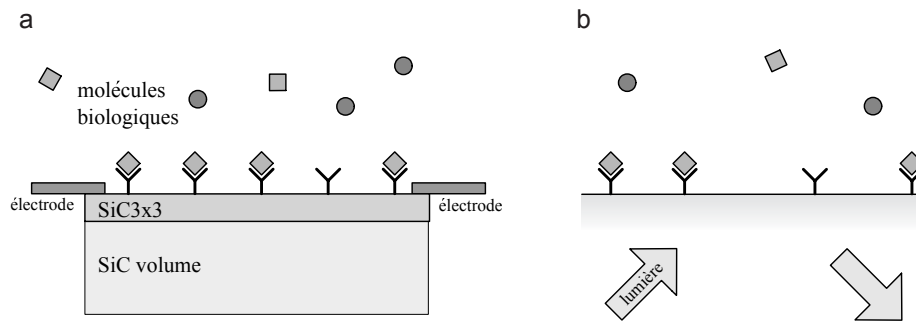


FIG. 12: a) Principe d'un biodétecteur tirant profit des propriétés de transport et de fonctionnalisabilité de la reconstruction de surface SiC(0001)3×3. b) Principe d'un biodétecteur basé sur la mesure d'une propriété optique d'une surface fonctionnalisée de SiC et de la transparence du matériau.

La séparation à *la fois* spatiale et énergétique des états de surface pourrait donner lieu à la conception de dispositifs de mesure basés sur le transport électronique. La figure 12a illustre de façon encore conceptuelle une application de biodétecteur. On peut imaginer fonctionnaliser les liaisons pendantes de la surface SiC(0001)3×3 par des molécules biosélectives Y (protéines, oligonucléotides, enzymes, ...). Cette fonctionnalisation s'accompagnerait d'une annulation de la conductivité des états de Mott-Hubbard mais laisserait possible les propriétés de transport de l'état de surface S_2 . Sur ces molécules biosélectives Y pourraient venir s'accrocher uniquement des molécules bien spécifiques ♦ présentes dans un milieu biologique. L'accrochage des molécules ♦ pourrait s'accompagner d'une modification de la conductivité de l'état de surface S_2 , notamment si celles-ci sont chargées. Si l'échantillon de carbure de silicium est dopé n, l'accrochage de molécules ♦ chargées négativement créerait une déplétion de porteurs majoritaires au niveau de l'état de surface S_2 et une diminution de la conductivité mesurée par les électrodes. Remarquons que ce principe est tout à fait celui d'un transistor. Les séparations spatiales et énergétiques des états de surface de la reconstruction pourrait donc aussi donner lieu à des applications en microélectronique.

La transparence du SiC peut aussi être mise à profit pour la fabrication de biodétecteurs basés non pas sur une mesure de conductivité mais sur une mesure optique de longueur d'onde de fluorescence ou de réflectivité, comme illustré sur la figure 12b. La lumière recueillie en réflexion totale, qui est associée à une onde évanescente du côté du milieu biologique, peut contenir des informations sur la composition chimique du milieu à proximité immédiate du SiC, c'est à dire au niveau des molécules adsorbées.

Annexes

Annexe A

Modèles de l'imagerie par STM

Table des matières

1	Première approche - modèle 1D	133
2	Approche hamiltonienne	135
	Bibliographie	139

The way to derive Bardeen's tunneling theory is not straightforward; it does not proceed by routine application of textbook techniques. [...]

Many books and papers on scanning tunneling microscopy simply cite Bardeen's tunneling formula without explaining its provenance at all. Several sources do remark in passing that Bardeen's current formula results from first-order perturbation theory, but this could mislead a casual reader into supposing that the formula can be derived by standard arguments.

A. D. Gottlieb et L. Wesoloski (2006) [1]

1 Première approche - modèle unidimensionnel

Le principe du microscope à effet tunnel (STM) repose sur l'effet tunnel (cf. Chap. I). Une description simple de cet effet peut être faite par un modèle unidimensionnel de barrière quantique carrée [2]. U_0 est la hauteur de la barrière, d sa largeur et E est l'énergie de l'électron incident (FIG.1). L'origine des énergies est prise à la base de la barrière.

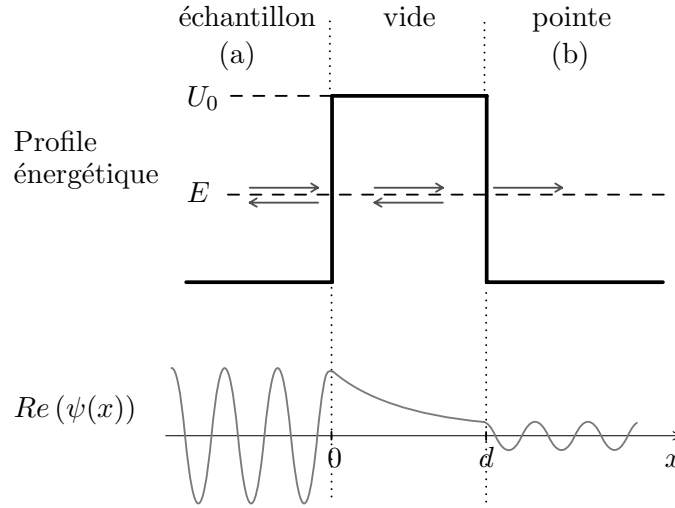


FIG. 1: La jonction tunnel peut être modélisée en première approche par une barrière de potentiel quantique carrée. Le profil de la barrière est représenté, accompagné des différentes notations, ainsi que l'aspect de la partie réelle de l'amplitude de probabilité de présence d'un électron. L'état quantique peut se décomposer en plusieurs ondes transmises et réfléchies dans chacun des trois milieux (ce que représentent les cinq flèches).

La solution de l'équation de Schrödinger pour ce problème peut se mettre sous la forme :

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx} & (x \leq 0) \\ C e^{i\kappa x} + D e^{-i\kappa x} & (0 \leq x \leq d) \\ F e^{ikx} & (x \geq d) \end{cases}$$

avec

$$\hbar k = \sqrt{2mE} \quad , \quad \hbar \kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)}$$

L'amplitude de probabilité $\psi(x)$ décroît exponentiellement dans la barrière sur une distance typique $\ell = 1/\kappa$. Dans le cas usuel d'un métal de travail de sortie W , cette distance typique sera égale à $\sqrt{2mW}$. Pour une valeur typique $W = 4.5$ eV, on trouve $\ell = 0.9$ Å.

En tenant compte des conditions de continuités de $\psi(x)$ et $\psi'(x)$ en $x = 0$ et $x = d$, on peut calculer le coefficient T de transmission de la barrière :

$$T \equiv |F/A|^2 \approx \frac{(4k\kappa)^2}{k^2 + \kappa^2} e^{-2\kappa d}$$

Ce modèle simple donne une dépendance exponentielle du courant avec la distance pointe/surface. Cette dépendance constitue un résultat majeur puisque elle est la clé de la

haute résolution du STM.

Toujours à une dimension, Simmons [3] a développé un modèle similaire mais avec une barrière qui se dissymétrise sous l'effet de la tension V appliquée. Cette amélioration permet d'étudier l'influence de V sur la valeur du courant tunnel (FIG.2).

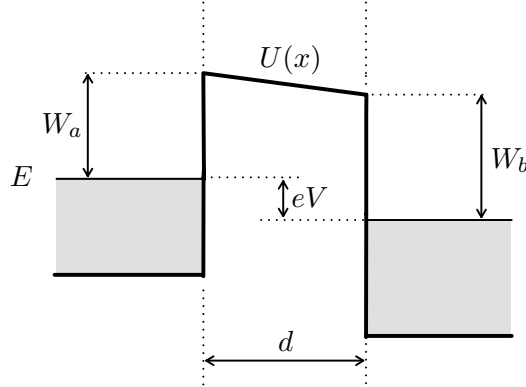


FIG. 2: Un modèle un peu plus élaboré permet d'étudier l'influence de la tension V sur le courant tunnel I .

