



HAL
open science

Propriétés électroniques locales de nanostructures métalliques: Etats de surface et effets de confinement

Stéphane Pons

► **To cite this version:**

Stéphane Pons. Propriétés électroniques locales de nanostructures métalliques: Etats de surface et effets de confinement. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT: . tel-00002514

HAL Id: tel-00002514

<https://theses.hal.science/tel-00002514>

Submitted on 6 Mar 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Présentée et soutenue publiquement le 30 septembre 2002 par

STEPHANE PONS

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1

Discipline : Physique

**Propriétés électroniques locales de
nanostructures métalliques :
Etats de surface et effets de confinement**

Sous la direction de Pierre Mallet et Jean-Yves Veillen

Thèse préparée au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides

COMPOSITION DU JURY :

M. Xavier BOUJU	
M. Gérard CHOUTEAU	Président
M. Maurizio De CRESCENZI	
M. Sébastien GAUTHIER	Rapporteur
M. Pierre MALLET	
M. Philippe SAUTET	Rapporteur
M. Jean-Yves VEUILLEN	

Je remercie Jean-Louis Tholence pour m'avoir accueilli dans son laboratoire où il fait bon travailler.

Je tiens à remercier les membres du jury de ma thèse qui ont accepté de lire le présent ouvrage et de s'être déplacés pour venir assister à ma soutenance (parfois au mépris des grèves des transports aériens). Je suis particulièrement reconnaissant à Xavier Bouju qui dès le début de ma thèse, lorsque nous nous sommes croisés, m'avait avoué son intérêt pour les techniques mais aussi les expériences décrites dans le travail ci-après.

Cette thèse n'aurait pu être une réussite à la fois professionnelle mais aussi sur le plan personnel sans l'encadrement attentif de Jean-Yves Veuillen et Pierre Mallet et c'est un sentiment de sincère amitié que j'éprouve à leur égard. Ils ont su rendre les moments agréables même lorsque les résultats scientifiques n'étaient pas au rendez-vous. Le dernier petit gâteau sec rompu en deux au milieu de la nuit et partagé avec Jean-Yves lorsque la manip' marche, mais que la faim tenaille le ventre, restera pour moi un très bon souvenir. La joie et la bonne humeur dont Pierre fait preuve en conférence justifient à elles seules toutes les missions avec lui. Et bien sûr, je pense à tous les moments passés en dehors du labo, avec la famille Mallet-Zanier : Sylvie, Clara et ... dans les dernières semaines.

Laurence Magaud a finalement porté son regard sur nos résultats et s'est mise ardemment à la tâche avec un tout nouveau code de calcul, je l'en remercie. Je lui souhaite d'obtenir ce poste de chercheur qu'elle mérite pleinement.

Le dispositif expérimental sur lequel tous les résultats ont été obtenus fut construit par Pierre et Jean-Yves mais aussi grâce aux doigts agiles et précis de Philippe Chevalier. Philippe a toujours été présent en cas de coup dur et de casse, je le remercie également pour sa gentillesse et son amitié.

Je remercie aussi tous les éléments du labo qui, sur le plan technique ont joué un rôle, de près ou de loin dans le bon déroulement de cette thèse :

Mille mercis aux secrétaires qui ont toujours été disponibles pour s'occuper de mon cas, Martine (pour son optimisme), Lulu (pour la clef du labo photo, entre autre), et Karen. Elles ont aussi beaucoup contribué au bien être que l'on ressent au labo.

Je dois beaucoup aux différents chercheurs avec lesquels j'ai pris beaucoup de plaisir à communiquer, le sage Thomas Lopez-Rios, Aude Barbara également « cothurne » et (malheureusement pour elle) confidente d'un temps, au moment où je voyais la vie en noir, Thierry Grenet, Didier Mayou, Florence Marchi. D'autres discussions fructueuses eurent lieu avec Joël Chevrier, Denis Feinberg, et la liste est longue...

Enfin, je dois remercier les autres IR et techniciens du LEPES qui ont apporté leur contribution ponctuelle à l'amélioration du microscope ou à la préparation des échantillons.

Je ne sais si je dois remercier le spin de s'être caché. Cela m'a évité de nombreux jeux de mots, pas toujours de bon goût, de la part de mon savoyard de chef. Mais peut-être que cette thèse n'aurait pas été la même aventure si le SPSTM avait donné des résultats plus affirmés. Je sais par contre que si ça avait été le cas, d'autres personnes auraient été citées dans ces remerciements, tant ils auraient porté une attention soutenue à nos travaux.

Me voilà maintenant abordant le paragraphe personnel car les personnes que je vais citer maintenant ont eu peu de rapport avec le travail de thèse proprement dit mais ont compté pour la vie au quotidien. Tout d'abord ceux que j'ai croisés durant ces trois ans, au labo, lorsque l'on jouait au foot, à la fête de la science, à l'association ou en DEA :

François Triozon (alias Paquito) qui compte parmi mes amis les plus proches et les plus auvergnats, compagnon de boisson, compagnon de spleen, qu'il sache que ma porte lui sera toujours ouverte et qu'il restera toujours un fond de bouteille pour trinquer avec lui.

Je rends grâce à Lætitia Marty, aux mots réconfortants et à la gentillesse sincère, qui a beaucoup contribué à l'agréable ambiance du bureau D402. Je la sais assez sensible pour reconnaître, elle qui maîtrise les mots

justes, que professeur est un merveilleux métier ! Le bureau est également partagé au millième de temps par Olivier Sauret, dans le rôle de l'amoureux transit à l'éternelle bonne humeur.

Gauthier Torricelli, Sylvain Blanchard, Magali Chaumont et les autres membres non permanents du labo qui sont des personnes de valeur.

Magali Grégoire aurait apporté sa pierre à l'édifice pour construire un LEPES encore plus vivant si elle avait pu rester en thèse dans notre équipe.

Lao Martel, pleine d'humanisme, qui, je l'espère ne sera jamais déçue. Eno Bibow, son allemand qui préfère tout naturellement Grenoble à Kiel. Albéric Sollier qui fut un ami depuis mon adoption par la ville de Grenoble. Agnès Gamez-Philippe qui fut ici en Ater et qui est devenue mon amie. Valérie Lengronne qui est pleine de rêves et de passions.

Tous les joueurs, réguliers ou occasionnels, de l'équipe de foot du LEPES, j'entends par-là également les anciens thésards du labo comme l'imperturbable Lionel Juré et Zulien Delahaye pour ses passes et ses centres précis.

Lorenzo Tripodi et Raphaël Sablong de l'association des doctorants avec qui j'ai fait un bout de chemin.

Enfin, ils ont contribué à cette thèse plus indirectement, mais leur présence fut essentielle :

Ma famille, avant tout, mes parents et mes frères qui m'ont toujours soutenu, je suis très fier d'avoir une famille unie que j'aime très fort.

Les auvergnats à l'assaut de Panam' : Raphaël, Mathieu, Muriel, Philippe, Séb, Manu, Lolo et Adèle. Les éclaireurs auvergnats en Angleterre : Julien et Fred. Enfin les auvergnats qui sont restés au pays : Sylvain et Yannick.

Je n'aurais jamais été un thésard comblé, un docteur heureux, sans la gentillesse, l'attention et le calme d'Antonella. Elle m'a apporté au quotidien l'équilibre nécessaire qui m'a permis d'avancer pendant la rédaction, sans me décourager. Elle m'a aussi appris le bonheur de partager et m'a offert la tendresse infinie dont j'avais besoin. Je la remercie pour tout cela, j'espère pouvoir lui apporter en retour autant d'amour qu'elle m'a donné.

Abréviation

1D : unidimensionnel

2D : bidimensionnel

AP : antiparallèle

CITS : topographie-spectroscopie (*current imaging tunneling spectroscopy*)

DOS : densité d'état (*density of states*)

DEL : diffraction d'électrons lents

E_0^{2D} : énergie de bas de bande

E_F : énergie de Fermi

ES : état de Shockley

FM : ferromagnétique

Îlot α : îlot biplan de Ni/Cu(111)

Îlot β : îlot biplan de Cu/Ni/Cu(111)

k_F : vecteur d'onde de Fermi

LDOS : densité d'états locale (*local density of states*)

m^* : masse effective

MC : monocouche

m_e : masse de l'électron

MRT : magnéto-résistance tunnel

P : parallèle

SPSTM : microscope à effet tunnel sensible au spin (*spin polarized scanning tunneling microscope*)

STM : microscope à effet tunnel (*scanning tunneling microscope*)

STS : spectroscopie tunnel locale (*scanning tunneling spectroscopy*)

UHV : ultra vide (*ultra-high vacuum*)

TA : température ambiante

TF : transformée de Fourier

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	11
I ETATS DE SHOCKLEY ET EFFETS DE CONFINEMENT.....	15
A) ETATS DE SHOCKLEY.....	16
A.I MODELE D'ELECTRONS PRESQUE LIBRES A UNE DIMENSION.....	16
A.I.1 Les états de volume.....	17
A.I.2 Solutions de surface.....	18
A.I.3 Potentiel image.....	20
A.II SOLUTIONS A 3 D.....	20
A.III LE CAS DE Cu(111).....	21
A.IV LES PARAMETRES DE L'ETAT DE SHOCKLEY.....	22
A.V DENSITE D'ELECTRONS ET INTERACTIONS COULOMBIENNES ECRANTEES.....	23
B) INTERACTION D'UN GAZ 2D AVEC DES DEFAUTS STATIQUES.....	25
B.I INTERACTION AVEC UN MIROIR PARFAIT.....	25
B.II CONFINEMENT NON TOTAL ET EFFETS DE DEPHASAGE.....	28
B.III INTERACTION AVEC UN CENTRE DIFFUSEUR.....	30
B.IV CONFINEMENT DE L'ETAT DE SURFACE.....	30
B.V EFFETS INELASTIQUES ET PHENOMENES DE DECOHERENCE.....	31
II MICROSCOPIE TUNNEL ET PROPRIETES ELECTRONIQUES LOCALES ...	35
A) PRESENTATION DE L'EFFET TUNNEL.....	36
A.I L'EFFET TUNNEL EN JONCTION PLANAIRE.....	36
A.I.1 L'effet tunnel à une dimension.....	36
A.I.2 Modèle de Bardeen.....	37
A.II EFFET TUNNEL DANS UNE GEOMETRIE DE STM.....	38
A.II.1 Modèle de Tersoff et Hamann.....	38
1.a Description de la surface.....	38
1.b description de la pointe du microscope.....	39
1.c Les approximations.....	39
1.d L'expression du courant.....	39
A.II.2 La dépendance du courant avec la tension.....	41
A.II.3 La spectroscopie tunnel.....	42
A.II.4 L'élargissement thermique.....	43
A.II.5 Les limites de la pointe « s ».....	44
B) TOPOGRAPHIE ET PROPRIETES ELECTRONIQUES DES METAUX AVEC UN STM.....	45
B.I LE MICROSCOPE A EFFET TUNNEL.....	45
B.I.1 La surface Cu(111).....	46
B.I.2 Mesure de la longueur d'onde de Fermi de l'état de surface de Cu(111).....	46
B.I.3 La topographie à plus haute tension tunnel.....	47

B.II	MESURES DE CONDUCTANCE TUNNEL	48
B.II.1	Spectroscopie tunnel de Cu(111)	48
B.II.2	Mise en évidence du caractère dispersif de l'état de Shockley de Cu(111) : imagerie de conductance tunnel.....	50
B.III	TECHNIQUE D'ACQUISITION DE LA CONDUCTANCE TUNNEL.....	52
B.III.1	L'imagerie de conductance	52
B.III.2	La spectroscopie tunnel et la CITS	53
B.III.3	Influence de la tension d'asservissement lors des mesures en boucle fermée.....	54
B.IV	LE MODE FILM	56
C)	NOTRE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	57
C.I	VUE D'ENSEMBLE.....	57
C.II	LA CHAMBRE DE PREPARATION	58
C.II.1	Les systèmes de préparation des échantillons	58
1.a	Le substrat.....	58
1.b	Le dépôt	59
1.c	La préparation des pointes	59
C.II.2	Analyse chimique et cristallographique	59
C.III	LA CHAMBRE DU STM	60
C.III.1	Les éléments annexes	60
C.III.2	Le microscope à effet tunnel à température variable	60
2.a	La tête du microscope	60
2.b	La température variable.....	62
C.III.3	L'électronique d'acquisition.....	62
III	LA MICROSCOPIE TUNNEL SENSIBLE AU SPIN.....	63
A)	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN SPSTM	64
A.I	LA MAGNETORESISTANCE TUNNEL.....	64
A.II	LA MICROSCOPIE TUNNEL SENSIBLE AU SPIN.....	67
A.II.1	Différentes méthodes	67
A.II.2	L'adaptation au STM	67
A.II.3	Etudes préliminaires.....	69
A.II.4	Utilisation d'états de surface polarisés en spin	69
B)	LE SYSTEME FE/AG(001).....	72
B.I	MOTIVATION DE L'ETUDE.....	72
B.I.1	Présentation de l'état de surface du Fe(001)	72
B.I.2	Le système Fe/Ag(001)	73
B.II	MORPHOLOGIE DU DEPOT.....	74
B.II.1	Dépôts non recuits	74
B.II.2	Dépôts recuits	75
B.III	LISSAGE DE LA SURFACE.....	77
B.IV	DEPOTS REALISES EN DEUX TEMPS	80
IV	ETUDE DES ETATS DE SHOCKLEY DU NI(111).....	85
A)	GENERALITES	86
A.I	LA STRUCTURE DE BANDE ELECTRONIQUE EN SURFACE	86
B)	MISE EN EVIDENCE PAR STM D'ETATS DE SURFACE SUR NI(111)	89
B.I	SPECTROSCOPIE TUNNEL	89

B.II	MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE D'ONDES STATIONNAIRES	90
B.III	GEOMETRIE CONFINEE	92
B.III.1	Nano-indentation et fabrication d'objets nanométriques.....	93
B.IV	RESONATEURS LINEAIRES	94
B.IV.1	L'état S du Ni(111).....	94
B.IV.2	L'état S ₁ du Ni(111)	95
C)	CONFINEMENT ELECTRONIQUE DANS DES RESONATEURS TRIANGULAIRES	98
C.I	MODELISATION PAR UN CONFINEMENT TOTAL	98
C.I.1	Représentation du module au carré de la fonction d'onde	99
C.I.2	Considérations sur l'énergie associée aux modes propres	99
C.I.3	Simulation d'image de conductance à température finie	102
3.a	Méthode de simulation des images de conductance tunnel.....	102
3.b	Calcul de spectre tunnel.....	104
C.I.4	Evaluation de l'élargissement instrumental.....	104
C.II	VALIDATION DE LA SIMULATION GRACE A UN RESONATEUR DE CU(111).....	106
C.II.1	Création de résonateurs de Cu(111).....	106
C.II.2	Simulation d'un résonateur de cuivre triangulaire :.....	106
2.a	Les images expérimentales de conductance tunnel	108
2.b	Les paramètres de la simulation.....	108
2.c	La comparaison d'images simulées et expérimentales	109
2.d	Spectroscopie tunnel.....	109
C.II.3	Spectres simulés.....	110
C.II.4	Validité du modèle	111
C.III	RESONATEUR DE NI(111)	112
C.III.1	Estimation de la masse effective et de l'énergie du bas de bande de l'état S ₁	112
C.III.2	Expérience-simulation et paramètres de l'état de surface S ₁ du Ni(111)	113
C.III.3	Les paramètres de la simulation	113
C.III.4	Descriptif des images expérimentales	114
C.III.5	Simulation de conductance tunnel.....	115
C.III.6	La spectroscopie tunnel	116
C.III.7	Les spectres simulés	116
V	LE SYSTEME NI/CU(111).....	121
A)	PRESENTATION DU SYSTEME NI/CU(111)	122
A.I	IDENTIFICATION DES STRUCTURES DU DEPOT	123
A.I.1	Composition de l'îlot monoplan.....	124
A.I.2	Maturation du dépôt à température ambiante.....	125
A.II	LA NUCLEATION D' ILOTS β	127
A.II.1	Les propriétés électroniques.....	127
A.II.2	Le modèle de barrière de nucléation	128
2.a	Estimation théorique	128
2.b	Mesures expérimentales du rayon critique de nucléation.....	130
2.c	Le dépôt recuit	130
2.d	Dernières remarques	131
B)	LES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET LES EFFETS DE CONFINEMENT	132
B.I	LE MONOPLAN.....	132
B.II	SPECTROSCOPIE TUNNEL SUR LES ILOTS BIPLAN α ET β	133
B.III	DISPERSION DE L' ETAT DE SURFACE DES ILOTS α	134

B.IV	DISPERSION DE L'ETAT DE SURFACE DES ILOTS β ;	
	EXAMEN DES RESONATEURS β LINEAIRES	136
B.IV.1	Dispersion à haute énergie ($>200\text{mV}$).....	138
B.IV.2	Dispersion près du bas de bande et près de l'énergie de Fermi.....	142
B.IV.3	Simulation d'un résonateur linéaire.....	143
B.IV.4	Résultats expérimentaux et simulations	144
4.a	Spectroscopie tunnel d'un îlot β de petite taille : $a = 5,0 \text{ nm}$	144
4.b	CITS d'un second îlot β linéaire : $a = 9,5 \text{ nm}$	146
4.c	CITS d'un troisième îlot β : $a = 8,3 \text{ nm}$	148
CONCLUSION.....		155
REFERENCES.....		159

Introduction

Avec le développement des nanosciences de nouveaux espaces de recherche et de nouveaux domaines de développement technologiques sont apparus durant ces dernières années. Ainsi, les biotechnologies oeuvrent à la modification intra-moléculaire, des chimistes s'intéressent à la synthèse de machines moléculaires et l'électronique poursuit sa course vers des circuits de plus en plus petits, avec à l'heure actuelle des systèmes dont la dimension ne permet plus d'ignorer les effets quantiques. Nous voyons donc apparaître un besoin technologique de concevoir des objets de dimension réduite, mais ce besoin s'accompagne de la nécessaire compréhension des phénomènes fondamentaux à l'échelle du nanomètre. L'enjeu principal est de comprendre ces « nouvelles » propriétés, très différentes de celles des objets macroscopiques, pour les exploiter au mieux dans les réalisations futures des nanotechnologies. Ainsi voit-on naître l'électronique quantique et certains pensent à la faisabilité d'une informatique quantique...