L'auteur est parti de la formule générale du modèle WKB¹ de la probabilité $P(x_0, E)$ qu'à un électron incident d'énergie E de traverser jusqu'à l'abscisse x_0 une barrière de profil $U(x)$ quelconque :

$$P(x_0, E) = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_0^d [2m(U(x) - E)]^{\frac{1}{2}} dx \right\} \equiv \exp \left\{ -2 \int_0^d \kappa(x) dx \right\}$$

où $\kappa(x) = [2m(U(x) - E)]^{\frac{1}{2}} / \hbar$

L'utilisation de ce qui peut s'interpréter comme un « vecteur d'onde local » $\kappa(x)$ permet de simplifier l'écriture et la compréhension de la formule. L'expression la plus générale du courant² s'écrit alors :

$$I \approx J_0 \left\{ \underline{U} \exp(-A\underline{U}^{1/2}) - (\underline{U} + eV) \exp[-A(\underline{U} + eV)^{1/2}] \right\}$$

où

$$J_0 = \frac{e}{2\pi\hbar(\beta d)^2}, \quad A = \frac{4\pi d(2m)^{1/2}}{\hbar}, \quad \underline{U} = \frac{1}{d} \int_0^d U(x) dx$$

En particulier, pour de faibles tensions ($eV \ll \underline{U}$), le courant tunnel s'écrit :

$$I \approx V R_c^{-1} \frac{\bar{\kappa}}{4\pi d} \exp(-2\bar{\kappa}d) \quad (\text{A.1})$$

¹Wentzel-Kramers-Brillouin, plus couramment appelée BWK chez les francophones...

²Comme le modèle est à une dimension, le courant est plus précisément une densité de courant linéique que nous noterons J et dont l'unité est A/m².

où $R_c \equiv h/2e^2$ est le quantum de résistance
 $\bar{\kappa} \equiv [m(W_a + W_b)]^{1/2} / \hbar$ est le vecteur d'onde correspondant à une hauteur de barrière moyenne $(W_a + W_b)/2$

Pour de faibles tensions ($eV \ll W_a, W_b$), le courant est donc proportionnel à V . Ce résultat est connu et observable expérimentalement pour des surfaces métalliques mais pas pour des surfaces semiconductrices.

Ces modèles à une dimension permettent de rendre compte qualitativement de l'influence de la tension et de la distance pointe/surface sur la valeur du courant en une position donnée (x_0, y_0) mais ne permettent pas de comprendre à quoi correspondent les variations de hauteur $z(x, y)$ de la pointe lors du scan. Pour cela, il est nécessaire d'aborder des modèles plus complexes qui vont au-delà d'un modèle unidimensionnel.

2 Approche hamiltonienne

Le modèle prédominant du courant tunnel en STM est basé sur la théorie de Bardeen formulée en 1961 [4]. À cette époque, J. Bardeen cherchait à modéliser le courant tunnel d'une jonction métal-isolant-métal épitaxiée en rapport avec de récentes expériences de mesure de *gap* supraconducteur [5]. Le modèle de Bardeen est connu pour donner des prédictions fiables tant que la pointe et la surface ne sont pas trop proches et tant que la tension appliquée reste faible (typiquement 10 meV).

L'article pionnier de J. Bardeen [4] reste assez elliptique et beaucoup de livres et d'articles se contentent de citer sa formule sans en expliquer la provenance. Il est souvent simplement expliqué que la formule du courant résulte d'une théorie de perturbation au premier ordre, laissant penser qu'il suffit d'appliquer basiquement une technique décrite dans tout bon livre de référence. Pourtant la façon de déterminer l'expression du courant tunnel n'est pas triviale comme le soulignent A. D. Gottlieb et L. Wesoloski dans un article très récent [1] où une démonstration suivant l'approche d'Oppenheimer est proposée.

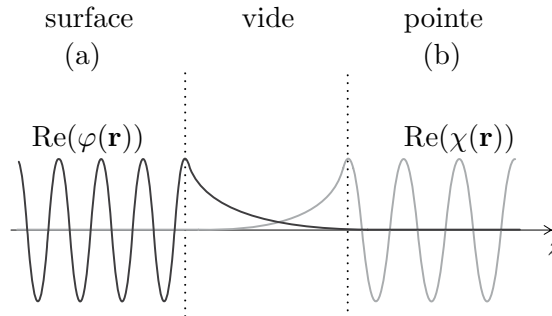


FIG. 3: Dans son modèle, J. Bardeen considère des transitions électroniques possibles entre des états distincts des deux milieux (a) et (b).

Le modèle de Bardeen repose sur plusieurs approximations dont celle d'électrons indépendants qui nous permet d'écrire une équation de Schrödinger à un électron :

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

où $V(\mathbf{r})$ représente le potentiel électrostatique de la jonction. Malheureusement, même ce problème à un électron reste difficile à résoudre. Le principe du formalisme de Bardeen consiste à définir deux sous-systèmes *indépendants* (a) et (b) correspondant ici à la surface et à la pointe auxquels sont associés les hamiltoniens respectifs $\mathcal{H}_a$ et $\mathcal{H}_b$.

$$\mathcal{H}_a = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_a(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

$$\mathcal{H}_b = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_b(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4})$$

Nous nommerons les états propres et énergies propres de la façon suivante :

$$\mathcal{H}_a |\varphi_\alpha\rangle = E_\alpha |\varphi_\alpha\rangle \quad (\text{A.5})$$

$$\mathcal{H}_b |\chi_\beta\rangle = E_\beta |\chi_\beta\rangle \quad (\text{A.6})$$

Considérons un électron initialement dans un état propre $|\varphi_\alpha\rangle$ de la surface. L'idée est de quantifier la fuite de $|\varphi_\alpha\rangle$ vers les états propres $|\chi_\beta\rangle$ de la pointe. Nous allons donc écrire l'état de l'électron à l'instant t comme une combinaison linéaire de l'état de départ et des états de fuite.

Si l'évolution était seulement gouvernée par $\mathcal{H}_a$, l'état de l'électron à l'instant t serait $e^{-iEt/\hbar}|\varphi_\alpha\rangle$. Si l'effet tunnel est faible, on s'attend alors à ce que l'état de l'électron reste proche de $e^{-iEt/\hbar}|\varphi_\alpha\rangle$, on écrira donc :

$$|\psi(t)\rangle \approx e^{-iE_\alpha t/\hbar}|\varphi_\alpha\rangle + \sum_{\beta} a_{\beta}(t) |\chi_{\beta}\rangle \quad (\text{A.7})$$

Le but est alors d'estimer les coefficients $a_{\beta}(t)$. Moyennant certaines approximations [1], le calcul de l'élément de matrice $\langle\chi_{\beta}|\mathcal{H}|\psi(t)\rangle$ conduit à :

$$a_{\beta}(t) = \frac{\langle\chi_{\beta}|\mathcal{H} - \mathcal{H}_a|\varphi_{\alpha}\rangle}{E_{\alpha} - E_{\beta}} (e^{-itE_{\alpha}/\hbar} - e^{-itE_{\beta}/\hbar})$$

Nous noterons à partir de maintenant $M_{\alpha,\beta} \equiv \langle\chi_{\beta}|\mathcal{H} - \mathcal{H}_a|\varphi_{\alpha}\rangle$ et $\omega_{\alpha\beta} = (E_{\alpha} - E_{\beta})/\hbar$.

La probabilité de mesurer l'électron dans l'état β à un instant t s'écrit alors :

$$p_{\alpha \rightarrow \beta}(t) = |\langle \chi_\beta | \psi(t) \rangle|^2 \quad (\text{A.8})$$

$$\approx |a_\beta(t)|^2 \quad (\text{A.9})$$

$$= |M_{\alpha,\beta}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{\alpha\beta} t/2)}{(\hbar\omega_{\alpha\beta}/2)^2} \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{t^2}{\hbar^2} |M_{\alpha,\beta}|^2 \text{sinc}^2(\omega_{\alpha\beta} t/2) \quad (\text{A.11})$$

Lorsque $t \gg E_\alpha, E_\beta$, le sinus cardinal est une fonction très piquée autour de $\omega_{\alpha\beta} = 0$. Ceci traduit le fait que les transitions à $E_\alpha \approx E_\beta$ (dites *élastiques*) sont bien plus probables et qu'elles donneront lieu au flux de courant majoritaire. À la limite $t \rightarrow \infty$, la fonction sinc^2 tend vers une fonction de Dirac : $\text{sinc}^2(\omega_{\alpha\beta} t/2) \rightarrow 2\hbar/\pi t \delta(E_\alpha - E_\beta)$. En tenant compte de cette limite le courant total s'écrira donc finalement³ :

$$\begin{aligned} I &= e \sum_{\alpha,\beta} \frac{dp_{\alpha \rightarrow \beta}}{dt} f_{E_F}(E_\alpha)(1 - f_{E_F - eV}(E_\beta)) \\ I &= \frac{2e}{\hbar} \sum_{\alpha,\beta} |M_{\alpha,\beta}|^2 f_{E_F}(E_\alpha)(1 - f_{E_F - eV}(E_\beta)) \delta(E_\alpha - E_\beta) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

où $f_\mu(E) = 1/(1 + \exp(\frac{E-\mu}{k_B T}))$ est la fonction de Fermi-Dirac qui pondère chacun des états par leur taux d'occupation à la température T .

Dans la limite des faibles tensions et faibles températures, cette expression peut être simplifiée :

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\alpha,\beta} |M_{\alpha,\beta}|^2 \delta(E_\alpha - E_F) \delta(E_\beta - E_F) \quad (\text{A.13})$$

La difficulté est maintenant de calculer l'élément de matrice $M_{\alpha,\beta} = \langle \chi_\beta | \mathcal{H} - \mathcal{H}_{sam} | \varphi_\alpha \rangle$ où $\mathcal{H}$ est inconnu. Usant d'un sacré tour de passe-passe [1], il est possible de donner une formulation plus symétrique à cet élément de matrice :

$$M_{\alpha,\beta} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int [\chi_\beta^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_\alpha(\mathbf{r}) - \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \Delta \chi_\beta^*(\mathbf{r})] d^3r$$

En utilisant le théorème de Green-Ostrogradski⁴, on peut faire apparaître l'expression de la densité de courant de probabilité [2] $\mathbf{j}_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$ entre les états $|\varphi_\alpha\rangle$ et $|\chi_\beta\rangle$:

³Dans cette expression finale (et depuis le début des calculs) l'origine des énergies a été prise de façon commune des deux côtés de la barrière. Dans certains ouvrages et articles, il arrive que l'origine des énergies soit décalée de eV entre la pointe et la surface. Cette autre convention conduit à des expressions du courant tunnel légèrement différentes faisant par exemple apparaître $\delta(E_\alpha - E_\beta - eV)$ plutôt que $\delta(E_\alpha - E_\beta)$. Les deux points de vue se justifient et diffèrent donc d'une simple convention d'origine des énergies.

⁴ $\iiint_V \nabla \cdot \mathbf{A} d^3r = \iint_S \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S}$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla \cdot [\chi_\beta^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_\alpha(\mathbf{r}) - \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \nabla \chi_\beta^*(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{A.14})$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S [\chi_\beta^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_\alpha(\mathbf{r}) - \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \nabla \chi_\beta^*(\mathbf{r})] \cdot d\mathbf{S} \quad (\text{A.15})$$

$$= -i \int_S \mathbf{j}_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} \quad (\text{A.16})$$

où S est une surface située dans la barrière séparant les deux sous-systèmes.

Vingt ans avant l'invention du microscope à effet tunnel, J. Bardeen ne songeait qu'à une jonction invariante par translation en x et y en relation avec les expériences de mesures de *gap* supraconducteur. C'est en 1983 que Tersoff et Hamann ont appliqué ce formalisme à la géométrie particulière du microscope à effet tunnel [6]. Pour calculer l'élément de matrice $M_{\alpha,\beta}$, ils ont donné des formes explicites aux fonctions d'ondes de la pointe et de la surface adaptée à la géométrie d'une jonction tunnel STM. Plus précisément, ils ont modélisé la fonction d'onde de la pointe $\chi_\beta(\mathbf{r})$ par une fonction à symétrie sphérique⁵ :

$$\chi_\beta(\mathbf{r}) \propto \frac{e^{-\kappa_\beta |\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|}$$

et la fonction d'onde de la surface par un développement en ondes planes de la forme :

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}) \propto \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \exp \left[-(k^2 + |\mathbf{k}_{//} + \mathbf{G}|^2)^{1/2} z \right] \times \exp [i(\mathbf{k}_{//} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}]$$

L'utilisation de ces deux fonctions d'onde a permis de donner une forme explicite au courant tunnel à partir du formalisme de Bardeen :

$$I \propto eV \frac{e\hbar^3}{m^2} \rho_{tip}(0) \rho_s(eV)$$

où $\rho_{tip}(0)$ est la densité énergétique d'état de la pointe au niveau de Fermi et $\rho_s(E)$ est la densité énergétique d'état de la surface à l'énergie E définie par rapport au niveau de Fermi de la surface.

Cette formule illustre le fait que le STM est sensible, en première approximation, à la densité électronique de la surface à l'énergie du niveau de Fermi.

D'autres modèles plus avancés existent, notamment applicables pour des tensions plus élevées et des surfaces semiconductrices mais nous ne détaillerons pas ces modèles dans cette annexe introductive et nous invitons le lecteur à se reporter aux articles y faisant référence [7–15].

⁵Notons que cette expression correspond bien à l'amplitude d'une solution stationnaire de l'équation de Schrödinger (A.4), caractérisée par une énergie $E_\beta = \hbar^2 \kappa_\beta^2 / 2m$. Plus précisément, elle correspond au cas où $V_b(\mathbf{r}) \propto \delta(\mathbf{r})$.

Bibliographie

- [1] GOTTLIEB, A. D. et WESOLOSKI, L. *Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy : a technical guide to the traditional interpretation*. Nanotech. **17**, R57 (2006).
- [2] COHEN-TANNOUDJI, C., DIU, B. et LALOË, F. *Mécanique quantique I* (Hermann, 1973).
- [3] SIMMONS, J. G. *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating layer film*. J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).
- [4] BARDEEN, J. *Tunneling from a many-particle point of view*. Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [5] GIAEVER, I. *Energy gap in superconductors measured by electron tunneling*. Phys. Rev. Lett. **5**, 147 (1960).
- [6] TERSOFF, J. et HAMANN, D. R. *Theory and application for the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [7] GARCIA, N., OCAL, C. et FLORES, F. *Model theory for scanning tunneling microscopy : Application to Au(110)(1×2)*. Phys. Rev. Lett. **50**, 2002 (1983).
- [8] LANG, N. D. *Vacuum tunneling current from an adsorbed atom*. Phys. Rev. Lett. **55**, 230 (1985).
- [9] TEKMAN, E. et CIRACI, S. *Atomic theory of scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B **40**, 10286 (1989).
- [10] JULIAN CHEN, C. *Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett. **65**, 448 (1990).
- [11] JULIAN CHEN, C. *Tunneling matrix elements in three-dimensional space : The derivative rule and the sum rule*. Phys. Rev. B **42**, 8841 (1990).
- [12] CIRACI, S., BARATOFF, A. et BATRA, I. P. *Tip-sample interaction effects in scanning-tunneling and atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **41**, 2763 (1990).
- [13] SACKS, W. et NOGUERA, C. *Generalized expression for the tunneling current in scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B **43**, 11612 (1991).
- [14] KUBBY, J. A. et BOLAND, J. J. *Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces*. Surf. Sci. Rep. **26**, 61–204 (1996).
- [15] HOFER, W. A., FOSTER, A. S. et SHLUGER, A. L. *Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale*. Rev. Mod. Phys. **75**, 1287 (2003).

Annexe B

La physique des états de Mott-Hubbard

Table des matières

1	Expérience de pensée	143
2	Exemples de systèmes physiques	144
3	Modèle de Hubbard	146
	Bibliographie	147

LES RECONSTRUCTIONS SiC(0001) 3×3 ET 6H-SiC(0001) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ sont caractérisées par des états de surface dits de Mott-Hubbard. Cette particularité explique pourquoi la surface présente un caractère semiconducteur alors que la maille élémentaire en surface comporte un nombre impair d'électrons et devrait donner naissance à une bande à moitié remplie. Cette annexe décrit simplement la physique et l'origine des états de Mott-Hubbard dans un cristal.

1 Expérience de pensée

Imaginons un cristal métallique, disons un cristal de cuivre, dont on pourrait changer « par magie » le paramètre de maille a .

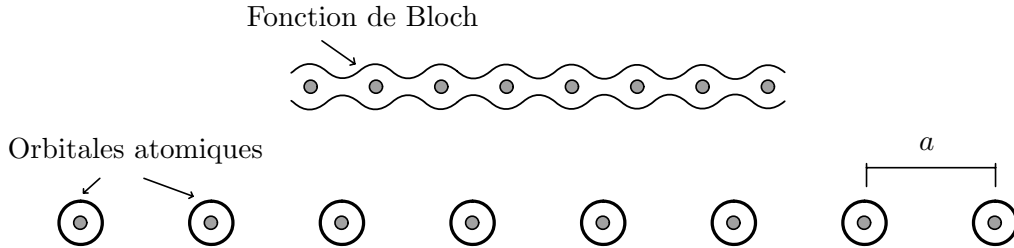


FIG. 1: Allure schématique de la densité électronique des états propres d'un cristal 1D pour deux paramètres de maille a différents correspondant à des cas extrêmes.