L'enjeu fondamental est extrêmement riche et l'étude du « nanomonde » offre la possibilité de se plonger dans un espace de recherche quasiment vierge. La physique à cette dimension change d'aspect avec l'apparition des effets quantiques, des effets de distributions de charges et les problèmes de dissipation d'énergie. Les propriétés électroniques, optiques et magnétiques d'objets nanoscopiques uniques sont en fait mal connues. Les nanosciences ouvrent aussi de nouvelles perspectives : limiter la taille d'un objet, c'est aussi limiter le nombre d'interactions et de phénomènes physiques susceptibles de se produire. De ce fait, les nano-objets sont autant de laboratoires où l'on peut se focaliser sur un seul phénomène. Citons par exemple, l'étude de la quantification de la conduction électrique à travers un fil atomique ou bien l'effet électrostatique du blocage du courant dans une jonction métal-isolant-grain-isolant-métal (« blocage de Coulomb ») dû à l'ajout d'une charge électrique dans un grain microscopique.

Les principaux obstacles qu'il faut surmonter pour les études expérimentales d'objets de cette dimension sont tous relatifs au lien entre le macroscopique et le nanoscopique. Pour étudier une nanostructure, il faut tout d'abord être capable de la repérer, éventuellement de la manipuler pour l'isoler de son entourage, et ensuite de collecter et de discerner les informations exclusivement liées à ses propriétés physico-chimiques. Les options expérimentales pour faire ce lien sont peu nombreuses. Nous pouvons citer d'abord les expériences de transport, qui doivent s'accompagner d'un effort considérable de conception

d'échantillons permettant la connexion par deux ou quatre contacts d'un objet unique. Les expériences de spectroscopie optique en champ lointain sur des systèmes dilués (par exemple : une solution de molécules) souffrent de la difficulté d'isoler le signal, faible, d'une seule molécule. Les expériences de Raman amplifié par disposition de molécules sur des surfaces métalliques offrent des perspectives intéressantes mais sont encore assez mal comprises. Enfin, les techniques de champ proche mises au point ces vingt dernières années, ont montré qu'elles satisfaisaient, au moins pour certaines expériences, à toutes ces exigences. La microscopie tunnel, qui valut le prix Nobel en 1986 à ses inventeurs, a permis de faire des progrès considérables dans le domaine de l'étude des propriétés chimiques et physiques à l'échelle du nanomètre. Elle a en outre ouvert la voie aux microscopies de force et à la microscopie à champ proche optique, qui pour la première a déjà fait ses preuves dans bien des domaines et pour la seconde laisse présager un avenir riche en résultats (au moins dans le domaine de la spectroscopie Raman locale). Ces techniques de champ proche forment une gamme d'outils versatiles, permettant d'étudier tous les types d'échantillons, allant du conducteur à l'isolant, de la matière condensée à la matière molle, de la surface plane à la molécule ou au nanotube.

Les exemples de l'aptitude du microscope à effet tunnel à sonder les propriétés physico-chimiques de l'infiniment petit sont nombreux. Ils concernent aussi bien la structure atomique de surface (obtenue dans l'espace réel), la mesure de la densité d'états électroniques locale (spectroscopie tunnel), la manipulation individuelle d'atomes (Eigler 1990), les réactions chimiques induites à l'échelle locale sous la pointe du microscope (Becker, Avouris 1990), la microscopie tunnel sensible au spin (Bode, Wiesendanger 1998) et dernièrement la spectroscopie inélastique de molécules (Ho, 1999).

L'étude par microscopie tunnel des états de surface sur des métaux est un sujet mis en œuvre il y a une dizaine d'année, avec comme premières expériences, en 1993 (Crommie, Eigler, Avouris) l'observation d'ondes stationnaires électroniques au voisinage d'un bord de marche monoatomique des surfaces de Cu(111) et de Au(111) et la mise en évidence, en 1995, par spectroscopie tunnel d'un état de surface localisé pour Fe(001) et Cr(001) (Stroscio). L'utilisation de ces états de surface a ouvert de nombreuses voies de recherche.

La microscopie tunnel sensible au spin (telle qu'elle est pratiquée par le groupe de Wiesendanger), par exemple, se base sur la polarisation en spin des états de surface localisés pour obtenir un contraste magnétique d'une résolution de l'ordre du nanomètre.

Les états de surface dispersifs libres, ou confinés dans une nanostructure, représentent un système modèle pour l'étude des interactions d'un objet unique (atome, molécule) avec un

gaz bidimensionnel d'électrons. Grâce à ces états, et par ce que le microscope à effet tunnel est une sonde locale, des équipes de recherche ont pu accéder à la durée de vie intrinsèque d'un électron « chaud », directement liée à sa longueur de cohérence de phase. Cette longueur correspond à la distance sur laquelle l'électron conserve son information quantique. La taille des nanostructures étudiées est sensiblement de la même échelle, elles constituent donc des « laboratoires nanoscopiques » pour la compréhension du transport d'information quantique (citons par exemple l'atome fantôme de IBM) et des phénomènes de décohérence responsables de la perte d'information. Enfin, cette distance est également une distance caractéristique de phénomènes comme les interférences d'Aharanov-Bohm, les oscillations de Friedel et la chimie de surface.

Ce manuscrit présente une étude par microscopie à effet tunnel de surfaces de métaux de transition, dont les propriétés électroniques sont remarquables près du niveau de Fermi. Ces surfaces de métaux nobles, de nickel et de fer, possèdent des états électroniques localisés en surface, magnétiques ou non, fortement ou faiblement dispersifs. Pour ce travail nous avons utilisé la grande résolution spatiale du microscope pour analyser la structure atomique de surface, et également pour repérer et/ou créer des objets uniques nanométriques afin d'en étudier les propriétés électroniques par des mesures de conductance tunnel. Les nanostructures qui sont présentées ici sont souvent siège d'un confinement électronique qui se traduit par la présence d'interférences quantiques observables sous forme d'ondes stationnaires électroniques par un microscope à effet tunnel.

Dans un premier temps, nous présentons les propriétés physiques des états électroniques de surface des métaux nobles du point de vue théorique, en insistant sur l'aspect qui nous intéresse pour une étude par microscopie tunnel de ces états dits de « Shockley », à savoir leur interaction avec les défauts statiques de surface. Le second chapitre se concentre sur les aspects fondamentaux et expérimentaux du microscope à effet tunnel et plus particulièrement sur les mesures des propriétés électroniques locales. Les chapitres suivants présentent les résultats de nos études des états électroniques de surface des métaux. Dans ce cadre, nous exposons la méthode de mesure des propriétés magnétiques qui nous semble la plus performante avec un microscope à effet tunnel. Nous présentons également les résultats préliminaires que nous avons obtenus dans cette perspective avec un système magnétique de film mince de fer sur Ag(001). La recherche d'échantillon magnétique présentant un état de surface nous a conduit à nous intéresser à un autre type de surface : Ni(111). Dans le chapitre IV, nous montrons comment nous pouvons nous servir des effets d'interférences

quantiques observées dans des nanostructures de nickel créées par nano-indentation pour caractériser les propriétés électroniques de Ni(111). L'étude suivante, exposée dans le chapitre V, concerne le dépôt de couches ultra-minces de nickel sur Cu(111). Nous y étudions la chimie de la surface, des effets de diffusion d'atomes, et surtout les propriétés électroniques de nanostructures de nickel et de cuivre. Nous y discutons aussi de l'influence de la présence de nickel et de cuivre dans ces objets sur leurs propriétés électroniques.

I Etats de Shockley et effets de confinement

A) Etats de Shockley

Les états de surface ont été prédits théoriquement par Igor Tamm¹ en 1932 mais il a fallu attendre 1975 pour assister à la première mise en évidence expérimentale d'états dispersifs sur la surface du cuivre monocristallin². Le cuivre et les autres métaux nobles (argent, or, ...) possèdent sur leurs faces (111) des états électroniques, dits de «Shockley»³, confinés dans les premiers plans du cristal, en surface, et dont le comportement est celui d'un gaz d'électrons libres à deux dimensions. Le but de ce chapitre est de donner les caractéristiques de tels états afin de mieux comprendre dans les chapitres suivants, quelles informations nous pouvons en tirer avec un microscope à effet tunnel. Nous allons également montrer la validité des états de Shockley comme modèle d'étude d'un gaz bidimensionnel d'électrons.

A.I Modèle d'électrons presque libres à une dimension

Le modèle le plus simple pour obtenir une description théorique des états de Shockley consiste en une représentation unidimensionnelle d'électrons presque libres pour une chaîne atomique tronquée. Le potentiel vu par un électron à l'intérieur de la chaîne semi-infinie est périodique et sinusoïdal. A l'extérieur de la chaîne, le potentiel est choisi constant, égal à V_0 , et correspond au niveau du vide. Au point de troncature de la chaîne en $z_0 \approx \frac{a}{2}$ (où a correspond à la période spatiale du potentiel : la distance inter-atomique dans ce cas simple), limite jusqu'à laquelle s'étend le potentiel du cristal, nous considérons une variation brutale du potentiel en forme de marche (figure I.1).

Le potentiel périodique du cristal dans le cadre du modèle d'électrons presque libres est de la forme suivante :

$$V(z) = V_g \left[\exp\left(\frac{2\pi i z}{a}\right) + \exp\left(-\frac{2\pi i z}{a}\right) \right] = 2V_g \cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right) \quad \text{pour } z < z_0 \quad (\text{I.1})$$

Pour retrouver les états de surface, il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans les deux domaines (le cristal et le vide) et de vérifier les conditions de continuité des fonctions d'ondes à l'interface.

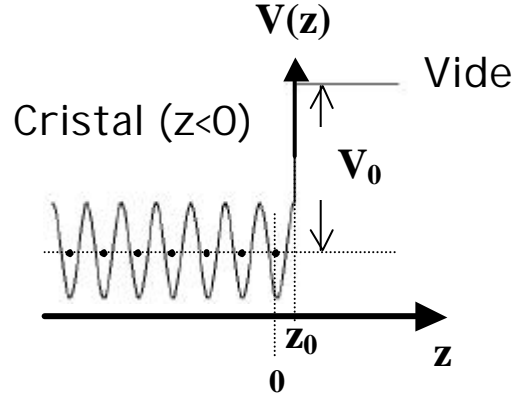


Figure I.1 : Schéma du potentiel vu par les électrons presque libres d'une chaîne atomique semi-infinie dans le cadre du modèle de Shockley simplifié.

A.1.1 Les états de volume

Nous sommes intéressés par ce qui se passe près du plan de Bragg car c'est dans la bande d'énergie interdite en bord de zone de Brillouin qu'apparaissent les états localisés en surface. Pour $z \ll z_0$, le problème se ramène à celui bien connu de la chaîne atomique dans la théorie des électrons presque libres. La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à deux bandes séparées par une bande d'énergie interdite d'amplitude $2|V_g|$ en $k_{\perp} = \frac{\mathbf{p}}{a}$ (vecteur d'onde perpendiculaire à la surface)⁴.

Les fonctions d'onde à l'intérieur du cristal s'écrivent près du plan de Bragg pour

$$k_{\perp} = \frac{\mathbf{p}}{a} + u \text{ avec } u \ll \frac{\mathbf{p}}{a} :$$

$$\Psi_C^{\pm} = C \exp(iuz) \left\{ \exp\left(\frac{i\mathbf{p}z}{a}\right) + \frac{V_g}{|V_g|} \left[-\frac{\hbar^2 \mathbf{p} u}{ma|V_g|} \pm \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{p} u}{maV_g}\right)^2} \right] \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}z}{a}\right) \right\} \quad (\text{I.2})$$

où C est une constante de normalisation.

Les énergies propres associées sont :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{p}}{a} + u \right)^2 + \left[-\frac{\hbar^2 \mathbf{p} u}{ma} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{p} u}{ma} \right)^2 + V_g^2} \right] \quad (\text{I.3})$$

En surface, ces solutions doivent être raccordées aux fonctions d'onde des états évanescents hors du cristal (car $E < V_0$).

Ces fonctions d'ondes évanescentes sont de la forme^{5,6} :

$$\Psi_V = D \exp \left[- \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) z} \right] \quad \text{pour } E < V_0, z > z_0 \quad (\text{I.4})$$

La fonction d'onde dans le vide est réelle contrairement à celles décrivant l'intérieur du cristal qui possèdent une composante complexe. Pour pouvoir raccorder les fonctions d'onde, il faut considérer une combinaison linéaire d'ondes « incidentes » et « réfléchies » à k_\perp et $-k_\perp$ dans le cristal, par exemple pour l'amplitude :

$$\Psi_V(z_0) = \mathbf{a} \Psi_C(z_0, k_\perp) + \mathbf{b} \Psi_C(z_0, -k_\perp) \quad (\text{I.5})$$

plus une équation du même type pour la dérivée. Le raccordement est alors toujours possible, pour toutes les valeurs permises de l'énergie en volume. Les fonctions d'onde prennent donc la forme d'ondes de Bloch stationnaires à l'intérieur du cristal avec une extension évanescente dans le vide.

En dehors des domaines d'existence de ces états de volume, dans la bande d'énergie interdite, il existe des solutions de surface qui correspondent aux états de Shockley.

A.1.2 Solutions de surface

Si l'on autorise un vecteur d'onde imaginaire dans l'équation I.2, tel que $u = -iq$, on obtient une fonction d'onde évanescente à partir du plan de surface en direction du cristal. Cette fonction ne peut exister qu'en surface car l'amplitude de la fonction d'onde doit rester bornée. D'autre part cette solution ne constitue un état physique possible du système que si l'énergie correspondante est réelle. Finalement, la fonction d'onde doit pouvoir se raccorder à une solution évanescente dans le vide à l'interface.

Dans ce cas, la solution de surface côté cristal s'écrit (d'après I.2) :

$$\Psi_S \propto \cos \left(\frac{\mathbf{p} z}{a} + \mathbf{d} \right) \exp(qz) \quad \text{pour } z < z_0 \quad (\text{I.6})$$

Cette fonction d'onde décrit **les états de Shockley. Ils sont localisés sur les premiers plans de la surface, la longueur d'atténuation de leur fonction d'onde est $1/q$.**

Pour ces états localisés en surface, les conditions de raccordement des fonctions d'onde (I.4) et (I.6) et de leurs dérivées dans le plan de la surface $z=z_0$ vont sélectionner un nombre fini d'énergies possibles.

Les états de Shockley n'existent que dans une bande d'énergie interdite des états de volumes.

En effet, l'équation de Schrödinger appliquée à la fonction Ψ_s (équation I.6) conduit à des énergies réelles définies par :

$$E(q) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\mathbf{p}}{a} \right)^2 - q^2 \right] \pm \sqrt{V_g^2 - \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{p}}{m a} q \right)^2} \quad \text{pour } 0 \leq q \leq q_{\max} = \frac{ma|V_g|}{\mathbf{p} \hbar^2} \quad (E(q) \text{ réelle}) \quad (\text{I.7})$$

On montre alors aisément que les deux branches ainsi déterminées $E(q)$ sont situées dans la bande d'énergie interdite des états de volume en bord de zone. La phase \mathbf{d} de la fonction d'onde Ψ_s est donnée par l'équation suivante :

$$\exp(-2i\mathbf{d}) = \frac{1}{V_g} \left[E(q) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{p}}{a} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} q^2 + i \frac{\hbar^2 \mathbf{p}}{m a} q \right] \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas unidimensionnel et avec un potentiel de type « marche » en fin de chaîne atomique (cf. la figure I.1), le raccordement ne sera possible que pour $V_g > 0$. L'équation issue des conditions de raccordement qui fixe les énergies possibles des états de surface s'écrit :

$$\frac{\mathbf{p}}{a} \cos \mathbf{d} = -(q + \mathbf{b}) \sin \mathbf{d} \quad \text{avec} \quad \mathbf{b} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \quad (\text{I.9})$$

$$\text{soit} \quad \left(1 + \frac{\mathbf{b}}{q} \right) \sin^2 \mathbf{d} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{p}}{a} \right)^2 \frac{1}{V_g} \quad \text{avec (I.8)} \quad (\text{I.10})$$

Cette équation implicite en q n'a qu'un nombre fini (1,2,...) de solutions qui déterminent l'énergie et la longueur d'atténuation de l'état de surface. Dans le cas particulier traité ici (potentiel de type marche en $z=z_0$), tous les autres termes étant positifs, il ne pourra par exemple y avoir de solution que si $V_g > 0$. Ceci correspond à un « bande d'énergie interdite de Shockley inversée »⁷.

Ce modèle simple permet de comprendre l'origine des états de surface. Cependant c'est un modèle trop simpliste pour obtenir la bonne position en énergie des états de Shockley sur les faces denses des métaux nobles. Par exemple : dans le cas de Cu(111), ce calcul place l'état de Shockley à 1 eV au-dessus de l'énergie de Fermi (E_F) au point $\bar{\Gamma}$ alors qu'il se situe à environ 0,4 eV en dessous de E_F en réalité.

A.I.3 Potentiel image

Une des manières d'améliorer le modèle est de prendre un potentiel plus réaliste en surface, qui tienne compte du potentiel image côté vide. La distribution de charge à la surface d'un métal induite par la présence d'un électron à l'extérieur crée un champ électrique dans le vide équivalent à celui d'une charge image $+|e|$ symétrique de l'électron par rapport au plan de la surface. Dans ce cas s'ajoute à V_0 une contribution électrostatique, variant asymptotiquement en $1/z$, qui lisse la marche de potentiel. Ce potentiel dit « image » a deux effets :

- Il fait apparaître des états liés, confinés à l'extérieur du cristal entre la bande d'énergie interdite de volume et la barrière « lissée ».

Ces « états images » sont de type hydrogénoïde et dans le cas le plus simple (réflexion totale sur la surface du cristal), Memmel⁷ et Smith⁸ proposent la valeur suivante pour l'énergie des niveaux quantifiés :

$$E_{n>0}^{image} = V_0 - \frac{0,85}{n^2} eV \quad (\text{I.11})$$

référéncée par rapport au niveau du vide (la charge image est de signe opposé). Dans ce cas (qui correspond approximativement au Cu(111)), les états images se trouvent à moins de un électronvolt sous le niveau du vide, donc pour un métal normal aux alentours de 3 à 4 eV au-dessus de l'énergie de Fermi.

- Il décale l'énergie de l'état de Shockley : on retrouve une valeur correcte pour l'état de surface de Cu(111) à environ 0,3 eV sous E_F ⁸.

Bien sûr, une description complète de l'état de Shockley ne peut être obtenue dans ce modèle unidimensionnel qui ne reflète pas la dispersion selon le plan de la surface.

A.II Solutions à 3 D

Le calcul ci-dessus peut être établi à trois dimensions. Pour cela, il faut tenir compte de la variation du potentiel auquel sont soumis les électrons dans les directions parallèles à la surface. Ceci mène à l'existence d'une bande d'énergie interdite de volume en bord de zone de Brillouin⁴ dont l'amplitude varie avec $\vec{k}_{//} : 2|V_g(\vec{k}_{//})|$. Dans le plan de la surface les électrons sont considérés comme libres. La dépendance en $\vec{k}_{//}$ de V_g conduit à une relation de dispersion $E(\vec{k}_{//})$ parabolique pour l'état de surface, avec une masse effective m^* inférieure à la masse de l'électron libre^{7,8}.

Dans le cas de Cu(111), le calcul complet conduit à l'existence d'une fonction d'onde $\Psi_s(q, \vec{k}_{//})$ pour les états de Shockley avec les caractéristiques suivantes (figures I.2 et I.3) :

- C'est une onde évanescente sinusoïdale à l'intérieur du cristal (évanescence en $1/q$),
- C'est une onde évanescente à l'extérieur du cristal,
- C'est une onde plane à deux dimensions dans le plan de la surface.

En conséquence, l'état de Shockley pourra, dans le cadre de ce modèle simple, être entièrement décrit par son énergie E_0^{2D} au centre de zone de Brillouin de surface (point $\bar{\Gamma}$ pour une surface (111)) et par la masse effective m^* associée à sa dispersion en $\vec{k}_{//}$.

Maintenant que l'on considère un modèle tridimensionnel, il existe des états de volumes à la même énergie que les états de surface mais avec des valeurs différentes de $\vec{k}_{//}$. Les états de Shockley existent dans des bandes d'énergie interdite partielles de la densité d'états de volume projetée en surface (en $\vec{k}_{//}$ donné).

A.III Le cas de Cu(111)

L'état dispersif proche du niveau de Fermi du cuivre dans la direction cristallographique (111) est très bien décrit par le modèle tridimensionnel précédent et le calcul reproduit fidèlement les résultats expérimentaux. La figure I.2 montre le résultat de la simulation de l'état de Shockley de Cu(111) en tenant compte du potentiel image et de la périodicité à trois dimensions. Elle représente le module au carré de la fonction d'onde qui lui est associé au point $\bar{\Gamma}$. **Le poids de l'état de surface est majoritairement concentré sur le premier plan de la surface. La longueur d'atténuation de la fonction d'onde est de l'ordre de 3 à 4 plans atomiques. La fonction d'onde à l'intérieur du cristal est de type «p»** (les minima de son module coïncident avec les sites atomiques représentés par des points).

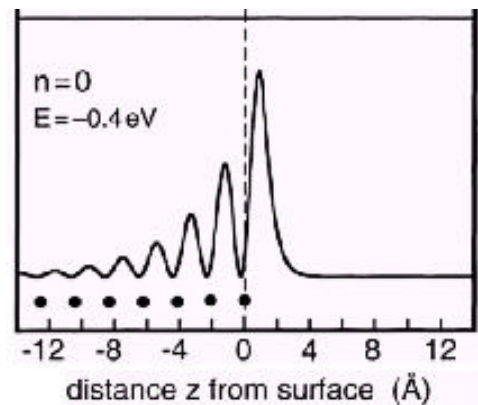


Figure I.2 : module carré de la fonction d'onde de l'état de Shockley de Cu(111)⁷

La figure I.3 représentant le diagramme de bande de Cu(111) (obtenu en compilant plusieurs résultats expérimentaux de spectroscopie d'électrons^{7,9-11}) permet de situer l'état de Shockley qui nous intéresse. En grisé sont représentés les états de volumes projetés sur la zone de Brillouin de surface. En clair apparaît la bande d'énergie interdite des états de volumes projetés. L'état de Shockley, indiqué par « ES », a bien une dispersion parabolique. L'énergie de bas de bande est $E_0^{2D} = -0.39$ eV par rapport au niveau de Fermi à température ambiante et la masse effective est de $0.46 m_e$ ¹². Sont également visibles deux états images dont les énergies seuil sont à environ 3,5 et 4 eV au-dessus du niveau de Fermi au point $\bar{\Gamma}$.

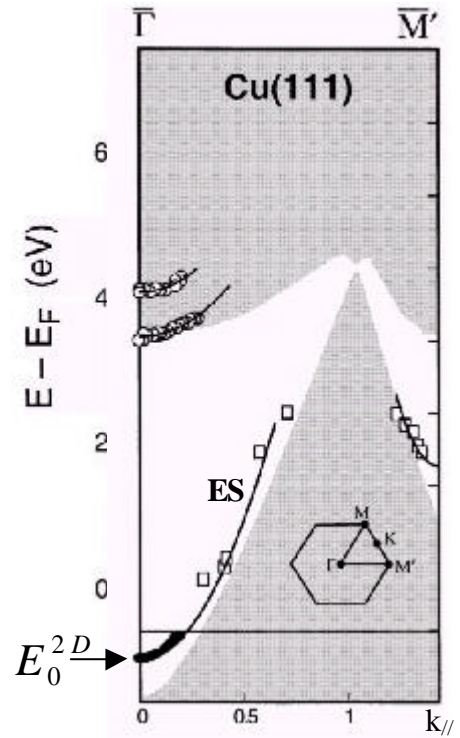


Figure I.3 : Etat de Shockley de Cu(111) dans la zone de Brillouin de surface

A.IV Les paramètres de l'état de Shockley

Si l'on admet que l'état de Shockley est parfaitement décrit par un gaz bidimensionnel d'électrons libres, ce qui semble bien le cas pour Cu(111) et Ag(111), deux paramètres suffisent pour le caractériser complètement : la masse effective des porteurs de charge (m^*) ainsi que le bas de bande de l'état de surface (E_0^{2D}).

A l'aide de ces paramètres, on déduit la densité d'états de l'état de Shockley qui correspond à celle d'un gaz bidimensionnel sans interaction. La relation de dispersion de l'état de Shockley étant la suivante :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 + E_0^{2D} \quad (\text{I.12})$$

$$\text{alors } dE = \frac{\hbar^2}{m^*} k dk \quad (\text{I.13})$$

Or le dénombrement des états conduit à :

$$r(E, x) = \frac{\partial N(E, x)}{\partial E} = \frac{\partial N(E, x)}{\partial k} \times \frac{\partial k}{\partial E} \quad (\text{I.14})$$

D'où la densité d'états locale d'un gaz bidimensionnel est, avec ($|\vec{k}| = k$) :

$$r^{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} = L_0 \quad E > E_0^{2D} \quad (\text{I.15})$$

$$r^{2D}(E) = 0 \quad E < E_0^{2D} \quad (\text{I.16})$$

La densité d'états locale d'un gaz d'électron libre à deux dimensions sans interaction est constante au-dessus de son énergie seuil.

A.V Densité d'électrons et interactions coulombiennes écrantées

Le modèle présenté, qui décrit bien l'état de Shockley de Cu(111) est réalisé dans l'approximation des électrons indépendants. Qu'en est-il de la densité du gaz bidimensionnel et des éventuelles interactions coulombiennes entre ses électrons ? Pour répondre à cela nous proposons une évaluation semi-classique de la densité électronique de surface et de la longueur d'écran des interactions coulombiennes :

- Longueur d'écran de Thomas-Fermi des états de volume :

La longueur d'écran Thomas-Fermi correspond à la distance caractéristique sur laquelle le champ électrique d'une charge ajoutée est écrantée (exponentiellement atténuée) par les électrons de conduction d'un métal, dans l'approche semi-classique (avec l'approximation d'un gaz d'électrons libres uniforme à trois dimensions). Celle-ci est définie⁴ par :

$$d_{TF} \approx \frac{\left(\sqrt{\frac{a_0}{r_s}} \right)}{0,815 k_F} = \frac{\sqrt{\frac{r_s}{a_0}}}{2,95} \text{ \AA} \quad (\text{I.17})$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi des électrons de conduction,

r_s est le rayon de la cellule élémentaire associée à un électron de conduction,

a_0 est le rayon de Bohr.

Pour le cuivre massif⁴ : $\frac{r_s}{a_0} \approx 2,67$, ce qui donne :

$$d_{TF}(Cu) \approx 0,55 \text{ \AA} \quad (\text{I.18})$$

Ce qui correspond aussi à la distance sur laquelle deux électrons vont interagir sous l'effet des forces coulombiennes, ceci dans l'approximation semi-classique. Au-delà de cette distance

moyenne, les interactions coulombiennes seront masquées par les électrons de volume. Cette longueur de Thomas-Fermi est très courte de l'ordre de 4 à 5 fois moins que la distance inter-atomique de surface (distance entre premier voisin dans le plan (111) : $d_{a-a}^S = 2,56 \text{ \AA}^4$),

- Evaluation semi-classique de la distance moyenne entre électrons de l'état de surface : La densité de porteurs de l'état de surface au niveau de Fermi par unité de surface est donnée directement par :

$$n_S = \int_{E_0^{2D}}^{E_F} dE \mathbf{r}^{2D}(E) = \frac{m^*}{\hbar^2} \frac{1}{\mathbf{p}} (E_F - E_0^{2D}) \quad (\text{I.19})$$

On obtient donc la densité surfacique de charges de l'état de Shockley :

$$n_S = \frac{k_F^2}{2\mathbf{p}} \quad (\text{I.20})$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi de l'état de surface.

Pour le Cu(111), avec¹³ $k_F = 0,215 \text{ \AA}^{-1}$ cela correspond à :

$$n_S \approx 7,36 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} = 7,36 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-2} \quad (\text{I.21})$$

Cela donne une distance moyenne entre électrons de :

$$d_{e-e}^S [Cu(111)] = \frac{1}{\sqrt{n_S}} \approx 11,7 \text{ \AA} \quad (\text{I.22})$$

Ce qui correspond à 4 à 5 fois la distance inter-atomique de surface, donc à une densité très faible du gaz bidimensionnel (un électron pour environ vingt-quatre atomes de surface). Or cette valeur est très supérieure à la longueur d'écran due aux électrons de volume (I.18), ce qui suggère que **les interactions coulombiennes entre électrons du gaz bidimensionnel de l'état de Shockley sont écrantées par les électrons de volumes**^{14,15} (sous réserve que la longueur d'écran par les électrons de volume au voisinage de la surface soit du même ordre de grandeur qu'en volume (d_{TF})). **L'état de Shockley peut donc être décrit par un Hamiltonien à un électron**

B) Interaction d'un Gaz 2D avec des défauts statiques

Nous avons vu précédemment que l'extension de l'état de Shockley dans le cristal est faible. Une grande partie du poids de sa fonction d'onde est localisé dans le premier plan ce qui le rend très sensible aux défauts de surface. Si les caractéristiques physiques de l'état de surface sont faiblement perturbées à longue distance par le défaut, cette interaction va donner lieu à un phénomène de diffusion des électrons et créer des interférences quantiques.

Dans un premier temps, pour étudier ces effets, nous allons nous focaliser sur le cas idéal d'un gaz bidimensionnel en interaction élastique avec les défauts statiques et aux variations de densité d'états locale induites par les interférences quantiques (pour revue^{16,17}), car, comme nous verrons dans le chapitre II, c'est cette grandeur que nous pouvons mesurer par microscopie tunnel. L'état de Shockley est également un système modèle pour étudier les interactions électron-électron et électron-phonon¹⁷ et nous introduirons ces effets en fin de chapitre.

Dans les descriptions qui suivent, seuls les états électroniques de surface sont pris en compte dans le calcul de la densité d'états. Il est cependant possible de faire intervenir les états de volume soit en considérant une contribution moyenne des états de volumes non perturbée par les défauts¹⁸, soit, dans une description plus complexe, par l'intermédiaire de calculs de densité électronique¹⁹.

B.I Interaction avec un miroir parfait

Le défaut le plus «inévitable » d'une surface est la marche monoatomique. C'est en outre le plus facile à observer. Ces marches agissent comme une barrière de potentiel pour les ondes planes électroniques décrivant les électrons de l'état de surface dispersif. Ces ondes sont réfléchies de façon partiellement cohérente en bord de marche, provoquant des interférences quantiques.

En première approximation, si l'on considère une réflexion totale, la marche se comporte comme un miroir parfait (barrière de potentiel infinie) et l'on peut décrire le phénomène comme suit²⁰ (cf. : figure I.4) :

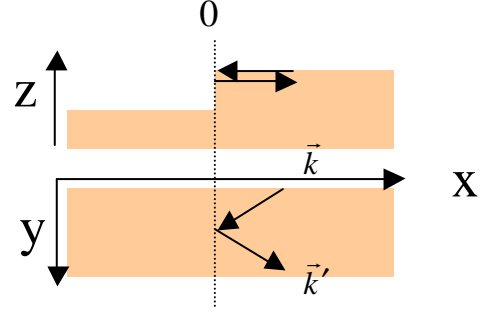


Figure I.4 : vue d'une marche monoatomique sur un substrat métallique

Si (k_x, k_y) sont les composantes du vecteur d'onde \vec{k} de l'onde incidente sur la marche alors, l'onde réfléchie a pour vecteur d'onde $\vec{k}' = (k'_x, k'_y)$, tel que : $k'_x = -k_x$ et $k'_y = k_y$. Un déphasage constant de

la fonction d'onde, indépendant de l'énergie, $\mathbf{j}(k_x) = -\mathbf{p}$, survient à la réflexion en bord de marche. La fonction d'onde est donc de la forme :

$$\mathbf{y}_{k_x, k_y}(x, y) \propto (e^{-ik_x x} - e^{ik_x x}) e^{ik_y y} \quad (\text{I.23})$$

La relation de dispersion est donnée par l'équation I.12 avec le vecteur d'onde :

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (\text{I.24})$$

La densité d'états locale s'écrit par définition :

$$\mathbf{r}(E, x, y) = \sum_k |\mathbf{y}_k(x, y)|^2 \mathbf{d}(E - E_k) \quad (\text{I.25})$$

soit :

$$\mathbf{r}(E, x, y) = \sum_{k_x} (1 - \cos(2k_x x)) \sum_{k_y} \mathbf{d}\left(E - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} - E_{k_y}\right) \quad (\text{I.26})$$

Où le second terme correspond à la densité d'états d'un gaz libre d'électrons à une dimension dans la direction y, qui peut être retrouvée en dénombrant les états électroniques⁴ jusqu'à

l'énergie $E - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}$ d'après l'équation I.14 :

$$\mathbf{r}^{1D}(E) = \frac{2m^*}{\mathbf{p} \hbar^2} \frac{1}{k_y} = \frac{2L_0}{\sqrt{k_0^2 - k_x^2}} \quad \text{avec} \quad k_0 = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E - E_0^{2D})} \quad (\text{I.27})$$

$$\text{d'où} \quad \mathbf{r}(E, x, y) = \frac{2L_0}{\mathbf{p}} \int_0^{k_0} \frac{1 - \cos(2k_x x)}{\sqrt{k_0^2 - k_x^2}} dk_x \quad (\text{I.28})$$

Cette intégrale trouve comme solution²¹ :

$$\mathbf{r}(E, x, y) \approx L_0 (1 - J_0(2k_0 x)) \quad (\text{I.29})$$

où J_0 est la fonction de Bessel à l'ordre 0.

La fonction de Bessel s'approche de son régime asymptotique après une demi-période :

$$J_0(u) \rightarrow \sqrt{\frac{2}{\mathbf{p}u}} \cos\left(u - \frac{\mathbf{p}}{4}\right) \quad u > \mathbf{p} \quad (\text{I.30})$$

On a donc :

$$\mathbf{r}(E, x, y) \rightarrow L_0 \left[1 - \sqrt{\frac{1}{\mathbf{p}k_0x}} \cos\left(2k_0x - \frac{\mathbf{p}}{4}\right) \right] \quad x > \frac{\mathbf{p}}{2k_0} \quad (\text{I.31})$$

Ce qui signifie que la LDOS du gaz bidimensionnel est modulée dans la direction perpendiculaire à la marche à cause des interférences quantiques. Sa valeur moyenne est celle d'un gaz d'électrons libres à deux dimensions. **Cette modulation de la LDOS, même en l'absence de phénomènes de décohérence, s'atténue en s'éloignant de la marche comme l'inverse de la racine carrée de la distance (voir figure I.5). Le vecteur d'onde k_0 de l'état d'énergie E est directement relié à la période de la modulation de la LDOS à cette énergie :**

$$l_m = \frac{\mathbf{p}}{k_0} \quad (\text{I.32})$$

Par exemple pour le Cu(111) à la température ambiante, la période des oscillations de LDOS attendue au niveau de Fermi est de¹³ :

$$l_m^{\text{Cu}(111)}(E_F) = \frac{\mathbf{p}}{k_F} = \frac{l_F}{2} = 1,45 \text{ nm} \quad (\text{I.33})$$

Dans ce cas, le comportement asymptotique de la fonction de Bessel est valide après une distance de moins d'un nanomètre de la marche.