Pour une valeur de a normale, les états propres électroniques sont délocalisés dans le cristal, ce sont des états de Bloch. Le cuivre ayant des orbitales d partiellement remplies, le cristal aura donc un comportement métallique. Pour une valeur de a excessivement grande, les états propres vont tendre vers les orbitales atomiques des atomes de cuivre et pour a suffisamment grand, le cristal présentera un caractère isolant. Entre ces deux extrêmes, il se produit une transition de phase qu'on appelle transition de Mott ou de Mott-Hubbard. Cette transition se produit pour une valeur critique du paramètre de maille a_c et elle est du premier ordre (au sens d'Ehrenfest).

Il faut souligner dès à présent un point crucial qui mène trop souvent à des malentendus : l'apparition d'une phase isolante n'est pas due simplement à la *diminution du recouvrement* des orbitales voisines dans le cristal (qu'on appellera t). La diminution du recouvrement diminue simplement la *mobilité électronique*, elle n'exclut pas le mouvement ; et surtout elle n'explique pas l'apparition d'un *gap* dans la structure de bandes du cristal.

Entrons dans les détails. Pour simplifier les choses, considérons un cristal d'orbitales $1s$ à 1 électron en moyenne par site. Le cas 2 électrons par site donnerait naissance à une bande pleine, donc à un isolant quel que soit a , et le cas à 0 électrons est évidemment inintéressant.

Voyons pourquoi la phase à grand a est isolante. Pour pouvoir mettre en mouvement des électrons dans cette phase, il faut bouger un électron d'un site à un autre, ce qui se traduit inévitablement par un appariement d'électrons sur un même site. Or comme les orbitales de chaque site sont très localisées, cet appariement s'accompagne d'un coût en énergie important (qu'on appellera U) qui provient des répulsions électrostatiques. Donc à moins de fournir cette énergie U , le système est *gelé* dans la configuration à 1 électron par site. On a donc bien une phase isolante, et le *gap* de cet isolant est égal à cette énergie U . Mais si jamais cette énergie U est fournie aux électrons du cristal dans sa phase isolante (excitation optique, injection de porteurs par STM ou je ne sais pas quoi), les électrons peuvent se déplacer dans le cristal et la conductivité du cristal est dictée par le recouvrement t entre

les orbitales plus proches voisines.

Dans le cas de la phase métallique (valeur de a normale), les états propres à considérer sont les états de Bloch délocalisés dans le cristal. La présence de 2 électrons dans un même état $\mathbf{k}$ (délocalisé dans tout le cristal) ne coûte dans ce cas pas plus d'énergie que si les électrons étaient dans deux états $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ différents car les deux électrons dans l'état $\mathbf{k}$ ne sont pas confinés dans un volume restreint générant de fortes répulsions électrostatiques.

2 Exemples de systèmes physiques

Le paragraphe précédent raisonnait sur une « expérience de pensée » : il n'est évidemment pas possible de modifier à tel point le paramètre de maille d'un solide, même en faisant varier la pression ambiante. Très souvent, les systèmes physiques se trouvent dans *l'une ou l'autre* des phases isolante ou métallique et une quelconque transition de phase ne peut pas être mise en évidence. Voyons quelques exemples réels pour éclaircir les idées.

CuO et les oxydes métalliques

Dans un cristal d'oxyde de cuivre, les atomes de cuivre ont des orbitales d partiellement remplies et sont séparés par des atomes d'oxygène : on observe une alternance Cu-O-Cu-O-Cu... dans toutes les directions du cristal. L'éloignement des atomes métalliques dont il était question dans le paragraphe précédent est ici réalisé sournoisement par les atomes d'oxygène. Cet éloignement est suffisant pour obtenir des orbitales d très localisées et donner naissance à la phase isolante de Mott. C'est d'ailleurs pour cette raison que de très nombreux oxydes de métaux sont connus pour être isolants.

Les terres rares

Les terres rares (actinides et lanthanides) sont des atomes dont la couche incomplète est la couche f . Ce sont également de gros atomes qui donnent des cristaux à grands paramètres de maille. Au-delà du plutonium, les orbitales $5f$ sont très localisées autour des noyaux, bien plus que les orbitales $6d$ qui donnent le rayon atomique, et c'est ce qui explique la présence d'un isolant de Mott même si les atomes sont à touche-touche. Les phases isolantes de Mott dans les cristaux de terres rares font à l'heure actuelle l'objet d'actives recherches.

Les cristaux organiques

La grande taille des mailles dans les cristaux organiques peut générer l'apparition d'états de Mott-Hubbard.

L'oxyde de Vanadium V_2O_3

Des *transitions* de phase peuvent tout de même être observées en physique du solide. Le cas d'école est l'oxyde de vanadium (V_2O_3). C'est un cristal qui, dans des conditions

ambiantes, se situe dans une phase métallique déjà tout près de la transition vers la phase isolante. Malgré cela, une diminution de la pression jusqu'à une valeur nulle est encore insuffisante pour observer une phase métallique. Ce n'est donc pas de cette façon que l'on parvient à augmenter sensiblement le paramètre de maille du cristal. Il est possible de simuler l'équivalent d'une pression négative en incorporant des impuretés de chrome. Ce sont de gros atomes qui vont venir se substituer à des atomes du cristal et dilater le réseau. En jouant sur la concentration d'atomes de chrome, on peut mettre en évidence l'apparition d'une transition de phase métal-isolant.

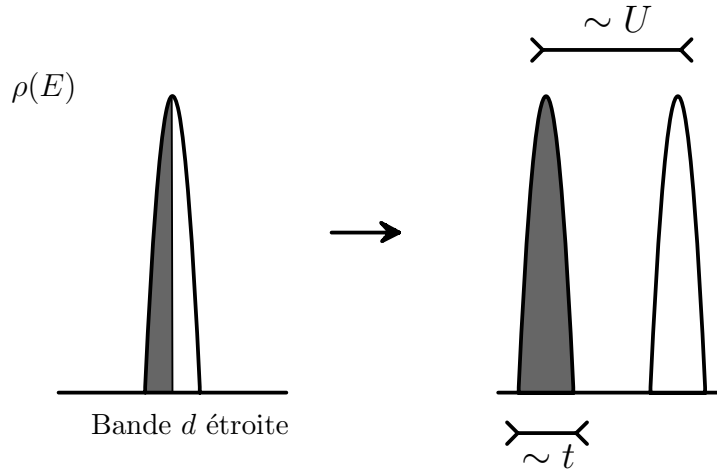


FIG. 2: Schéma de la séparation d'un bande étroite à moitié remplie en deux sous-bandes dans la densité d'état lors d'une transition de Mott. La largeur d'une bande est dictée par le recouvrement t entre orbitales voisines et la largeur du *gap* par l'énergie d'appariement électronique U .

Atomes froids

Les transitions de Mott ont également été observées dans un autre domaine que celui de la physique du solide, ou plus exactement, ailleurs que dans un solide. Il est possible de réaliser un potentiel périodique pour des atomes froids avec un piège magnéto-optique (lasers contra-propageants). En changeant la longueur d'onde du laser et son intensité, on peut facilement faire varier le paramètre de maille a ainsi que l'énergie d'appariement U . Les transitions de Mott-Hubbard ont été mises en évidence pour des bosons mais pas encore pour des fermions ; les très basses températures requises n'ont pas encore été atteintes.

Les surfaces de semiconducteurs

Cet exemple est beaucoup moins donné en général, mais c'est celui dont il est question au chapitre III. De par une relaxation de la position des atomes de surface, les surfaces de semiconducteurs sont souvent caractérisées par une maille cristallographique bien plus grande que la maille en volume. Il est par conséquent possible d'observer des orbitales

atomiques très éloignées les unes des autres, comme dans les reconstructions du carbure de silicium SiC(0001)/(111) 3×3 et SiC(0001)/(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (*cf.* chapitre II) conduisant à la présence d'états de Mott-Hubbard associés à un gaz d'électrons à deux dimensions.

3 Modèle de Hubbard

Tout ceci peut être formalisé par le modèle de Hubbard [1]. C'est le modèle le plus simple, le hamiltonien du système s'écrit en seconde quantification :

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

Le premier terme caractérise le recouvrement des fonctions d'onde entre deux sites voisins i et j , ou encore la probabilité de saut par effet tunnel d'un site à l'autre. t est souvent appelé l'intégrale de transfert. Elle est définie de la façon suivante :

$$t = \iiint w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d^3r \quad (\text{B.1})$$

où i et j sont deux sites plus proches voisins et $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ l'orbitale atomique¹ du site i .