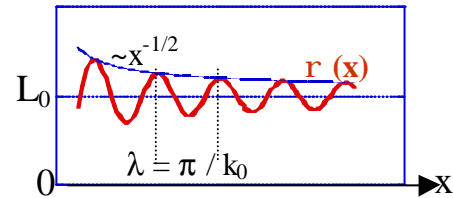


Figure I.5 : schéma de la variation spatiale de la LDOS

NB : Les effets de dipôle induit par la redistribution de charges au bord de marche, connus sous le nom d'effet de Smolushowsky perturbent le potentiel électronique sur une distance très faible qui correspond à la distance d'écran de l'effet de la marche par les électrons de volume²²⁻²⁴ calculée dans le paragraphe I.1.4 pour le modèle de Thomas-Fermi. Par exemple, dans le cas de Cu(111) : la distance de perturbation est de l'ordre de l'Angström ce qui est très inférieur à la longueur d'onde des modulations spatiales de la LDOS près de l'énergie de Fermi dues aux interférences quantiques de l'état de Shockley.

B.II Confinement non total et effets de déphasage

Nous venons de caractériser l'effet d'une marche dans le cas parfait de la réflexion totale, qu'en est-il lorsque, dans un cas plus réaliste, le confinement n'est pas parfait ? Le modèle suivant va au-delà du modèle de mur impénétrable en considérant une barrière de potentiel finie à la position de la marche. Dans ce cas, une réflexion non totale se produit au bord de marche. Nous pouvons donc écrire la fonction d'onde des états électroniques participant à la réflexion de la manière suivante :

$$\mathbf{y}_{k_x, k_y}(x, y) \propto \left(e^{-ik_x x} + r(k_x) e^{ik_x x} e^{ij(k_x)} \right) e^{ik_y y} \quad (\text{I.34})$$

Où $r(k_x)$ est le coefficient de réflexion de la marche. Il a été montré que pour l'état de Shockley de l'Ag(111), celui-ci variait peu, diminuant avec l'énergie ($|r| \approx 0,6 \pm 0,1$ pour $E_F \leq E \leq E_F + 0,2 \text{ eV}^{14}$). $\mathbf{j}(k_x)$ est le déphasage à la réflexion dont les variations avec l'énergie ont été trouvées faibles pour l'or²⁵, et pour l'argent¹⁴. $r(k_x)$, $\mathbf{j}(k_x)$ varient selon le matériau considéré et l'orientation cristallographique de la marche^{14,25}. Le modèle du mur impénétrable vu en I.B.I correspond à $r(k_x) = 1$ et $\mathbf{j}(k_x) = -\mathbf{p}$.

Au bord de marche peuvent intervenir deux phénomènes introduisant une réflexion non totale : la transmission $t(k_x)$ de la particule à travers la barrière de potentiel du bord de marche et l'absorption $a(k_x)$ vers les états de volume. La condition de conservation implique :

$$r^2(k_x) + t^2(k_x) + a^2(k_x) = 1 \quad (\text{I.35})$$

L'interdiction d'accumulation de charges implique qu'il y a autant d'électrons absorbés que re-émis par les états de volume vers l'état de surface ; il y a également une transmission équivalente d'un côté à l'autre de la barrière de potentiel¹⁷. Ces deux phénomènes doivent être comptés dans le dénombrement des états électroniques, mais ils ne sont pas cohérents avec l'onde incidente et ne peuvent pas interférer avec celle-ci. Le nombre d'électrons d'énergie inférieure à E à la position x par rapport à la marche s'obtient par une sommation incohérente des termes d'émission vers les états de surface (supposé égal à l'absorption), de transmission et d'interférences entre les ondes incidentes et réfléchies :

$$N(E, x) = 2 \int_0^{k_0} \frac{dk_x}{2\mathbf{p}} \int_{-\sqrt{k_0^2 - k_x^2}}^{\sqrt{k_0^2 - k_x^2}} \frac{dk_y}{2\mathbf{p}} \left(\left| \mathbf{y}_{k_x, k_y}(x, y) \right|^2 + t^2(k_x) + a^2(k_x) \right) \quad (\text{I.36})$$

Or d'après l'expression I.34 de la fonction d'onde réfléchie :

$$\left| \mathbf{y}_{k_x, k_y}(x, y) \right|^2 = 1 + r^2(k_x) + 2r(k_x) \cos(2k_x x + \mathbf{j}(k_x)) \quad (\text{I.37})$$

La condition de conservation de l'équation I.35 implique :

$$N(E, x) = 2 \int_0^{k_0} \frac{dk_x}{2\mathbf{p}} \int_{-\sqrt{k_0^2 - k_x^2}}^{\sqrt{k_0^2 - k_x^2}} \frac{dk_y}{2\mathbf{p}} \left(1 + r^2(k_x) + 2r(k_x) \cos(2k_x x + \mathbf{j}(k_x)) + 1 - r^2(k_x) \right) \quad (\text{I.38})$$

c'est-à-dire :

$$N(E, x) = \frac{2}{\mathbf{p}^2} \int_0^{k_0} dk_x \left(1 + r(k_x) \cos(2k_x x + \mathbf{j}(k_x)) \right) \sqrt{k_0^2 - k_x^2} \quad (\text{I.39})$$

La densité d'états locale est donnée par l'équation I.14 pour le vecteur d'onde k_0 :

$$\mathbf{r}(E, x) = \frac{2}{\mathbf{p}} L_0 \int_0^{k_0} \frac{1 + r(k_x) \cos(2k_x x + \mathbf{j}(k_x))}{\sqrt{k_0^2 - k_x^2}} dk_x \quad (\text{I.40})$$

Le terme de déphasage, variant peu avec k_x , peut être traité en ramenant le calcul à un cas dont la phase est constante égale à $\mathbf{j}' = -\mathbf{p}$ et en faisant une translation de l'axe x de $(\mathbf{j} + \mathbf{p})/k_E$ du bord de marche^{17,20}.

Ceci conduit donc à l'expression pour la LDOS au bord de marche²¹ :

$$\mathbf{r}(E, x) \approx L_0 (1 - r(k_0) J_0(2k_0 x)) \quad (\text{I.41})$$

Ce qui signifie que les modulations spatiales de la LDOS ont la même période spatiale que pour dans le cas d'une marche de potentiel infinie et suivent la même dépendance en $1/\sqrt{x}$. Dans ce cas, le traitement de barrière impénétrable est tout à fait suffisant pour relier la longueur d'onde des modulations au vecteur d'onde de l'état électronique d'énergie E et ainsi accéder à la relation de dispersion de l'état de surface. Cependant, pour une barrière de potentiel finie, l'amplitude de ces modulations est réduite par le terme $r(k_0)$, qui ne dépend pas de la distance à la marche. Il est impossible d'évaluer le coefficient de réflexion sur une marche isolée sans une mesure absolue de la densité d'états locale.

B.III Interaction avec un centre diffuseur

Un autre défaut très commun sur une surface est un centre diffuseur ponctuel : un adatome ou un élément différent du substrat, une lacune monoatomique. Au même titre que dans le cas d'une marche, les défauts ponctuels vont donner naissance à des interférences quantiques^{20,26,27}. La variation de la densité d'états locale de l'état de surface autour d'un diffuseur cylindrique (qui représente l'adsorbat) est donnée par la formule suivante¹⁶ :

$$\Delta r_s(r, E) \propto J_0^2(k_0 r + \mathbf{d}) - J_0^2(k_0 r) \quad (\text{I.42})$$

où \mathbf{d} est le déphasage de l'onde partielle de type « s »,
 r est la distance au centre diffuseur.

Cette expression n'est valable qu'aux basses énergies. A une distance telle que $k_0 r \gg \mathbf{p}$, elle peut être réécrite (d'après l'équation I.30)^{20,26} :

$$\begin{aligned} \Delta r_s(r, E) &\propto \frac{1}{k_0 r} \left[\cos^2 \left(k_0 r - \frac{\mathbf{p}}{4} + \mathbf{d} \right) - \cos^2 \left(k_0 r - \frac{\mathbf{p}}{4} \right) \right] \\ &= \frac{1}{k_0 r} \cos(2k_0 r + \mathbf{d}) \sin \mathbf{d} \end{aligned} \quad (\text{I.43})$$

Ce qui donne, loin du centre diffuseur, des oscillations concentriques de la densité d'états locale de longueur d'onde $\frac{\mathbf{p}}{k_0}$ comme dans le cas d'une marche isolée. Au niveau de Fermi, la longueur d'onde des modulations sera égale à la demi-longueur d'onde de Fermi, ce qui sera exploité en microscopie à effet tunnel pour imager la surface de Fermi des états de Shockley (voir chapitre II).

B.IV Confinement de l'état de surface

Si deux défauts sont proches l'un de l'autre et si les ondes planes décrivant les électrons de l'état de surface conservent leurs phases entre les deux défauts, des effets de confinement apparaissent. Les conditions aux limites de ce « résonateur » impliquent une quantification du vecteur d'onde²⁸. En analogie avec l'optique, deux bords de marche parallèles proches se comporteront comme un résonateur Fabry-Pérot¹⁴. La description de ce système fera intervenir des sous-bandes unidimensionnelles traduisant l'absence de confinement dans la direction parallèle aux marches mais dont les énergies seuil seront fixées par la quantification du vecteur d'onde dans la direction de confinement (perpendiculaire à la marche).

Un îlot nanométrique d'une surface (111) d'un métal noble se comportera comme un objet à zéro dimension pour l'état de surface qui sera confiné dans toutes les directions. Les conditions aux limites appliquées à la forme de l'îlot fixeront, en fonction de la masse effective et la valeur de l'énergie du bas de bande de l'état de Shockley, la position des niveaux discrets d'énergie du résonateur²⁹.

On peut imaginer toutes les formes possibles pour un résonateur. Ces objets peuvent être décrits en première approximation dans le cadre d'une réflexion totale à leurs bords (barrières impénétrables), ce qui permet de calculer l'énergie des différents modes propres avec une assez bonne précision. Pour des systèmes comme Cu(111) ou Ag(111) où les caractéristiques (m^* , E_0^{2D}) sont bien connues, des modèles plus raffinés ont été proposés. Ce sont des modèles de diffusions multiples³⁰ qui permettent de mesurer le déphasage à la réflexion ainsi que le coefficient de réflexion par microscopie tunnel. Il a été montré que le modèle de réflexion totale donne des résultats satisfaisants et comparables aux modèles plus évolués en ce qui concerne la détermination des paramètres^{14,26,29} m^* , E_0^{2D} .

NB : Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur la mise en évidence d'états de Shockley qui n'avaient jusqu'alors pas été étudiés par microscopie tunnel. Pour cela nous avons utilisé des objets de dimensions réduites où l'état de surface est confiné. La masse effective ainsi que l'énergie seuil de l'état de Shockley des systèmes que nous avons étudiés étant inconnues, des modèles de résonateurs parfaits, avec réflexion totale à leurs bords, ont été utilisés comme cela a été fait auparavant pour les systèmes maintenant très connus²⁹. Ces systèmes présentent en outre des particularités propres décrites par la suite qui rendent leur étude délicate, ce qui justifie aussi l'emploi d'un modèle de barrière impénétrable.

B.V Effets inélastiques et phénomènes de décohérence

La microscopie à effet tunnel est un outil de choix pour étudier la durée de vie des états électroniques de surface et les phénomènes de désexcitations car c'est une sonde locale. En effet, les mesures macroscopiques de la durée de vie, comme les spectroscopies d'électrons non locales, donnent des mesures moyennes sous-estimées à cause de l'impossibilité de contrôler le nombre de défauts diffusifs contribuant à la perte de cohérence. La microscopie à effet tunnel permet de se positionner loin de tout défaut et de faire des mesures intrinsèques de durée de vie inélastique. **Cependant ce type d'étude est difficile, tant par l'aspect**

expérimental que par l'aspect de modélisation des différents phénomènes. Cela nécessite **un dispositif expérimental à basse température** (quelques Kelvin) dont nous ne disposons pas pour le moment. Le **choix des matériaux** est crucial et jusqu'à présent ce type de mesures n'a pu aboutir que pour des échantillons **dont les caractéristiques sont parfaitement connues et modélisées** (cuivre, or et argent). Pour ces raisons, ce travail de thèse ne présente pas de mesure quantitative de phénomènes de décohérence, c'est pourquoi ils ne sont décrits que brièvement.

Deux types de processus inélastiques intrinsèques peuvent limiter la durée de vie d'un électron excité loin d'un défaut statique^{18,23} : les interactions électron-électron et les interactions électron-phonon dont l'importance augmente avec l'énergie de l'électron excité.

- L'interaction électron-électron est un phénomène intrinsèque au matériau. Les interactions intra-bande et inter-bande peuvent expliquer les durées de vie observées à basse température (environ 4 K)³¹.
- L'interaction électron-phonon, qui domine près du niveau de Fermi et est constante à plus haute énergie, est beaucoup plus difficile à estimer par microscopie tunnel. Des expériences ont conduit à des estimations par défaut de la longueur de cohérence de phase associée à la variation en température¹⁷.

La figure I.6 montre un exemple d'interaction inélastique sur une terrasse exempte de défaut excepté un bord de marche. Un état électronique de vecteur d'onde $(-k_x, k_y)$, après une réflexion élastique sur le bord de marche voit son vecteur d'onde changé en (k_x, k_y) . Il est ensuite diffusé de façon inélastique, avec ici l'émission d'un phonon, vers un état de vecteur d'onde (q_x, q_y) . Les deux états électroniques, initial (k_x, k_y) et final (q_x, q_y) , ne sont pas cohérents et ne pourront plus donner lieu à des interférences quantiques. Il en résulte une diminution de l'amplitude des oscillations. Le système, en l'absence de centre de diffusion, est homogène et la probabilité de transition inélastique est uniforme sur l'étendue de la terrasse. Il intervient donc une longueur de cohérence de phase l_ϕ qui correspond à la distance moyenne parcourue par une particule entre deux diffusions inélastiques. Les valeurs de la longueur de cohérence de phase sont dépendantes du matériau, de l'énergie et de la température.

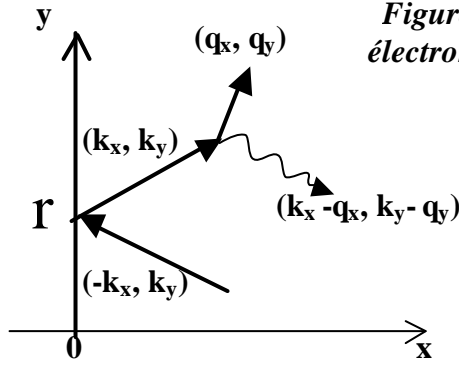


Figure I.6 : schéma d'une interaction électron-phonon sur la terrasse pour un électron réfléchi

En tenant compte de ces effets, la LDOS peut s'écrire, au voisinage d'un bord de marche :

$$r(E, x) \approx L_0 \left(1 - r(k_0) e^{-\frac{2x}{l_\phi}} J_0(2k_0 x) \right) \quad (\text{I.44})$$

Cette fois-ci les oscillations de LDOS s'atténuent de façon exponentielle avec la distance à la marche sur une longueur $l_\phi/2$. L'expression I.44 montre donc que la mesure de la longueur d'atténuation des modulations de la LDOS est un moyen direct¹⁷ de mesurer l_ϕ .

Près du niveau de Fermi et à très basse température l_ϕ est grand et on peut se retrouver proche du cas décrit par des effets élastiques seuls. A plus haute énergie, la longueur de cohérence de phase diminue.

Par exemple¹⁸ pour l'Ag(111) : $l_\phi(E_F, 77K) \geq 25 \text{ nm}$ et pour le Cu(111) : $l_\phi(E_F, 77K) \geq 66 \text{ nm}$. Ces deux valeurs sont très supérieures à la longueur d'onde des modulations de LDOS au niveau de Fermi (de l'ordre du nanomètre). Cette longueur de cohérence de phase correspond à un temps de vie de quelques centaines de femtosecondes très inférieur au temps de passage d'un électron à travers la jonction tunnel d'un microscope (de l'ordre du dixième de nanoseconde pour un courant de 1 nA). Le microscope à effet tunnel mesurera donc toujours un état avec un seul électron excité. On se retrouvera donc sensiblement dans le cas « simple » d'une particule unique ajoutée à la sphère de Fermi.

De très récentes études par microscopie tunnel s'attachent à mesurer la durée de vie des états de surface en utilisant les ondes stationnaires au bord de marche^{18,23,32}, dans des objets à basse dimensionnalité^{33,34} où bien par des mesures de largeur en énergie de niveaux électroniques^{31,35}.

Lorsque l'on utilise un microscope à effet tunnel pour ces mesures de l_ϕ des phénomènes extrinsèques interviennent qui contribuent comme les phénomènes inélastiques à réduire

l'amplitude apparente des ondes stationnaires et/ou à augmenter la largeur en énergie des niveaux électroniques :

- Dans une géométrie confinée si la longueur de cohérence de phase de l'état de Shockley est grande devant la taille du résonateur alors le confinement imparfait et l'absorption aux bords introduisent, après des diffusions multiples, un élargissement des structures électroniques²⁹.
- Les facteurs d'élargissements d'origine expérimentale (électroniques, thermiques...) réduiront la longueur apparente d'observation des ondes stationnaires (cf. : les chapitres où sont présentés les résultats). C'est cette longueur limite d'observation instrumentale qui rend impossible la faisabilité de la mesure de l_ϕ pour les microscopes qui ne sont pas à suffisamment basse température (quelques Kelvin).

Nous venons de présenter les principales caractéristiques de l'état de Shockley et nous avons décrit les principales interactions mises en jeu. Nous avons également indiqué que le microscope à effet tunnel peut sonder les propriétés de ce système qui est une réalisation expérimentale d'un gaz d'électrons bidimensionnel. Pour cela, nous avons mentionné le fait qu'il mesure la densité d'états locale d'une surface. Le chapitre suivant a pour but de montrer, d'un point de vue théorique puis expérimental, pourquoi et comment le microscope à effet tunnel permet d'accéder à cette grandeur, sur les échantillons conducteurs en général puis pour les surfaces des métaux présentant des états Shockley.