Le deuxième terme est un terme à deux électrons. Il incrémente l'énergie d'une quantité $+U$ à chaque fois que deux électrons (de spins opposés) sont sur le même site i . Il s'exprime de façon générale comme suit :

$$U \propto \left(\int |w(x)|^4 dx \right)^3$$

où l'exposant 3 provient des trois directions de l'espace.

Les modèles qui ne prennent pas en compte le deuxième terme ne peuvent pas mettre en évidence le phénomène de transition de Mott.

Pour estimer la tendance d'un cristal à présenter l'une ou l'autre des deux phases, il faut comparer les valeurs de t et U . Pour $U \ll t$, on observera une phase métallique, tandis que pour $U \gg t$ on observera un état isolant de Mott. La transition de Mott a lieu pour une valeur critique $(\frac{U}{zt})_c \sim 1$ où z est le nombre de plus proches voisins d'un site donné.

¹En toute rigueur, $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ est la *fonction de Wannier* [2] du site i . Les fonctions de Wannier de tous les sites sont égales à une phase près.

Bibliographie

- [1] HUBBARD, J. *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*. Proc. Roy. Soc. (London) **276**, 238 (1963).
- [2] ASHCROFT, N. W. et MERMIN, N. D. *Physique des solides* (Editions de physique, 2002).

Annexe C

Méthode des tenseurs de Green en électromagnétisme

Table des matières

1	Notion de fonction de Green	151
1.1	Approche mathématique	151
1.2	Exemple d'application en électrostatique	152
2	Formalisme des tenseurs de Green	153
2.1	Résolution formelle des équations de Maxwell et propagateur du champ	153
2.2	Équation de Lippmann-Schwinger	157
2.3	Équation de Dyson	160
2.4	Complément : propagateur du champ à proximité d'une interface plane	162
	Bibliographie	165

1 Notion de fonction de Green

1.1 Approche mathématique

Le formalisme des fonctions de Green désigne une méthode de résolution des équations différentielles linéaires. L'intérêt des fonctions de Green réside principalement en ceci : pour résoudre une équation différentielle inhomogène, il faut d'une part déterminer la solution générale de l'équation homogène qui lui est associée, d'autre part trouver une solution particulière de l'équation complète, puis faire la somme des deux et enfin caler les constantes d'intégration avec les données supplémentaires indispensables. La fonction de Green est un moyen systématique de trouver précisément cette solution particulière.

Soit une équation différentielle linéaire inhomogène d'ordre N :

$$\sum_{n=1}^N a_n(x) f^{(n)}(x) = h(x) \quad (\text{C.1})$$

f et h sont des fonctions analytiques. La fonction h est donnée, on l'appelle souvent *source*. L'équation (C.1) peut s'écrire formellement comme suit :

$$\mathcal{O}_x f(x) = h(x) \quad (\text{C.2})$$

$$\text{où } \mathcal{O}_x \equiv \sum_{n=1}^N a_n(x) \frac{d^n}{dx} \text{ opérateur différentiel linéaire} \quad (\text{C.3})$$

Par définition, les fonctions de Green associées à cette équation différentielle sont les fonctions $G(x, x_0)$ satisfaisant l'équation (C.4) où la source est remplacée par une distribution de Dirac centrée en x_0 . On parle parfois d'excitation percutationnelle :

$$\mathcal{O}_x G(x, x_0) = \delta(x - x_0) \quad (\text{C.4})$$

Une solution particulière f_p de l'équation (C.4) s'écrit alors :

$$f_p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, x_0) h(x_0) dx_0 \quad (\text{C.5})$$

En effet,

$$\mathcal{O}_x f_p(x) = \mathcal{O}_x \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, x_0) h(x_0) dx_0 \quad (\text{C.6})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{O}_x G(x, x_0) h(x_0) dx_0 \quad (\text{C.7})$$

$$(\text{C.4}) \Rightarrow \mathcal{O}_x f_p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) h(x_0) dx_0 \quad (\text{C.8})$$

$$= h(x) \quad (\text{C.9})$$

Ce qui montre bien que f_p est une solution (particulière) de l'équation (C.1) dont la solution générale s'écrit :

$$f(x) = f_g(x) + \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, x_0) h(x_0) dx_0 \quad (\text{C.10})$$

où f_g est la solution générale de l'équation homogène (pour $h = 0$).

On a donc remplacé un problème qui consistait à calculer la solution d'une équation différentielle inhomogène, par un problème en deux étapes : le calcul d'une fonction de Green et l'intégration d'une fonction (plus facile numériquement).

1.2 Exemple d'application en électrostatique

Considérons le cas général d'un objet de forme quelconque caractérisé par une densité de charge $\rho(\mathbf{r})$. Le problème consiste à calculer le champ électrique en un point $\mathbf{r}$ en dehors de l'objet. L'équation différentielle locale associée à ce problème est l'équation de Poisson :

$$\Delta V(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0}$$

Une façon pratique de résoudre ce problème est d'utiliser le formalisme des fonctions de Green. La fonction de Green associée à ce problème est donc une fonction $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ solution de l'équation :

$$\Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

On peut montrer qu'elle peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

D'après (C.5), la solution du problème s'écrit donc :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_{\mathcal{P}} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

Cette expression de $V(\mathbf{r})$ est bien connue. Nous montrons donc ici qu'on peut parfois utiliser des fonctions de Green sans le savoir.

2 Formalisme des tenseurs de Green

La méthode que nous allons présenter dans cette partie est également décrite dans le chapitre 4 du livre *Le champ proche optique* [1], écrit par G. Colas des Francs et C. Girard et repris par les deux mêmes auteurs dans les références [2] et [3].

2.1 Résolution formelle des équations de Maxwell à l'aide du propagateur du champ électrique

Le domaine qui nous intéresse dans le cadre de ces travaux est celui de l'électromagnétisme. Dans l'exemple électrostatique précédent, les choses étaient simples puisque la source, en l'occurrence la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$, était un scalaire. En électromagnétisme, les zones sources sont caractérisées par un champ vectoriel, celui la densité de polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$. Nous allons définir des quantités analogues aux fonctions de Green scalaires présentées jusqu'à maintenant, dans le domaine de l'électromagnétisme. Le système général auquel nous nous intéressons est celui schématisé à la figure 1 : un objet noté $\mathcal{P}$ de forme quelconque, de taille finie et caractérisé par une densité de charge $\rho(\mathbf{r}, t)$ et de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$. L'objectif est de déterminer le champ électromagnétique $\{\mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)\}$ créé par l'objet en un point quelconque de l'espace $\mathbf{r}$.

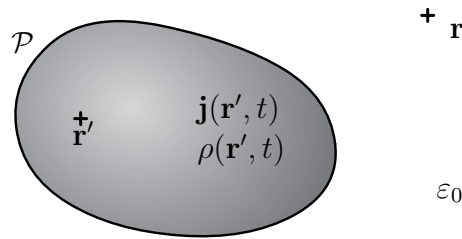


FIG. 1: Système général étudié : un objet $\mathcal{P}$ dans le vide, de taille finie, de forme quelconque et caractérisé par une densité de charge $\rho(\mathbf{r}', t)$ et de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}', t)$. La notation $\mathbf{r}'$ fait référence à un point de l'objet tandis que $\mathbf{r}$ fait référence à un point quelconque de l'espace.

Les équations de Maxwell locales s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\
 \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= 0 \\
 \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{\varepsilon_0} \\
 \nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \mu_0 \left(\varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \right)
 \end{aligned} \tag{C.11}$$

Dans toute la suite, les champs seront supposés monochromatiques de pulsation ω . Dans

l'espace de Fourier temporel¹, le système (C.11) se réécrit :

$$\nabla \wedge \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = i\omega \mathbf{B}^\omega(\mathbf{r}) \quad (\text{C.12})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}^\omega(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{C.13})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho^\omega(\mathbf{r})}{\varepsilon_0} \quad (\text{C.14})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B}^\omega(\mathbf{r}) = -\frac{i\omega}{c^2} \mathbf{B}^\omega(\mathbf{r}) + \mu_0 \mathbf{j}^\omega(\mathbf{r}) \quad (\text{C.15})$$

Les équations (C.12) et (C.15) permettent d'écrire :

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})) = i\omega (-i\omega\mu_0\varepsilon_0 \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) + \mu_0 \mathbf{j}^\omega(\mathbf{r}))$$

En utilisant l'identité $\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}$ et les deux équations de Maxwell restantes (C.13) et (C.14), on obtient une équation différentielle sur $\mathbf{E}^\omega$ de type Helmholtz avec un terme source faisant intervenir les densités de charge et de courant :

$$\Delta \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) + k_0^2 \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \mathbf{j}^\omega - \frac{1}{\varepsilon_0} \nabla \rho^\omega(\mathbf{r}) \quad (\text{C.16})$$

où $k_0 \equiv \omega/c$.

Dans un développement multipolaire du premier ordre, $\rho^\omega(\mathbf{r})$ et $\mathbf{j}^\omega(\mathbf{r})$ s'expriment simplement en fonction du vecteur densité de polarisation électrique $\mathbf{P}^\omega(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \rho^\omega(\mathbf{r}) &= \nabla \cdot \mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}) \\ \mathbf{j}^\omega(\mathbf{r}) &= -i\omega \mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Ceci permet d'exprimer le terme source à l'aide d'un unique vecteur, le vecteur polarisation $\mathbf{P}^\omega(\mathbf{r})$. L'équation C.16 s'écrit donc finalement :

$$\Delta \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) + k_0^2 \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} (\nabla \nabla \cdot + k_0^2) \mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}) \quad (\text{C.17})$$

$$\mathcal{O}_\mathbf{r} \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = -\mathcal{Q}_\mathbf{r} \cdot \mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}) \quad (\text{C.18})$$

où $\mathcal{O}_\mathbf{r}$ et $\mathcal{Q}_\mathbf{r}$ sont deux opérateurs différentiels linéaires, respectivement scalaire et tensoriel, définis par :

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_\mathbf{r} &\equiv \Delta + k_0^2 \\ \mathcal{Q}_\mathbf{r} &\equiv \frac{1}{\varepsilon_0} (\nabla \nabla + k_0^2 \mathbb{I}) \end{aligned}$$

¹Pour définir les transformées de Fourier, nous utilisons la notation et la convention suivante :

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F^\omega \exp(-i\omega t) d\omega \quad \text{et} \quad F^\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) \exp(i\omega t) dt$$

Ces deux opérateurs permettent de construire un tenseur $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de rang 2 (matrice 3×3) tel que :

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_{\mathbf{r}} \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -\mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \text{soit formellement} \quad \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

Nous pouvons écrire une solution particulière $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ de l'équation différentielle (C.17) en fonction du tenseur $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) &= -\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}) \\ &= -\int_{\mathcal{P}} \mathcal{O}_{\mathbf{r}'}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}'} \cdot \mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \int_{\mathcal{P}} \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{C.21})$$

La solution générale s'écrit finalement :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) + \int_{\mathcal{P}} \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{C.22})$$

Interprétation de $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

L'équation (C.19) ne définit pas le tenseur $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de façon univoque, pour cela des conditions aux limites doivent être imposées comme pour toute équation différentielle. Or l'équation (C.19) reste valide pour n'importe quel choix de $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ puisqu'aucune restriction sur le choix de $\mathbb{S}_0^\omega$ n'a été avancée. Mathématiquement, pour un problème donné, un changement dans le choix de $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ s'accompagnera d'un réajustement de $\mathbf{E}_0^\omega$ afin de respecter les conditions aux limites associées au problème et de conserver la même solution physique $\mathbf{E}^\omega$. Or parmi l'ensemble des $\mathbb{S}_0^\omega$ solutions de (C.19), il en existe *une* qui bénéficie d'un réel sens physique et qui donne par la même occasion un sens physique clair à $\mathbf{E}_0^\omega$. Cette solution correspond au cas où l'on impose $\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = 0$. $\mathbb{S}_0^\omega$ est alors appelé le *propagateur du champ dans le vide*, et $\mathbf{E}_0^\omega$ sera alors uniquement le champ provenant d'une source extérieure (autre que $\mathcal{P}$).

Comme on peut le deviner en comparant cette expression (C.22) avec celle de la section précédente (C.4), $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ joue le rôle d'une fonction de Green mais comme ce n'est pas une fonction scalaire, on l'appelle *tenseur* de Green. Notons que diverses appellations sont données aux tenseurs de Green de l'électromagnétisme : *susceptibilité du champ*, *tenseur dyadique* ou *propagateur*. Dans cet ouvrage, nous retiendrons l'appellation *propagateur* qui nous paraît plus intuitive.

Pour donner une signification physique à $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, intéressons-nous au cas d'un simple dipôle oscillant. La densité de polarisation correspondant à un simple dipôle $\mathbf{p}^\omega$ localisé en $\mathbf{r}_0$ peut s'écrire formellement $\mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}') = \mathbf{p}^\omega \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0)$. En remplaçant cette expression dans (C.22) et en supposant qu'il n'y a pas d'autres sources que ce dipôle (ce qui se traduit par $\mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) = 0$) on obtient :

$$\begin{aligned}\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) &= \int_{\mathcal{P}} \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{p}^\omega \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}' \\ &= \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^\omega\end{aligned}$$

On constate ainsi que pour passer du vecteur $\mathbf{p}^\omega$ en $\mathbf{r}_0$ au champ électrique $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ qu'il produit en $\mathbf{r}$, il suffit d'appliquer $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ à $\mathbf{p}^\omega$, ce qui revient à multiplier une matrice 3×3 par un vecteur. C'est pour cette raison que $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est souvent appelé *propagateur du champ électrique* dans le vide, ou plus succinctement *propagateur du vide* (FIG.2). Les deux vecteurs $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ sont parfois appelés *point source* et *point cible*.

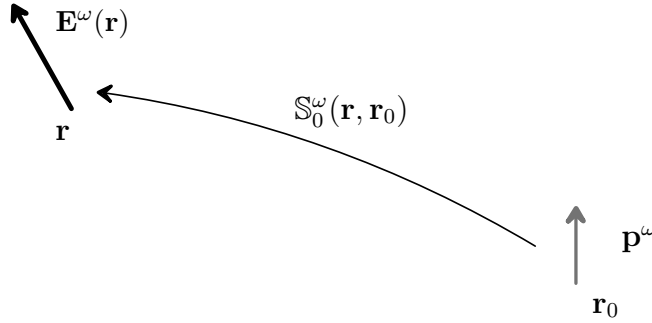


FIG. 2: $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ apparaît comme le propagateur du champ électrique dans la vide.

On comprend maintenant pourquoi les fonctions de Green en électromagnétisme ne peuvent en aucun cas être des fonctions scalaires : le champ électrique $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ n'a en effet aucune raison d'être colinéaire au dipôle $\mathbf{p}^\omega$ qui le crée.

Forme explicite de $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

On peut donner une forme explicite au propagateur du vide $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

Pour commencer, définissons une fonction de Green G_0^ω scalaire associée à l'équation (C.16) :

$$\Delta G_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + k_0^2 G_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{C.23})$$

$$G_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\mathcal{O}^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{C.24})$$

Cette fonction est la fonction de Green associée à l'équation de Helmholtz, elle s'exprime de la façon suivante :

$$G_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Or $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ peut s'exprimer simplement en fonction de la fonction $G_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ en utilisant les relations (C.19) et (C.24) et en remarquant que les opérateurs $\mathcal{O}_{\mathbf{r}}$ et $\mathcal{Q}_{\mathbf{r}}$ commutent :

$$\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{C.27})$$

$$= \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} G_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{C.25})$$

$$\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi} (k_0^2 \mathbb{I} + \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}}) \frac{e^{ik_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{C.26})$$

qui en posant $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ peut se mettre sous la forme :

$$\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (-k_0^2 \mathbb{T}_1(\mathbf{R}) - ik_0 \mathbb{T}_2(\mathbf{R}) + \mathbb{T}_3(\mathbf{R})) \frac{e^{ik_0|\mathbf{R}|}}{4\pi\varepsilon_0} \quad (\text{C.27})$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} \mathbb{T}_1(\mathbf{R}) &= \frac{\mathbf{R}\mathbf{R} - R^2\mathbb{I}}{R^3} \\ \mathbb{T}_2(\mathbf{R}) &= \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - R^2\mathbb{I}}{R^4} \\ \mathbb{T}_3(\mathbf{R}) &= \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - R^2\mathbb{I}}{R^5} \end{cases}$$

Ces trois tenseurs décrivent les effets du champ proche ($\mathbb{T}_2(\mathbf{R})$, $\mathbb{T}_3(\mathbf{R})$) et du champ lointain ($\mathbb{T}_1(\mathbf{R})$).