II Microscopie tunnel et propriétés électroniques locales

A) Présentation de l'effet tunnel

La microscopie tunnel, découverte en 1982 par Binnig et Rohrer³⁶, est une technique très puissante permettant une étude précise de phénomènes physiques liés aux surfaces, plus précisément aux derniers plans atomiques d'échantillons conducteurs. Ce chapitre a pour but d'expliquer pourquoi le microscope à effet tunnel (STM) possède une formidable résolution spatiale (de l'ordre de l'Angström) et comment celui-ci peut donner des informations non seulement sur la structure atomique de surface mais également sur les propriétés électroniques locales de l'échantillon (à des énergies proches de l'énergie de Fermi). Le STM, en permettant de cartographier la surface dans l'espace direct, offre la possibilité d'isoler et d'étudier un objet unique (atome, îlot, molécule). L'intégralité de cette partie ne s'intéresse qu'à l'effet tunnel élastique, sans changement d'énergie des particules dans la barrière tunnel.

A.I L'effet tunnel en jonction planaire

A.I.1 L'effet tunnel à une dimension

Deux conducteurs séparés par un isolant d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre peuvent échanger des électrons à travers la barrière qui les sépare. Ce phénomène autorisé par la mécanique quantique est appelé effet tunnel. La jonction constituée des deux électrodes et de la barrière isolante est nommée jonction tunnel. Si l'on polarise la jonction en portant les deux électrodes à des potentiels différents, la probabilité de passage d'un électron de l'une à l'autre des électrodes devient asymétrique. Il en résulte un courant baptisé courant tunnel.

Pour un électron libre, la résolution de l'équation de Schrödinger donne un coefficient de transmission T à travers une barrière rectangulaire de largeur d (figure II.1). T varie de façon exponentiellement décroissante avec l'épaisseur de la barrière, son expression est :

$$\text{pour } Kd \gg 1: \quad T \propto e^{-2Kd} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{où} \quad K = \sqrt{\frac{2m(\Phi - E)}{\hbar^2}} \quad (\text{II.2})$$

K^{-1} mesure la portée de l'onde évanescence dans la barrière,
 Φ est la hauteur de la barrière,

E est l'énergie de l'électron de masse m.

Si la particule est un électron au niveau de Fermi d'un métal standard, $\Phi \approx 5 \text{ eV}$, alors le courant tunnel diminue d'un ordre de grandeur lorsque les électrodes s'éloignent de un Angström. Ceci confèrera au STM une très grande sensibilité verticale.

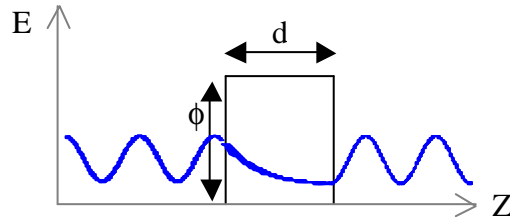
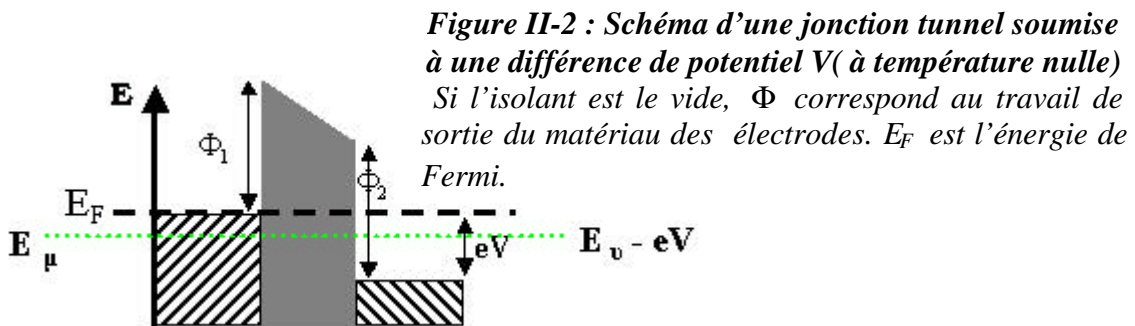


Figure II.1 : Principe de l'effet tunnel à une dimension

A.1.2 Modèle de Bardeen

Dans le cas d'une jonction métal-isolant-métal, le fait d'appliquer une petite tension aux bornes de la jonction a comme effet, en premier lieu, de décaler les niveaux de Fermi des électrodes d'une énergie eV (où V est la tension tunnel supposée très faible devant le travail de sortie) et de permettre aux électrons de l'une des électrodes de trouver des états vides de même énergie dans la seconde électrode. (Figure II.2)



Dans ce cas nous pouvons calculer le courant tunnel entre les deux électrodes en suivant le traitement théorique de perturbation présenté par Bardeen³⁷.

La règle d'or de Fermi exprime le courant tunnel comme tel :

$$I = \frac{2pe}{\hbar} \sum_{m,u} \left((f(E_m)[1 - f(E_n)] - f(E_n)[1 - f(E_m)]) |M_{m,n}|^2 \mathbf{d}(E_m - E_n + eV) \right) \quad (\text{II.3})$$

- E_m et E_n sont les énergies propres associées aux fonctions propres des Hamiltoniens des électrodes indépendantes : H_m et H_n ,
- la fonction $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac,

- la fonction \mathbf{d} indique un processus élastique, sans perte d'énergie lors du passage entre les deux électrodes (ne rentrent en compte que les niveaux d'énergies tels que $E_u - E_m = eV$),
- M_{mn} est l'élément de matrice tunnel.

A température nulle et pour une tension de polarisation de la jonction très faible :

$$I = \frac{2pe^2}{\hbar} V \sum_{m,u} \left(|M_{mn}|^2 \mathbf{d}(E_m - E_F) \mathbf{d}(E_n - E_F) \right) \quad (\text{II.4})$$

où E_F est l'énergie au niveau de Fermi.

Le modèle de Bardeen³⁷ fait intervenir le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques évanescentes issues des électrodes dans la barrière Ψ_n et Ψ_m . La matrice de transfert électronique de part et d'autre de la jonction M_{mn} , est obtenue à l'aide de l'opérateur courant :

$$M_{mn} = -\frac{\hbar^2}{2m_s} \int d\vec{S} \left[\Psi_m^* \vec{\nabla} \Psi_n - \Psi_n \vec{\nabla} \Psi_m^* \right] \quad (\text{II.5})$$

où S est une surface positionnée à l'intérieur de la barrière à travers laquelle le courant est déterminé.

A.II Effet tunnel dans une géométrie de STM

A.II.1 Modèle de Tersoff et Hamann

La géométrie d'un microscope à effet tunnel est différente de celle présentée jusqu'à présent. L'une des électrodes est une pointe et la seconde est la surface à étudier. Elles sont séparées par le vide. Le modèle de Tersoff et Hamann³⁸ étend le modèle de Bardeen à cette géométrie tridimensionnelle. Ce calcul du courant tunnel pour une jonction STM prend également en compte la fonction d'onde de chaque électrode.

1.a Description de la surface

Tersoff et Hamann décrivent les propriétés électroniques de la surface du côté du vide en prenant une fonction d'onde électronique composée d'une onde de Bloch périodique dans le plan de la surface et d'une contribution évanescente hors du plan (direction z) :

$$\Psi_n = \Psi_{\vec{k}_{//}, E}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}_{//}, \vec{G}} \exp[-\mathbf{a}_{\vec{k}_{//}, \vec{G}} z] \exp[i(\vec{k}_{//} + \vec{G}) \cdot \vec{r}_{//}] \quad (\text{II.6})$$

où $C_{\vec{k}_{//}, \vec{G}}$ sont les coefficients de la décomposition de la fonction d'onde en série de Fourier sur le réseau réciproque de surface (\vec{G} est un vecteur quelconque de ce réseau réciproque),

$\vec{k}_{//}$ est la composante de surface du vecteur d'onde,

$$a_{\vec{k}_{//}, \vec{G}} = \sqrt{K^2 + |\vec{k}_{//} + \vec{G}|^2}$$
 est l'inverse de la portée de l'onde évanescente pour $\vec{k}_{//} + \vec{G}$

et E fixés,

K est donné par l'équation II.2 pour $E=E_F$.

1.b description de la pointe du microscope

La pointe du STM est modélisée par une sphère de rayon de courbure R, source d'électrons dont la fonction d'onde évanescente issue du centre de la pointe est choisie de symétrie sphérique (onde de type « s ») (voir figure II.3) :

$$\Psi_m = A_m \frac{e^{-K|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{|\vec{r}-\vec{r}_0|} \quad (\text{II.7})$$

où \vec{r}_0 est la position du centre de la pointe.

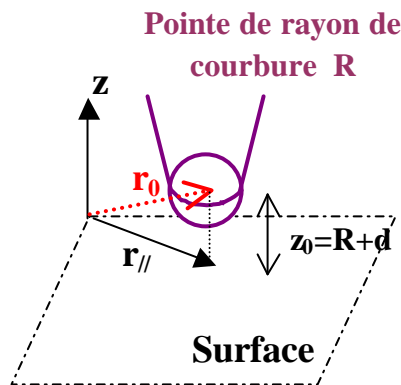


Figure II.3 : schéma de la jonction STM utilisé dans le modèle de Tersoff et Hamman

1.c Les approximations

Le modèle de Tersoff et Hamann prend comme hypothèses supplémentaires :

- une température nulle,
- une tension tunnel V très faible devant le travail de sortie des électrodes choisies métalliques,
- l'approximation d'électrodes indépendantes,
- un travail de sortie Φ équivalent pour les deux électrodes.

1.d L'expression du courant

Les hypothèses ainsi que le choix des fonctions d'ondes décrivant la jonction simplifient grandement le calcul de la matrice de transfert issue de l'expression II.5 :

$$M_{mn} = \frac{-2\mathbf{p} \hbar^2}{m} A_n \Psi_n(\vec{r}_0) \quad (\text{II.8})$$

et le courant tunnel s'écrit alors d'après II.4 :

$$I = \frac{e^2 V}{\hbar} \times \frac{(2\mathbf{p})^3 \hbar^4}{m^2} \sum_m \left(|A_m|^2 \mathbf{d}(E_m - E_F) \right) \sum_n \left(|\Psi_n(\vec{r}_0)|^2 \mathbf{d}(E_n - E_F) \right) \quad (\text{II.9})$$

où apparaissent deux quantités dont les sens physiques sont très importants :

$$\sum_m \left(|A_m|^2 \mathbf{d}(E_m - E_F) \right) = \mathbf{r}_t(E_F) \quad (\text{II.10})$$

est la densité d'états au niveau de Fermi par unité de volume de la pointe.

$$\sum_n \left(|\Psi_n(\vec{r}_0)|^2 \mathbf{d}(E_n - E_F) \right) \propto \mathbf{r}_s(\vec{r}_0, E_F) \quad (\text{II.11})$$

est la densité d'états locale (LDOS) de la surface au niveau de Fermi (non perturbée par la pointe) et mesurée au centre de courbure de la pointe, en \vec{r}_0 .

L'expression du courant tunnel s'écrit alors³⁸ :

$$I = \frac{e^2 V}{\hbar} \mathbf{b} \mathbf{r}_s(\vec{r}_0, E_F) \mathbf{r}_t(E_F) \quad (\text{II.12})$$

où \mathbf{b} est une constante.

Cette expression implique qu'une image de microscopie tunnel, réalisée à très basse tension et à très basse température représente la variation spatiale de la LDOS de la surface (isolée) au niveau de Fermi.

La symétrie de la fonction d'onde des électrons de la pointe implique une grande sensibilité spatiale pour le STM. Cette résolution latérale est liée à la portée des ondes évanescente (évaluée en Å dans cette expression): $\Delta r_{//} \propto \sqrt{2K^{-1}z_0} \approx 1,4\sqrt{R+d}$ avec $K \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ et (R, d) exprimés en Å. Ce qui fixe la limite de résolution à quelques Å lorsqu'il y a un quasi-contact entre la pointe et la surface. Ceci explique la faculté du STM à obtenir des images à la résolution atomique pour des surfaces présentant une modulation de la densité d'états locale suffisamment importante (par exemple la surface dite «7×7» du Si(111)³⁹). Pour les métaux, cette modulation devrait correspondre à une corrugation inférieure au dixième d'Angström. Expérimentalement, on observe des corrugations plus élevées, ce qui sera discuté plus tard dans ce chapitre.

Le contenu de ce paragraphe introduit la sensibilité du STM aux propriétés électroniques. **Le modèle de Tersoff et Hamann est bien vérifié expérimentalement pour des mesures à**

basse tension et à faible température. Cependant bon nombre des résultats présentés par la suite se rapportent à des mesures à des polarisations de l'ordre de quelques centaines de millivolts et à des températures variables. Il est donc nécessaire d'apporter des modifications à ce modèle pour prendre en compte l'effet de ces deux paramètres et pour décrire les quantités mesurées par les différents modes de fonctionnement du STM.

A.II.2 La dépendance du courant avec la tension

Le calcul de Tersoff et Hamman peut être exprimé avec les mêmes hypothèses en généralisant l'équation II.12 de façon simple :

$$I(\vec{r}_0, V) = \frac{e^2 V}{\hbar} \mathbf{b} \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \mathbf{r}_s(\vec{r}_0, E) \mathbf{r}_t(E - eV) \quad (\text{II.13})$$

Cette expression n'est valable que lorsque V est faible devant le travail de sortie des électrodes et que la tension de polarisation de la jonction n'affecte pas la forme des fonctions d'onde des électrodes⁴⁰. Dans la limite où la tension tunnel tend vers zéro, nous retrouvons l'expression de Tersoff et Hamman (II.12). A tension finie, pour prendre en compte l'effet de déformation de la barrière avec la tension, Tosatti et Chen⁴¹ puis Lang⁴⁰, proposent d'exprimer la densité d'états locale de la surface comme suit :

$$\mathbf{r}_s(\vec{r}_0, E) = \mathbf{r}_s(\vec{r}_//, E) T(E, V, z) \quad (\text{II.14})$$

où $\mathbf{r}_s(\vec{r}_//, E)$ est la LDOS de la surface évaluée à la verticale sous la pointe,

$T(E, V, z)$ correspond au coefficient de transmission à travers la barrière que l'on choisit triangulaire (comme dans la figure II.2 où l'on néglige le potentiel image ; dans ce cas, l'électrode 1 est la pointe (t), l'électrode 2 est la surface (s)). La hauteur moyenne de la barrière est alors donnée dans le cadre de l'approximation WKB^{40,41} :

$$\overline{\Phi} = \frac{\Phi_t + \Phi_s}{2} + \frac{eV}{2} - E = \Phi - E + \frac{eV}{2} \quad (\text{II.15})$$

Une nouvelle longueur d'atténuation est définie :

$$\tilde{\mathbf{K}} = \sqrt{\frac{2m\overline{\Phi}}{\hbar^2}} \quad (\text{II.16})$$

où l'on néglige la composante parallèle du vecteur d'onde⁴⁰.

Le coefficient de transmission est défini par :

$$T(E, V, z) = \exp(-2\tilde{\mathbf{K}}z) \quad (\text{II.17})$$

NB : Pour tenir compte d'une éventuelle dépendance en $\vec{k}_{//}$ de \tilde{K} , il est envisageable de réécrire l'équation II.16 en posant :

$$\tilde{K}^2 = k_{//}^2 + \frac{2m\overline{\Phi}}{\hbar^2} \quad (\text{II.18})$$

Ce qui revient à ne considérer que la composante perpendiculaire de l'énergie ($E_{\perp} = E - \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m}$) dans l'expression II.15.

Le courant tunnel à tension finie s'exprime, d'après l'expression II.13 :

$$I(\vec{r}_0, V) = \frac{e^2 V}{\hbar} \mathbf{b} \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E) \mathbf{r}_t(E - eV) T(E, V, z) \quad (\text{II.19})$$

Cette description implique que les états contribuant majoritairement au courant tunnel sont ceux pour lesquels la barrière est la plus faible^{19,40,42}. Pour une tension de polarisation de la surface positive, on sonde bien les états vides du matériau. Cependant, il apparaît aussi qu'en états pleins, c'est à dire pour une tension de polarisation négative de la surface par rapport à la pointe, la structure électronique de la pointe à eV au dessus du niveau de Fermi est déterminante¹⁹.

A.II.3 La spectroscopie tunnel

L'expression II.19 montre qu'à tension finie tous les états électroniques de l'échantillon compris entre l'énergie de Fermi et $E_F + eV$ contribuent au courant tunnel avec un poids variable. Idéalement, il est possible d'extraire la LDOS de la surface d'une caractéristique $I(V)$. Cependant ceci n'est possible qu'en première approximation ; en dérivant le courant tunnel par rapport à la tension, on obtient d'après l'équation II.19 :

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} \propto \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E_F + eV) T(E_F + eV, V, z) \mathbf{r}_t(E_F) + \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \mathbf{r}_t(E - eV) \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E) \frac{dT(E, V, z)}{dV} \\ - e \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \frac{d\mathbf{r}_t(E - eV)}{dE} \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E) T(E, V, z) \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Pour une densité d'états « lisse » de la pointe ($\frac{d\mathbf{r}_t(E)}{dE} \approx 0$), l'expression II.20 devient :

$$\frac{dI}{dV} \propto \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E_F + eV) T(E_F + eV, V, z) \mathbf{r}_t(E_F) + \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \mathbf{r}_t(E - eV) \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E) \frac{dT(E, V, z)}{dV}$$

(II.21)

Hörmandinger¹⁹ a montré que le second terme de l'expression II.21 est négligeable pour des énergies très faibles devant le travail de sortie des électrodes, correspondant à des tensions tunnel inférieures à 0,2 V. **Les calculs de Lang⁴⁰ ont montré que ce second terme, lorsqu'il est pris en compte, ne déplace que faiblement la position en énergie des structures électroniques de la surface.** Ces deux arguments nous conduisent à considérer l'approximation suivante dans la plupart des cas :

$$\frac{dI}{dV} \propto \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E_F + eV) T(E_F + eV, V, z) \quad (\text{II.22})$$

où la conductance tunnel est proportionnelle à la densité d'états locale si le coefficient de transmission est lentement variable avec V.

A.II.4 L'élargissement thermique

Pour tenir compte de la température, il faut prendre en compte les fonctions d'occupation de Fermi-Dirac $f(E, T)$ de chaque électrode :

$$I \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dE \mathbf{r}_t(E - eV) \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E) T(E, V, z) [f(E - eV, T_t) - f(E, T_s)] \quad (\text{II.23})$$

où T_t et T_s sont respectivement les températures de la pointe et de la surface.

En réutilisant les approximation nous conduisant à II.22, l'expression de la conductance tunnel s'écrit alors :

$$\frac{dI}{dV} \propto - \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{df(E - eV, T_t)}{dE} \mathbf{r}_s(\vec{r}_{//}, E) T(E_F + eV, V, z) \quad (\text{II.24})$$

La fonction $-\frac{df(E - eV, T)}{dE}$ est proche d'une gaussienne, centrée en $E = eV$ et de largeur à mi-hauteur d'environ $3,5 k_B T$.

L'expression II.24 montre que la température donne lieu à un élargissement des structures sur les spectres de conductance tunnel par rapport aux structures électroniques de la densité d'états locale de la surface. Cet élargissement est de l'ordre de $3,5 k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzmann)²⁵. Il apparaît donc nécessaire d'utiliser un microscope à basse température pour étudier les propriétés électroniques. Plus les structures électroniques que l'on voudra étudier seront fines plus la température du système doit être faible.

A.II.5 Les limites de la pointe « s »

La prise en compte d'une onde sphérique (type « s ») issue de la pointe ne permet pas d'expliquer les corrugations importantes mesurées par STM sur certaines surfaces. William Sacks⁴³ a récemment souligné l'importance que les autres orbitales électroniques de la pointe (toujours présentes et parfois dominantes par rapport aux orbitales « s ») peuvent avoir pour expliquer la résolution du STM. Comme le montre l'expression II.5 de la matrice de transfert, la forme des fonctions d'onde de la pointe et de la surface est déterminante dans la validité des expressions du courant tunnel données jusqu'à présent (II.12, II.19). Vázquez de Parga et collaborateurs⁴⁴ ont montré expérimentalement et théoriquement que la structure de la pointe peut changer de façon dramatique les spectres tunnel mesurés sur une surface de Cu(111).

La plupart des formules proposées pour le courant tunnel et pour la conductance tunnel prennent en compte **une densité d'états constante près de l'énergie de Fermi pour la pointe**. Cette dernière hypothèse se trouve **souvent expérimentalement justifiée pour des pointes bien préparées**. **Cela nécessite cependant de reproduire les expériences avec différentes pointes pour s'assurer de ne pas avoir d'artefacts dus à leurs structures électroniques**. Ce souci de reproductibilité a été permanent pour tout les résultats présentés dans ce manuscrit.

B) Topographie et propriétés électroniques des métaux avec un STM

B.I Le Microscope à Effet Tunnel

Le STM consiste, dans sa version la plus simple (figure II.4), en une jonction tunnel dont les électrodes sont respectivement une pointe métallique et la surface à étudier.

Une différence de potentiel dont la valeur absolue est inférieure au travail de sortie des électrodes est appliquée aux bornes de la jonction. L'air, un gaz neutre ou le vide jouent le rôle d'isolant séparateur. La pointe est approchée à une distance de quelques Angströms de la

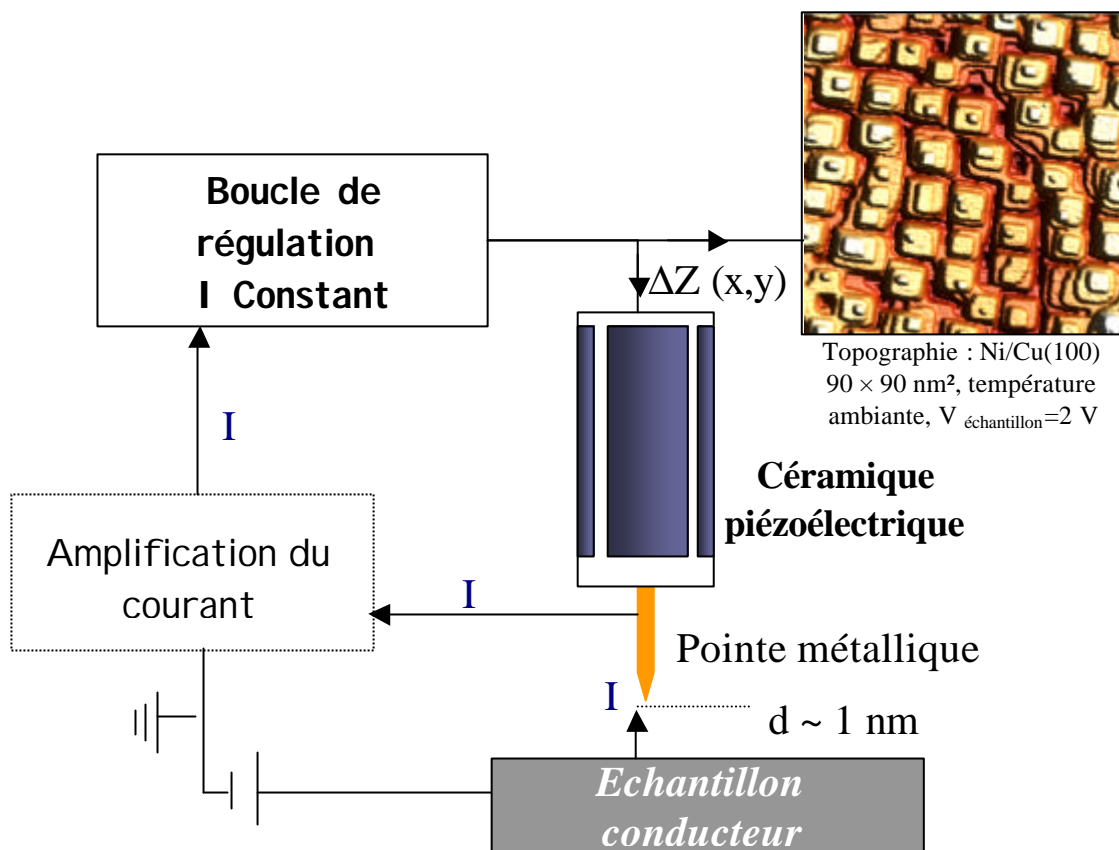


Figure II.4 : Schéma de fonctionnement d'un STM en mode courant constant.

surface de sorte que l'épaisseur de la barrière tunnel devient suffisamment faible pour qu'un courant traverse la jonction. **A l'aide de céramiques piézoélectriques, le courant tunnel est gardé constant par éloignement ou rapprochement de la pointe. En enregistrant les variations de la longueur des piézoélectriques** lorsque la pointe se déplace latéralement au-dessus de la surface, **une image dont le contraste est directement lié à la topographie est reconstituée** (exemple : image de la figure II.4). Nous avons vu cependant que le courant tunnel contient des informations liées aux propriétés électroniques locales de la surface. Les paragraphes suivants montrent les différentes techniques instrumentales mises en œuvre pour extraire ces informations avec un STM. Nous prendrons comme modèle l'état de Shockley de Cu(111).

B.1.1 La surface Cu(111)

Le cuivre est un métal noble de structure cristallographique cubique face centrée. La face (111) présente une symétrie triangulaire et n'est pas reconstruite. La distance inter-atomique sur la surface est de 2,55 Å et la hauteur de marche est 2,08 Å. Les états électroniques proches du niveau de Fermi sont fortement délocalisés, les images en résolution atomique présentent une corrugation apparente très faible et sont difficile à réaliser. La préparation sous ultra-vide du monocristal de cuivre est présentée dans le chapitre IV.

B.1.2 Mesure de la longueur d'onde de Fermi de l'état de surface de Cu(111)

D'après la théorie de Tersoff et Hamann une image STM à basse tension et à basse température représente les variations spatiales de la LDOS de la surface à l'énergie de Fermi. Ceci, peut être mis à profit pour obtenir une image de la surface de Fermi de l'état de Shockley de Cu(111). Comme vu précédemment dans le chapitre I, partie 2, l'état de surface interagit avec des défauts ponctuels de la surface, ce qui conduit à des ondes stationnaires concentriques. Au niveau de Fermi les modulations de LDOS sont de longueur d'onde $\frac{v_F}{k_F}$ et

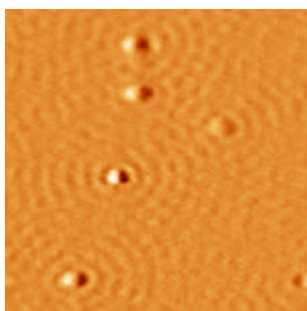


Figure II.5 : Image topographique de Cu(111)
 $30 \times 30 \text{ nm}^2$, Température : 40 K
 $V_{\text{échantillon}} = 10 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$
 Les modulations concentriques de la LDOS autour des impuretés ponctuelles apparaissent nettement

peuvent être directement observées en STM par une image topographique à basse tension (figure II.5).

La longueur d'onde de Fermi peut être évaluée en mesure directe sur les images ou bien être mesurée sur la transformée de Fourier (TF)⁴⁵⁻⁴⁷. L'image en TF fait apparaître la surface de Fermi de l'état de Shockley. Dans le cas de Cu(111), celle-ci est de symétrie circulaire (figure II.6).

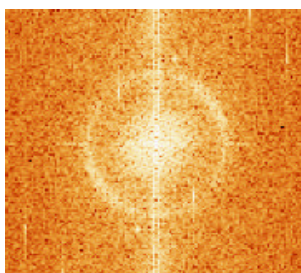


Figure II.6 : Transformée de Fourier de l'image topographique de Cu(111) (figure II.5)

Le cercle correspond à la surface de Fermi de l'état de Shockley. Les taches ponctuelles et les lignes sont dues aux bruits de mesure.

Les valeurs de la longueur d'onde de Fermi issues de nos mesures peuvent être comparées à la littérature :

Tableau II.7 : comparaison de notre mesure de la longueur d'onde de Fermi de l'état de Shockley de Cu(111) réalisée par STM avec celle de la littérature :	
Photo-émission⁴⁸ à 30 K :	Mesure directe en STM sur plusieurs périodes (images réalisées à 40 K) :
$l = l_F / 2 \sim 1,46 \text{ nm}$	$l = 1,44 \pm 0,05 \text{ nm}$

B.1.3 La topographie à plus haute tension tunnel

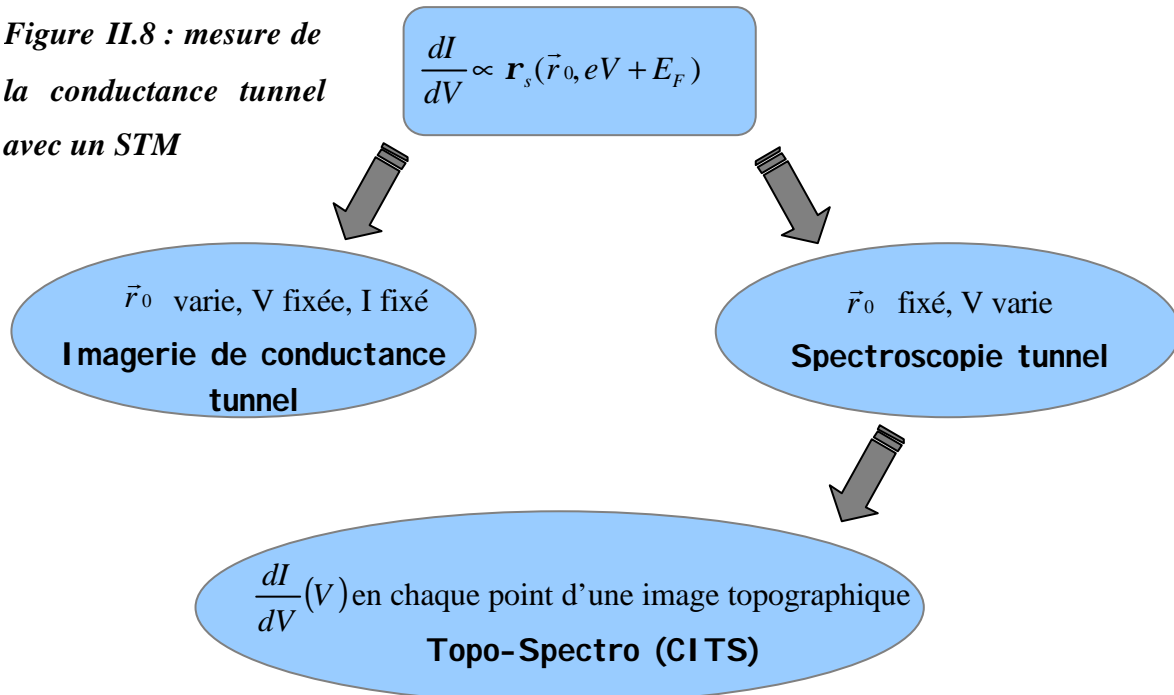
L'expression II.19 du courant tunnel à tension plus importante fait intervenir un continuum d'états entre E_F et $E_F + eV$ et par conséquent un continuum de vecteurs d'onde pour l'état de surface. Dans le cas du cuivre, lorsque la tension tunnel est de l'ordre de quelques centaines de millivolts, les ondes stationnaires n'apparaissent plus sur l'image en topographie.

Ceci s'explique par le fait que toutes les longueurs d'onde entre $\frac{l(E_F)}{2}$ et $\frac{l(E_F + eV)}{2}$ interviennent, ce qui donne en moyenne une corrugation électronique lisse.

B.II Mesures de conductance tunnel

D'après la relation II.22 et à basse température, on voit apparaître plusieurs façons d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques locales correspondant à des énergies différentes de l'énergie de Fermi (figure II.8).

Figure II.8 : mesure de la conductance tunnel avec un STM



Les différentes techniques de mesures de conductance tunnel sont introduites ci-après et leurs réalisations expérimentales sont discutées ci-dessous.

Une image de conductance tunnel à tension fixée correspond à une cartographie de la LDOS de la surface à l'énergie $E = E_F + eV$.

Si l'on gèle la position de la pointe au dessus de la surface en $\vec{r} = \vec{r}_0$, la mesure de la dérivée du courant par rapport à la tension nous donne **une mesure locale de la LDOS en fonction de l'énergie** : c'est la **Spectroscopie Tunnel (STS)**.

Enfin, un ensemble complet de données est obtenu en réalisant **une spectroscopie tunnel en chaque point d'une image topographique** : ce mode de fonctionnement est appelé **Topo-Spectro** ou **Current Imaging Tunneling Spectroscopy (CITS)**.

B.II.1 Spectroscopie tunnel de Cu(111)

Le premier spectre tunnel effectué sur la face (111) du cuivre a été réalisé en 1993²⁰ et cette signature de l'état de surface est maintenant considérée comme une référence. La figure II.9 montre un spectre (moyenne sur 100 spectres) que nous avons réalisé sur cet échantillon et qui

a servi de test pour notre STM lorsque nous avons commencé à nous intéresser aux états de surface dispersifs.

La présence d'un état de Shockley apparaît sur le spectre comme une structure très marquée avec une franche augmentation de la conductance à l'énergie correspondant au seuil de l'état de surface : à environ $-0,430$ eV à 100K. Cette valeur est à comparer avec celle déduite par photoémission : $-0,390$ eV à température ambiante¹³ et $-0,435$ eV à 30 K⁴⁸. La position de l'énergie du bas de bande est connue pour varier avec la température à cause de la contraction thermique du réseau^{49,50}. La valeur mesurée en spectroscopie tunnel correspond bien à celle de Cu(111).

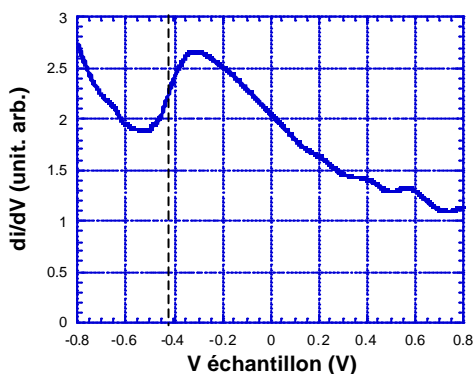


Figure II.9 : Spectroscopie tunnel de Cu(111)

Température : 100 K
Conditions d'asservissement :
 $V_{\text{échantillon}} = 0,8$ V , $I = 1$ nA

Si la spectroscopie tunnel représentait parfaitement la LDOS d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres alors le spectre devrait être en forme de marche positionnée à l'énergie du bas de bande. Or la figure II.9 représentant le spectre tunnel pris sur le Cu(111) possède une forme sensiblement différente.

Cependant en STM plusieurs phénomènes peuvent modifier l'allure du spectre:

- Le second terme de l'expression II.21 n'est plus négligeable à forte tension,
- la contribution des états de volumes ajoute un fond continu au spectre, cette contribution rapportée à celle de l'état de surface peut varier avec l'énergie,
- la température de la surface et de la pointe («chaude») qui va «arrondir» les structures (voir expression II.24),
- l'effet du champ électrique sur la LDOS qui est difficilement quantifiable et qui peut faire varier la position du seuil du pic en spectroscopie de quelques dizaines de meV²⁴,
- la structure électronique de la pointe qui peut jouer un rôle considérable⁴⁴,
- la délocalisation du poids de l'état de surface vers le volume avec l'énergie.

Certaines de ces considérations peuvent être prises en compte dans des calculs de courant tunnel et permettent de retrouver théoriquement le spectre standard de la figure II.9^{19,44}.