2.2 Équation de Lippmann-Schwinger

Intéressons-nous maintenant au cas plus spécifique mais très courant où le champ illuminant extérieur $\mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r})$ donne lui-même et lui seul naissance à la polarisation de l'objet $\mathcal{P}$. En supposant le milieu linéaire et isotrope de permittivité relative $\varepsilon(\mathbf{r}', \omega)$, le champ électrique $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}')$ et la polarisation $\mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}')$ sont proportionnels en tout point $\mathbf{r}'$ de l'objet et reliés par la susceptibilité électrique du milieu $\chi(\mathbf{r}', \omega)$:

$$\mathbf{P}^\omega(\mathbf{r}') = \chi(\mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}') \quad (\text{C.28})$$

$$\chi(\mathbf{r}', \omega) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}', \omega) - 1}{\varepsilon_0} \quad (\text{C.29})$$

En substituant (C.28) dans (C.22), on obtient l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) + \int_{\mathcal{P}} \chi(\mathbf{r}', \omega) \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{C.30})$$

$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$: seule inconnue de l'équation. Sa présence dans et hors de l'intégrale rend l'équation autocohérente.

$\mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r})$: champ illuminant (celui d'un laser, celui d'un dipôle modélisant une molécule à proximité de l'objet, celui engendré par le courant tunnel d'un STM, ...).

$\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$: tenseurs de Green du vide. Matrice 3×3 calculée précédemment.

$\chi(\mathbf{r}', \omega)$: susceptibilité électrique, connue d'après les tables et souvent supposée homogène.

$\int_{\mathcal{P}}$: pour les simulations numériques, cette intégrale est discrétisée.

Résolution de l'équation de Lippmann-Schwinger

La présence de $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ à la fois dans l'intégrale et hors de l'intégrale rend le problème difficile à résoudre. On parle d'une équation autocohérente. Il existe différentes méthodes pour résoudre l'équation de Lippmann-Schwinger (C.30). Celle que nous allons présenter ici est une résolution exacte basée sur une discrétisation en volume de l'objet $\mathcal{P}$ et qui se décompose en deux étapes. La première est le calcul du champ autocohérent dans l'objet qui permettra dans une deuxième étape de calculer le champ dans l'espace environnant.

Commençons par discrétiser l'intégrale de l'équation de Lippmann-Schwinger (C.30) en N cellules i centrées en $\mathbf{r}_i$ (FIG.3) :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N \alpha_i(\omega) \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i) \quad (\text{C.31})$$

où $\alpha_i(\omega)$ est la polarisabilité de la cellule i . Pour des cellules de forme sphérique (ce qui a été le cas dans toutes nos modélisations) et de diamètre a , on a :

$$\alpha_i(\omega) = \epsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2}$$

Voilà comment s'interprète l'équation (C.31) : le champ total $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ a pour origine non seulement le champ illuminant extérieur $\mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r})$ mais aussi le champ rayonné par toutes les cellules de l'objet qui, excitées sous l'effet de $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i)$, se comportent comme des dipôles oscillants d'amplitude $\mathbf{p}^\omega = \alpha_i(\omega) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i)$.

- Première étape : calcul de $\{\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i), i \in \llbracket 1, N \rrbracket\}$

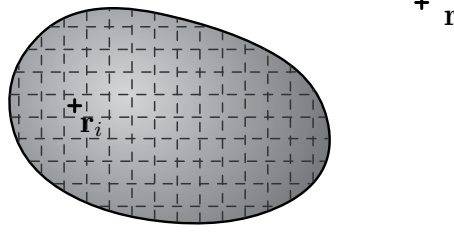


FIG. 3: L'objet $\mathcal{P}$ est discrétisé en N cellules i de volume v_i centrées en $\mathbf{r}_i$.

La première étape consiste à calculer le champ autocohérent dans chaque cellule de l'objet qui s'écrit d'après (C.31) ² :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^N \alpha_j(\omega) \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_j) \quad , \quad i \in \llbracket 1, N \rrbracket$$

qui peut se réécrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}_i) &= \sum_{j=1}^N \mathbb{M}_{i,j}(\omega) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_j) \quad , \quad i \in \llbracket 1, N \rrbracket \\ \text{avec} \quad \mathbb{M}_{i,j}(\omega) &\equiv \delta_{i,j} \mathbb{I} - \alpha_j(\omega) \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad , \quad (i, j) \in \llbracket 1, N \rrbracket^2 \end{aligned}$$

On obtient N équations vectorielles à N inconnues, les N inconnues étant les vecteurs $\mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}_i)$. Les $\mathbb{M}_{i,j}(\omega)$ sont les sous-matrices 3×3 d'une matrice $\mathbb{M}(\omega) \equiv (\mathbb{M}_{i,j}(\omega))_{i,j \in \llbracket 1, N \rrbracket^2}$ de dimension $3N \times 3N$. Tout devrait donc se passer pour le mieux... à condition de pouvoir inverser une matrice de dimension $3N$. Plus N sera grand, plus la discrétisation sera fine et plus le modèle sera réaliste, mais plus les temps de calculs seront longs, la difficulté est là. Une fois que la matrice $\mathbb{M}^{-1}(\omega)$ a été calculée, le champ $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i)$ dans chaque cellule s'exprime alors simplement :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^N (\mathbb{M}^{-1}(\omega))_{i,j} \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}_j)$$

• Deuxième étape : calcul de $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$

²Remarquons que le propagateur du vide $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ diverge lorsque $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$. Il ne faut pas pour autant retirer de la somme le terme $i = j$. Cette divergence n'est pas physique et peut être levée. En fait, l'origine de cette divergence est identifiable en remarquant qu'il n'est pas licite, en toute rigueur, de commuter les opérateurs $\mathcal{O}^{-1}$ et $\int$ dans l'équation (C.20) lorsque l'intégrand devient singulier. Dans ce cas précis, il est prouvé que cette commutation entraîne l'apparition d'un terme source qui dépend de la forme de la cellule de discrétisation. Pour un maillage tridimensionnel à partir de cellules sphériques ou cubiques de volume v_i , on trouve une valeur finie :

$$\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = \frac{1}{3v_i\epsilon(\omega)}$$

L'étape la plus difficile a été réalisée, il suffit maintenant de propager le champ en n'importe quel point $\mathbf{r}$ de l'espace grâce à la relation (C.31) :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N \alpha_i(\omega) \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}_i) \quad (\text{C.31})$$

2.3 Équation de Dyson

Afin de faciliter et d'optimiser la résolution du système linéaire précédent, il existe une autre méthode qui repose sur le concept de *propagateur du champ généralisé*. Cette méthode va nous permettre de réécrire l'équation de Lippmann-Schwinger sous une forme résolue (c'est à dire où l'autocohérence aura disparu et où $\mathbf{E}^\omega$ n'apparaîtra plus sous l'intégrale). Le point central de cette méthode est l'équation de Dyson qui relie le propagateur du champ en présence de l'objet $\mathbb{S}^\omega$ à celui du vide $\mathbb{S}_0^\omega$.

Pour dériver l'équation de Dyson, réécrivons l'équation de Lippmann-Schwinger (C.30) avec les opérateurs $\mathcal{O}_{\mathbf{r}}$ et $\mathcal{Q}_{\mathbf{r}}$ afin d'exprimer formellement le champ $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ en fonction du champ $\mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) - \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \cdot \chi(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) \quad (\text{C.32})$$

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = [\mathbb{I} + \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}, \omega)]^{-1} \cdot \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) \quad (\text{C.33})$$

L'astuce consiste maintenant à réintroduire dans l'équation (C.32) l'expression de $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ (C.33) :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) - \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}, \omega) [\mathbb{I} + \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}, \omega)]^{-1} \cdot \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) \quad (\text{C.34})$$

qu'on peut écrire sous forme intégrale en définissant formellement un nouveau tenseur de Green $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$:

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) + \int_{\mathcal{P}} \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (\text{C.35})$$

$$\text{avec } \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} [\mathbb{I} + \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}, \omega)]^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{C.36})$$

L'équation (C.35) ressemble de très près à l'équation de Lippmann-Schwinger avec toutefois une différence notable : le champ $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r})$ n'apparaît plus sous l'intégrale, autrement dit l'auto-cohérence a été levée. On parle d'une forme *résolue* de l'équation de Lippmann-Schwinger. La difficulté est par contre reportée sur le calcul de ce nouveau propagateur $\mathbb{S}^\omega$.

L'équation (C.36) peut être réécrite de façon à faire apparaître le propagateur du vide $\mathbb{S}_0^\omega$ que nous connaissons :

$$\begin{aligned}
 [\mathbb{I} + \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}, \omega)] \cdot \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\
 [\mathbb{I} + \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}, \omega)] \cdot \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\
 \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\
 \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \int_{\mathcal{P}} \underbrace{\mathcal{O}_{\mathbf{r}''}^{-1} \mathcal{Q}_{\mathbf{r}''} \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')}_{\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')} \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}''
 \end{aligned}$$

On obtient finalement l'équation de Dyson pour les tenseurs de Green :

$$\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int_{\mathcal{P}} \chi(\mathbf{r}'', \omega) \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \cdot \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (\text{C.37})$$

$\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$: propagateur du champ en présence de l'objet, matrice 3×3 . C'est l'inconnue de l'équation.
 $\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$: propagateur du champ dans le vide, calculé précédemment (C.27).
 $\chi(\mathbf{r}, \omega)$: susceptibilité électrique de l'objet.

Cette équation permet de calculer numériquement le propagateur du champ généralisé $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. L'équation de Dyson est l'élément central des algorithmes que nous avons utilisés pour effectuer les différentes simulations numériques. Cette équation est également auto-cohérente et sa résolution pose le problème de l'inversion d'une matrice $3N \times 3N$. Mais cette inversion peut se ramener à N inversions de matrices 3×3 en ajoutant pas à pas les différentes cellules de l'objet et en calculant à chaque fois les propagateurs $\mathbb{S}_1^\omega, \mathbb{S}_2^\omega, \mathbb{S}_3^\omega \dots$ et $\mathbb{S}_N^\omega = \mathbb{S}^\omega$ associés. Nous ne détaillerons pas plus ici cet algorithme. Une fois que le propagateur $\mathbb{S}^\omega$ a été calculé, il suffit d'utiliser l'équation résolue (C.35) pour propager le champ en tout point $\mathbf{r}$ de l'espace.

Interprétation de $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

Par analogie avec le cas du vide, on peut donner une signification physique simple au propagateur généralisé $\mathbb{S}^\omega$ défini par l'équation de Dyson (C.37). Pour cela, regardons l'action de $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ sur un dipôle $\mathbf{p}^\omega$ situé en $\mathbf{r}_0$:

$$\underbrace{\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^\omega}_{?} = \underbrace{\mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^\omega}_{\mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r})} + \int_{\mathcal{P}} \chi(\mathbf{r}', \omega) \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \underbrace{\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^\omega}_{?} d\mathbf{r}'$$

En réécrivant l'équation de Lippmann Schwinger (C.30) :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^\omega(\mathbf{r}) + \int_{\mathcal{P}} \chi(\mathbf{r}', \omega) \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

on peut identifier ce terme que nous cherchons $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^\omega$ au champ électrique en $\mathbf{r}$:

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^\omega$$

Ainsi, $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ apparaît comme le propagateur du champ *en présence de l'objet* (FIG.4).

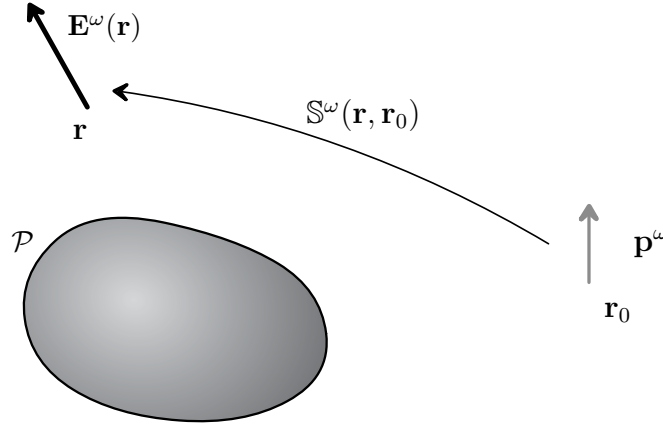


FIG. 4: $\mathbb{S}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ apparaît comme le propagateur du champ électrique en présence de l'environnement (ici l'objet $\mathcal{P}$). Il est aussi appelé propagateur généralisé.

2.4 Complément : propagateur du champ à proximité d'une interface plane

Dans les équations de Lippmann-Schwinger et de Dyson, nous avons précisé que $\mathbb{S}_0^\omega$ était le propagateur du champ dans le vide. De façon plus générale, c'est le propagateur du champ *en l'absence de l'objet*. Par exemple, quand la structure métallique à discrétiser est située à proximité d'une interface plane avec un autre milieu, $\mathbb{S}_0^\omega$ devra être remplacé par le propagateur du champ $\mathbb{S}_h^\omega$ à proximité d'une interface plane avec un milieu de permittivité $\varepsilon_s(\omega)$. C'est de cette façon que l'influence de l'autre milieu sera prise en compte et c'est la façon dont nous modélisons la présence de l'échantillon dans le modèle décrit au chapitre V. Calculons son expression.

Par définition, si un dipôle $\mathbf{p}^\omega$ est placé en $\mathbf{r}_0$ à proximité d'une interface, le champ électrique rayonné en $\mathbf{r}$ sera :

$$\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) = \mathbb{S}_h^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}^\omega$$

Le théorème de superposition permet de séparer la contribution directe de celle de la surface (FIG.5) :

$$\mathbb{S}_h^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) + \mathbb{S}_s^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$$

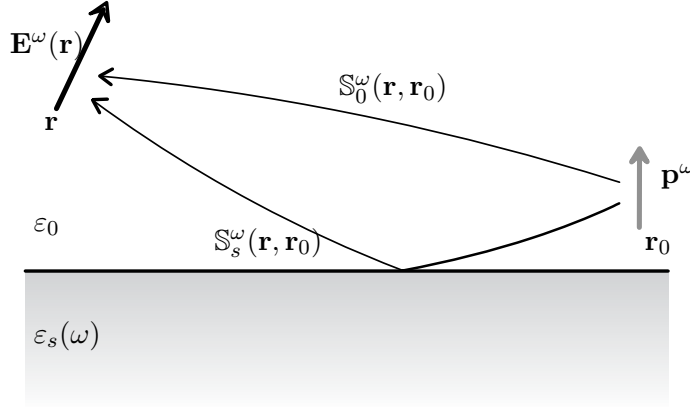


FIG. 5: Schéma représentant la contribution directe et la contribution de la surface au champ électrique créé en $\mathbf{r}$ par un dipôle situé en $\mathbf{r}_0$.

Il nous faut donc calculer le tenseur $\mathbb{S}_s^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$. Ce tenseur est analytique mais n'a pas de forme simple. Cela provient des effets de retard lors de l'interaction avec la surface qui font apparaître des intégrales compliquées dans chacune des composantes du tenseur. Toutefois, il est possible d'obtenir une expression simple de $\mathbb{S}_s^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ lorsque l'on s'intéresse à des zones proches de la surface, ce qui est précisément notre cas. Nous noterons³ ce tenseur $\mathbb{S}_{s,nf}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Plus précisément, lorsque la distance dipôle/interface est faible devant $\lambda_0 = c/\omega$, les termes de retard deviennent négligeables et l'approximation électrostatique devient justifiée.

La théorie du dipôle image donne dans ce cas précis un moyen simple de déterminer le tenseur de Green $\mathbb{S}_{s,nf}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. En notant $\mathbf{r} = (x_0, y_0, z_0)$, on peut montrer que la contribution de la surface est équivalente à celle d'un dipôle situé en $(x_0, y_0, -z_0)$ et d'amplitude :

$$\mathbf{p}_{im}^\omega = \frac{\epsilon_s(\omega) - 1}{\epsilon_s(\omega) + 1} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \mathbf{p}^\omega$$

Le tenseur $\mathbb{S}_{s,nf}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ a donc une forme simple :

$$\mathbb{S}_{s,nf}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\epsilon_s(\omega) - 1}{\epsilon_s(\omega) + 1} \frac{\mathbb{T}_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{C.38})$$

où $\mathbb{T}_3/4\pi\epsilon_0$ a été substitué à $\mathbb{S}_0^\omega$ puisque l'on se place dans la zone de champ proche (cf. (C.27)).

Et finalement :

$$\mathbb{S}_h^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbb{S}_0^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbb{S}_{s,nf}^\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

³*nf* pour *Near Field*

Bibliographie

- [1] Courjon, D. et Claudine, B. (eds.) *Le champ proche optique* (Springer Verlag France, 2001).
- [2] COLAS DES FRANCS, G. *Optique sub-longueur d'onde et fluorescence moléculaire perturbée*. Thèse de Doctorat, Université Toulouse III (2002).
- [3] GIRARD, C. *Near field in nanostructures*. Rep. Prog. Phys. **68**, 1883 (2005).