B.II.2 Mise en évidence du caractère dispersif de l'état de Shockley de Cu(111) : imagerie de conductance tunnel

La mesure par STM de la dispersion de l'état de surface de Cu(111)²⁰ est, avec celle de Au(111)²⁵, la plus ancienne. Le signe de la dispersion (signe de la masse effective de l'état de surface) impose le sens de variation de la longueur d'onde des modulations de LDOS autour des défauts en fonction de l'énergie (voir Chapitre I). Pour une masse effective positive (négative), la norme du vecteur d'onde de l'état de surface augmentera (diminuera) avec l'énergie, et donc la longueur d'onde des modulations de la LDOS diminuera (augmentera). Cette dispersion est directement observable en comparant des images de conductance tunnel enregistrées à différentes tensions près d'un bord de marche isolé (la technique de mesure est détaillée en B.III). Par exemple, la figure II.10 montre deux images de conductance tunnel près d'une dislocation vis sur Cu(111) à deux énergies différentes. Lorsque la tension de l'échantillon passe de -200 mV à +200 mV, la longueur d'onde des oscillations diminue ce qui prouve que la masse effective de l'état de surface est positive. Un petit pas vers la mesure de dispersion complète !

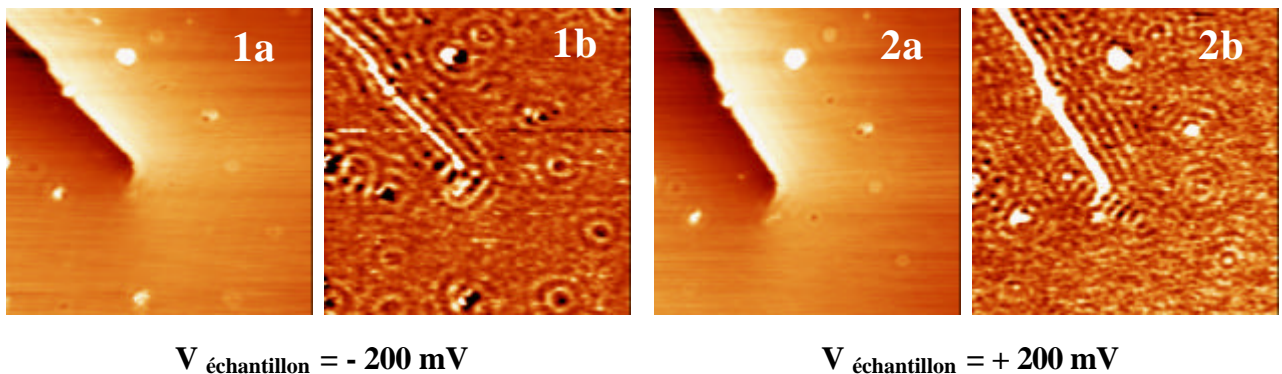


Figure II.10 : Observation du rétrécissement de la longueur d'onde des modulation de la LDOS en fonction de l'énergie

Taille des images : $40 \times 40 \text{ nm}^2$, température : 40 K, modulation : 20 mV pic à pic, $I = 1 \text{ nA}$
Image d'une dislocation vis sur le Cu(111) et interaction avec l'état de surface

1a), 2a) : images topographiques et respectivement 2a), 2b) : images de conductance tunnel correspondantes

Comme montré dans le chapitre I, la longueur d'onde des modulations perpendiculaires au bord de marche est reliée à la dispersion avec $E = E_F + eV_{\text{échantillon}}$ et $k_{\perp}(E) = \frac{P}{I_m(E)}$.

Le moyen le plus direct pour obtenir la relation de dispersion semble donc de réaliser un ensemble d'images de conductance tunnel près d'un bord de marche à différentes tensions^{20,25,47,51}. Toutefois extraire une relation de dispersion de telles images n'est pas toujours possible, notamment lorsque les marches sont proches et donnent lieu à des effets de confinement électronique. Dans ce cas, nous n'accédons qu'à des valeurs discrètes du moment parallèle et non pas à une distribution continue comme c'est le cas pour une marche libre (voir chapitre I). Sur la figure II.11, nous voyons en a) une image topographique de la surface présentant un îlot allongé en forme de lame parallèle. La largeur de cet îlot est d'environ 14 nm. Les images suivantes correspondent à des images de conductance tunnel acquises en boucle de régulation fermée. On voit nettement les maxima parallèles aux bords de l'îlot dans la LDOS. Leur nombre augmente au fur et à mesure que l'énergie augmente : à -150 meV, 7 maxima sont visibles alors qu'on en compte 10 à 200 meV.

La position des maxima est liée à l'énergie des états sondés, à la masse effective des électrons de l'état de surface ainsi qu'au déphasage de la fonction d'onde à la réflexion (les modules des coefficients de réflexion des bords du résonateur ne modifient que l'amplitude des

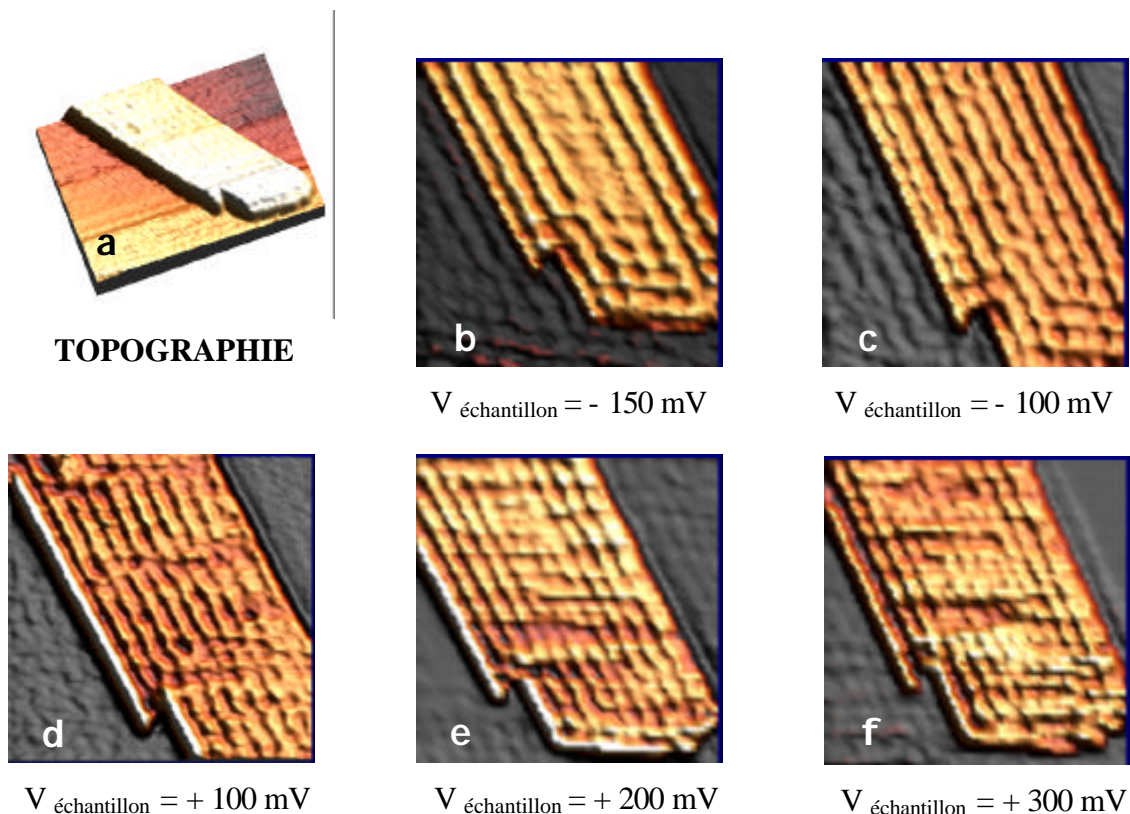


Figure II.11 : confinement de l'état de surface de Cu(111) dans un résonateur
taille des images : $22,5 \times 22,5 \text{ nm}^2$, température : 100 K, $I = 1 \text{ nA}$
a) : topographie à 100mV , b) à f) conductance tunnel à différentes tensions

variations de LDOS)^{14,29}. L'analyse de la variation du nombre de maxima avec la tension tunnel permet d'estimer les différentes valeurs des énergies des sous bandes et de retrouver la masse effective et l'énergie seuil de l'état de Shockley. Cette procédure est détaillée dans le chapitre IV, pour le cas d'un résonateur linéaire de nickel sur Cu(111).

B.III Technique d'acquisition de la conductance tunnel

B.III.1 L'imagerie de conductance

Les images de conductance tunnel sont réalisées à courant constant (en boucle de régulation fermée). La quantité dI/dV est obtenue de façon analogique par l'intermédiaire d'une détection synchrone (voir figure II.12). En première approximation, cette dérivée est proportionnelle à la LDOS de la surface (Equation II.22). Pour ce faire il faut ajouter une composante alternative à la tension tunnel dont la fréquence doit être choisie supérieure à la fréquence de coupure de la boucle d'asservissement du microscope et en dessous de la fréquence de coupure du préamplificateur de courant du STM. En effet la réponse en courant due à la modulation doit être amplifiée pour être traitée mais ne doit pas perturber la boucle de régulation de la distance pointe-surface. Si la composante modulée de la tension tunnel est suffisamment faible devant la composante constante alors le courant tunnel se décompose en série de Taylor :

$$I(V_0 + V \cos \omega t) = I_0(V_0) + V \frac{dI}{dV}(V_0) \cos(\omega t + j) + \dots \quad (\text{II.25})$$

où $V_0 \gg V$

ω est la pulsation de la modulation de tension

j est un déphasage

La détection synchrone est aussi la source de la modulation de tension à la fréquence de référence. Le courant tunnel en sortie du préamplificateur de courant est traité par la détection synchrone qui en extrait la composante à la fréquence de référence ω , qui correspond à la conductance tunnel à la tension V_0 (multipliée par l'amplitude de modulation). On obtient donc en enregistrant la variation de la longueur des piézoélectriques une image de topographie, et en simultanément, la sortie de la détection synchrone nous donne la cartographie de la LDOS à l'énergie $E_F + eV_0$. La constante de temps t de la détection synchrone et la vitesse de balayage doivent être ajustées afin que chaque point de l'image corresponde à un temps de

mesure supérieur à t (un exemple de nos paramètres standards pour une image de 256×256 points : fréquence de modulation = 11 kHz, constante de temps = 3ms, fréquence de balayage = 0,60 Hertz). La tension tunnel de référence ainsi que l'amplitude de modulation sont données systématiquement par la suite.

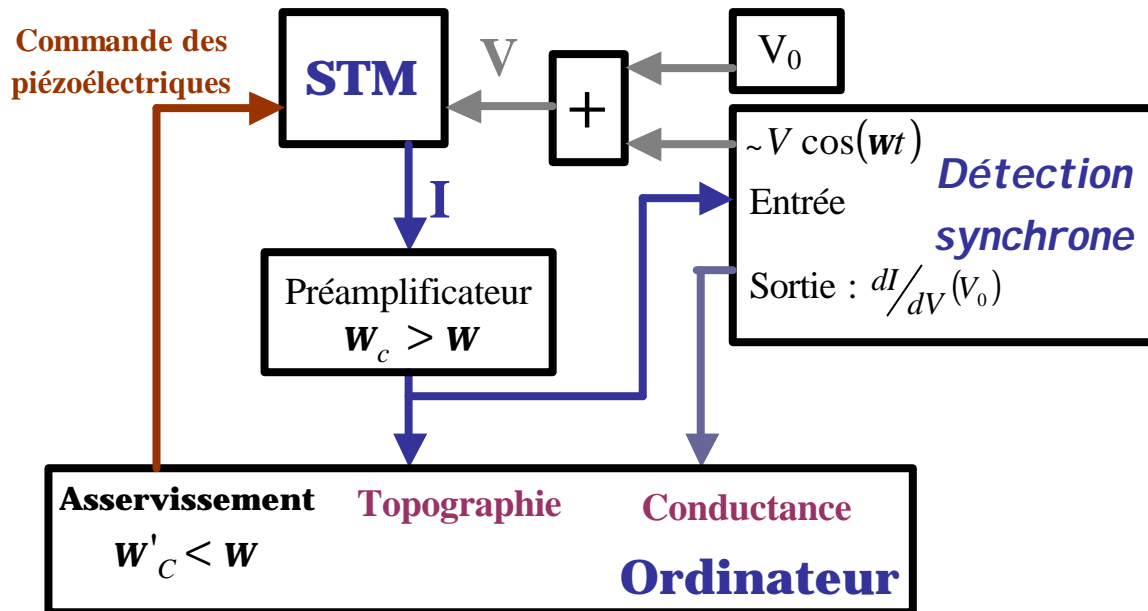


Figure II.12 : schéma du montage expérimental permettant de faire de l'imagerie de conductance en boucle de régulation fermée

B.III.2 La spectroscopie tunnel et la CITS

Pour enregistrer un spectre tunnel, il est nécessaire de fixer la position de la pointe par rapport à la surface. Pour cela, le programme d'acquisition commande l'ouverture de la boucle d'asservissement. Une rampe de tension linéaire est appliquée à l'échantillon pendant l'acquisition d'un spectre $I(V)$ qui dure une centaine de millisecondes. La boucle d'asservissement est ensuite refermée et la pointe reprend sa hauteur de référence pour le spectre suivant. Le temps d'ouverture de la boucle doit être le plus faible possible pour éviter la dérive de la pointe mais être suffisant pour que le signal soit amplifié, échantillonné et collecté sans déformation (512 points par spectre à comparer à la fréquence de coupure du préamplificateur : (15 kHz) et à la fréquence d'échantillonnage de la carte d'acquisition de l'ordinateur : (18 kHz) . Plusieurs spectres (quelques dizaines) sont réalisés à la suite afin de faire disparaître une partie des imperfections instrumentales dans la moyenne (bruit électronique, vibrations, ...). La moyenne de ces spectres est dérivée numériquement pour obtenir une mesure locale de la variation de la LDOS en fonction de l'énergie.

Pour réaliser une CITS un spectre unique est réalisé en chaque point de l'image topographique. On peut alors reconstruire à partir de ces spectres un ensemble d'images de

conductance à différentes énergie réalisées en boucle d'asservissement ouverte. Entre chaque spectre l'asservissement au courant et à la tension de référence (I,V) est repris, ce qui permet d'enregistrer une image topographique et de fixer également la distance pointe-surface. Les conditions d'asservissement entre chaque spectre sont discutées plus précisément ci-dessous.

B.III.3 Influence de la tension d'asservissement lors des mesures en boucle fermée

Le choix de faire des mesures en boucle d'asservissement ouverte ou fermée dépendra de la tension tunnel, donc de l'énergie à laquelle nous voulons étudier les propriétés électroniques de l'échantillon. Pour mesurer la variation spatiale de la densité d'états locale de la surface à l'énergie de Fermi, une image de topographie à très faible tension est suffisante (d'après Tersoff et Hamman : équation II.12). Pour accéder à des énergies différentes, il faut utiliser l'imagerie de conductance (boucle fermée), la spectroscopie ou la CITS (boucle ouverte).

Nous avons vu (équation II.19) que le courant tunnel à la tension V , qui fixe la distance pointe-surface en boucle fermée, fait intervenir la topographie mais aussi la LDOS. Lorsque l'on fait une mesure de conductance tunnel en boucle fermée à basse tension, il y a redondance entre le signal que l'on cherche à retrouver avec la détection synchrone et l'image topographique. Berndt et collaborateurs³⁴ ont montré que l'imagerie de conductance tunnel ne reproduit pas la cartographie de la LDOS pour des faibles tensions d'asservissement. Nous montrons ici, sur la figure II.13, le même effet sur le Cu(111).

Nous avons vu également qu'une image topographique à tension élevée (à courant constant) reflète essentiellement la morphologie de la surface. En pratique, il faudra toujours vérifier que l'image topographique accompagnant l'image de conductance ne montre pas de sensibilité aux variations des propriétés électroniques.

De même, lorsque l'on effectue des mesures de conductance en boucle ouverte, pour la CITS, la tension doit être judicieusement choisie. L'asservissement entre les spectres doit fixer la position de la pointe pour chaque point de l'image à une distance constante de la surface, qui ne varie pas avec les propriétés électroniques locales. Il faut noter que une fois l'asservissement lâché, le spectre permet d'étudier aussi les propriétés électroniques proches de l'énergie de Fermi. Ce que ne peut pas faire l'imagerie de conductance en boucle d'asservissement fermée.

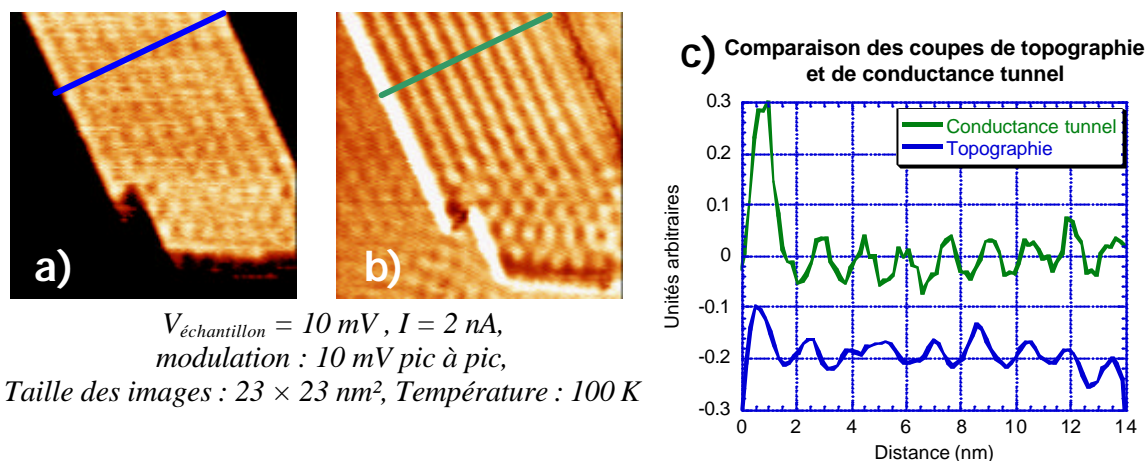


Figure II.13 : Comparaison entre topographie et image de conductance à faible tension

a) image topographique saturée d'un résonateur de Cu sur Cu(111)

b) image de conductance tunnel correspondante

c) coupe des images de topographie et de conductance tunnel

La topographie, à basse tension, est sensible aux modulations de la LDOS. La coupe fait apparaître une nette différence entre la topographie et la conductance. Dans ce cas, l'image de conductance ne correspond pas à la LDOS et doit être écartée.

Le tableau II.14 récapitule les modes d'utilisation du STM les plus adéquats pour cartographier la LDOS en fonction de l'énergie des structures électroniques étudiées. Le temps d'acquisition de données est également indiqué.

Tableau II.14 : récapitulatif sur les modes de fonctionnement du STM pour mesurer les variations spatiales de la LDOS		
Energie (valeur absolue)	Type d'imagerie adaptée	Temps caractéristique
$\approx E_F$	Topographie à basse tension (ou CITS)	1 min par image (ou 45 min)
Forte énergie ($> \approx 200 \text{ meV}$)	Imagerie de conductance tunnel en boucle fermée	Environ 7 min
Energie inférieure (dont E_F)	CITS	45 min

B.IV Le mode film

En enregistrant plusieurs images de la même zone de la surface, il est possible en les mettant bout à bout de réaliser un film et d'ainsi observer la cinétique d'un phénomène (voir figure II.15). Le programme d'acquisition de données permet également de corriger la dérive de la pointe en réalisant des corrélations entre les images du film et en changeant en conséquence les coordonnées de départ de la pointe lors du balayage.

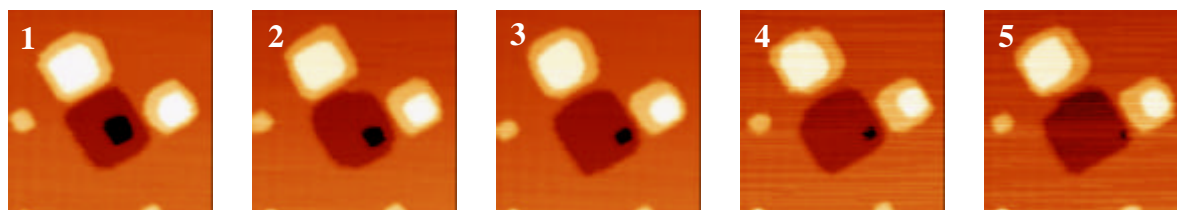


Figure II.15 : Images topographiques acquises en mode film de la surface d'Ag(100)

$36 \times 36 \text{ nm}^2$, température ambiante

$V_{\text{échantillon}} = 10 \text{ mV}$, $I = 0,3 \text{ nA}$, temps d'acquisition : 45 min

La diffusion d'atomes d'argent, thermiquement activée, tend à combler la lacune centrale et à faire disparaître les îlots afin de minimiser la rugosité de l'échantillon et son énergie de surface.

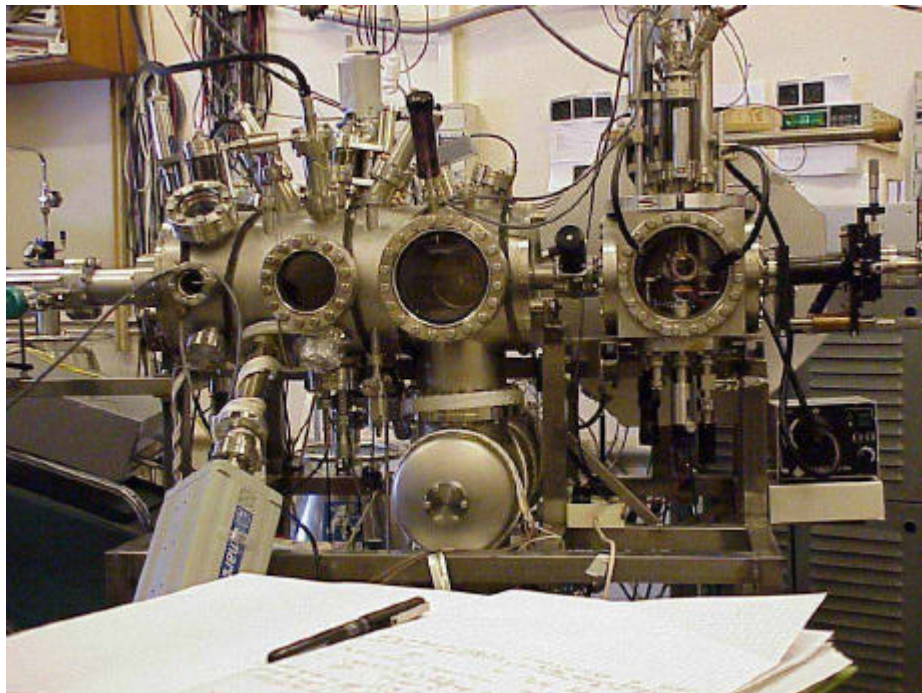
Notre logiciel permet l'acquisition d'un film de topographie et du film de conductance tunnel (en boucle fermée) correspondant.

C) Notre dispositif expérimental

Notre système, réalisé au laboratoire⁵², est bien équipé pour une étude spectroscopique des propriétés électroniques des surfaces sur des substrats ou des couches minces métalliques. Dans cette partie, sont présentées les particularités du dispositif notamment en ce qui concerne la préparation des échantillons, leur caractérisation et leur étude par microscopie tunnel.

C.I Vue d'ensemble

Le bâti du système (voir photo II.16) est composé de deux chambres indépendantes maintenues sous ultra-vide (UHV) par deux pompes ioniques et reposant sur plusieurs chambres à air. Celle-ci servent à isoler le dispositif du sol et à atténuer les vibrations de haute fréquence. La première chambre est consacrée à la préparation des échantillons, des pointes, à la caractérisation cristallographique et chimique de la surface des échantillons et au contrôle de la qualité du vide. La seconde chambre est uniquement dédiée au stockage des échantillon



*Photo II.16 : photo du système expérimental
A gauche : la chambre de préparation
A droite : la chambre du STM*

et à la microscopie tunnel. Il est possible de faire pénétrer un échantillon dans le groupe UHV par l'intermédiaire d'un sas d'entrée rapide connecté à une pompe turbo-moléculaire. Le transport des échantillons ou des porte-pointes d'un bout à l'autre du bâti se fait par l'intermédiaire de translateurs et de manipulateurs mécaniques portant à leurs extrémités des fourchettes ainsi que de différents plots de transfert.

C.II La chambre de préparation

C.II.1 Les systèmes de préparation des échantillons

1.a Le substrat

Beaucoup de mesures présentées ici sont réalisées sur des dépôts en couche mince sur des substrats monocristallins. La propreté de la surface de nos échantillons est critique car le STM nous donne des informations sur le dernier plan atomique. La densité de molécules dans l'atmosphère résiduelle sous UHV est faible et le nombre d'adsorbats arrivant sur la surface par unité de temps est limité. Le vide de base de l'ensemble du groupe est inférieur à $5,0 \times 10^{-11} mb$. La composition chimique du vide résiduel, analysée par un spectromètre de masse, est essentiellement composée de H_2 , H_2O , CO , CO_2 et N_2 . Malgré cela la surface se contamine en quelques heures et le substrat est préparé juste avant chaque expérience. Lors de son entrée dans l'UHV, la préparation est encore plus importante car il faut ôter une couche relativement épaisse (quelques nm) de contaminants. Pour nettoyer les échantillons nous disposons d'un système de chauffage par bombardement électronique. Ce chauffage permet de se débarrasser de certains adsorbats et contaminant gazeux de volume. Souvent le chauffage ne suffit pas pour s'affranchir de la couche d'oxyde, des défauts de surface, des espèces chimiquement liées et des contaminants de volume sujets à la ségrégation en surface, alors l'échantillon est bombardé par un canon à ions argon. Ce bombardement abrase la surface à une vitesse d'environ un nanomètre par minute. L'échantillon est ensuite recuit pour restaurer l'ordre cristallin et minimiser sa rugosité. Pendant le chauffage, le vide tend à se détériorer malgré la puissance de pompage de la pompe ionique. Pendant les recuits, un piège à azote¹ couplé à un sublimateur de titane assure un vide de quelques $10^{-10} mb$. Les paramètres de préparation des substrats sont indiqués dans le chapitre des résultats. La température des recuits est mesurée avec un pyromètre à infrarouge.

¹ Le piège à azote est constitué d'un réservoir d'azote liquide à parois métalliques. Les molécules résiduelles viennent se piéger facilement sur cette parois plus froide que le reste de la chambre UHV. Le sublimateur de titane est constitué d'un filament de Ti qui en chauffant pulvérise sur la parois froide des atomes de titane. Ceux ci sont très réactifs et réagissent avec les adsorbats en les piègeant.

1.b Le dépôt

Dans les chapitres suivants, des dépôts de fer, nickel et cuivre sur monocristaux sont présentés. Ces dépôts sont réalisés en chauffant une source ultra-pure de l'élément chimique provoquant l'évaporation d'espèces majoritairement électriquement neutres. Pour le Fe et le Ni le chauffage se fait par bombardement électronique à une puissance contrôlée. La cellule de Cu consiste en un fil de tungstène recouvert par une couche de mouillage de cuivre. Un courant contrôlé à travers ce fil provoque son échauffement. La vitesse de dépôt est calibrée par une balance à quartz dont la fréquence de vibration est déplacée en fonction de l'épaisseur de recouvrement. Les dépôts peuvent être réalisés sur un échantillon à température ambiante, en chauffant le substrat, ou bien sur un substrat préalablement refroidi sur la platine du STM (voir description ci-dessous). Certains échantillons ont été recuits après dépôt.

1.c La préparation des pointes

La pointe du microscope est un élément déterminant dans la validité d'une mesure de STM. Il est donc nécessaire de pouvoir fabriquer des pointes dont les propriétés d'imagerie et de spectroscopie sont fiables et reproductibles. Lors de cette thèse plusieurs méthodes de préparation de pointe ont été testées. La plupart des expériences ont été réalisées avec des pointes de W. Il semble que de façon générale, lorsque les mesures de STS sont effectuées sous UHV, les équipes de recherches du monde entier préfèrent utiliser des pointes de W plutôt que d'autres matériaux. Nos pointes de W sont issues d'un fil de W ultra-pur de 0,28 mm de diamètre. Des segments sont tout d'abord coupés mécaniquement. Le bout du fil est ensuite taillé en pointe par attaque électrochimique. La partie inactive doit être effilée pour permettre de l'insérer facilement sous UHV dans son support cylindrique à l'aide d'un translateur. Les pointes sont nettoyées par des cycles de bain d'alcool et de rinçage à l'eau désionisée. Une partie de l'oxyde de surface est ôtée par attaque à l'acide fluorhydrique concentré. Avant leur introduction dans le sas, les pointes sont observées sous une lunette binoculaire afin d'éliminer celles dont la forme est irrégulière. Une fois sous UHV, le bloc porte-pointe est chauffé à une température de 1000 K : à cette température les oxydes de W restants sont partiellement éliminés et les contaminants atmosphériques sont désorbés des pointes. Les pointes sont ensuite bombardées aux ions argon puis recuites pour s'assurer de la grande propreté de la partie active et affiner encore plus le rayon de courbure.

C.II.2 Analyse chimique et cristallographique

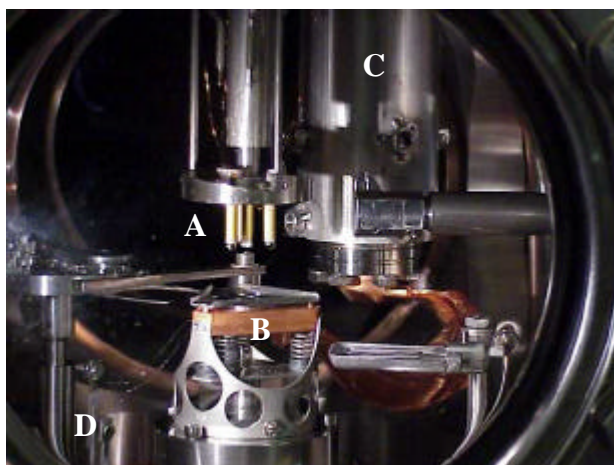
Notre chambre de préparation contient un spectromètre Auger dit à « quatre grilles » (de marque Omicron). Cet appareil nous permet à la fois de vérifier la structure atomique de

surface de l'échantillon (par diffraction d'électrons lents) mais aussi d'analyser chimiquement les derniers plans de la surface au moins de façon qualitative.

C.III La chambre du STM

C.III.1 Les éléments annexes

La chambre du STM possède un carrousel (4 places) permettant de ranger le porte-pointes et les échantillons. Le système de changement de pointe est constitué d'une pince montée sur une rotation-translation. Sous une lunette binoculaire, l'opération consiste à se saisir de la pointe à changer et de la remplacer par une pointe nouvellement préparée. Cette chambre possède également un manipulateur d'échantillon pour transférer porte-pointe et échantillon entre le carrousel et le microscope (voir photo II.17). Afin d'éviter les vibrations gênantes, le support épais du porte-échantillon, en cuivre massif, est séparé du reste du dispositif par un étage de polymère mou isolant compatible UHV.



*Photo II.17 : photo de la chambre du STM.
(A) STM, (B) platine porte-échantillon refroidie, (C) cryostat, (D) passage thermocouple pour mesurer la température de l'échantillon*

C.III.2 Le microscope à effet tunnel à température variable

2.a La tête du microscope

Un dessin de type «Beettle » a été choisi pour la partie active du STM afin de permettre des études à température variable (voir la photo II.17 et le schéma II.18). En effet, sa symétrie lui confère une stabilité thermique importante car les dilatations et rétractions se compensent. Le STM est composé de trois céramiques piézoélectriques périphériques et d'une céramique piézoélectrique centrale support de la pointe. Pendant l'expérience, le microscope est posé sur le porte-échantillon à l'aide d'un translateur vertical. Une fois posé, il n'est plus fixé au

translateur et est complètement libre de ses mouvements de rotation et de translation sur le porte échantillon. Pendant l'imagerie, c'est le piézoélectrique central qui rétracte ou approche la pointe pour conserver l'asservissement.

A l'extrémité des trois piézoélectriques extérieurs sont collées des billes de verre. Ces sphères dures sont isolantes électriquement et thermiquement. Elles permettent une thermalisation homogène des trois piézoélectriques lorsque ceux-ci sont en contact avec le porte-échantillon (comme sur la figure II.18). Les trois piézoélectriques périphériques assurent les mouvements

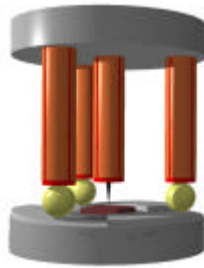
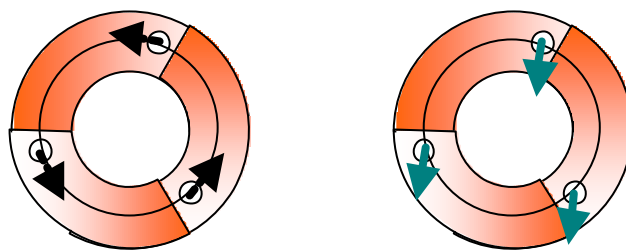


Schéma II.18 : schéma d'un STM de type Beetle posé sur la triple hélice du porte-échantillon.

dans le plan de la surface et l'approche grossière de la pointe si le STM tourne sur la triple hélice du porte-échantillon. Par des mouvements lents de courbure des trois piézoélectriques puis de glissement rapide des perles de verre, l'ensemble du STM descend pas par pas sur les pentes et la pointe s'approche de la surface (voir figure II.19). Quand la distance pointe-surface est suffisamment faible pour détecter un courant, l'approche inertielle s'arrête automatiquement. Ce système de déplacement inertiel permet aussi des mouvements macroscopiques du microscope par rapport à l'échantillon parallèlement au plan de la surface. Il est donc possible de choisir une zone de travail en jugeant optiquement l'aspect de la surface à travers une lunette binoculaire.

La tension de polarisation est appliquée au bloc porte-échantillon du microscope et le courant tunnel est récolté par la pointe.



(a) ROTATION (approche) (b) TRANSLATION

Figure II.19 : mouvements coordonnés des tubes piézoélectriques lors de : (a) l'approche, (b) déplacement transverse (en orange : la triple hélice du porte-échantillon)

2.b La température variable

Pendant l'expérience de microscopie, l'échantillon peut être refroidi dans une gamme de température allant de 18 à 300 K. Pour ce faire, le porte-échantillon est plaqué par une mâchoire métallique à un support en cuivre massif dont la température est abaissée par l'intermédiaire d'une tresse en cuivre (souple pour éviter les vibrations) reliée à un cryostat à circulation d'hélium (Photo II.17). La température du cryostat est asservie à une température de référence. Le contrôle de cette température fixe également celle du bloc support de l'échantillon, et donc celle de la surface, avec un contrôle de l'ordre de la centaine de millikelvins. Ce contrôle est très important pour limiter les dérives de la pointe pendant les mesures de STM, notamment en boucle ouverte. La pointe reste, elle, à une température probablement proche de l'ambiante.

C.III.3 L'électronique d'acquisition

Le système d'acquisition et de traitement des données est composé d'une électronique analogique/numérique UAM⁵³ contrôlant l'alimentation des piézoélectriques, la tension tunnel et la régulation du courant tunnel. Le système est commandé via un PC par un programme convivial (WSxM⁵³) qui permet également le traitement des données.

III La microscopie tunnel sensible au spin

La mise au point d'un microscope à effet tunnel sensible au spin (SPSTM) était l'objectif initial de cette thèse. Dans ce chapitre, nous exposons le principe de fonctionnement d'un SPSTM. Ensuite, nous détaillons plus particulièrement notre étude concernant la recherche d'un contraste de spin en insistant sur les difficultés rencontrées. A la fin de la première partie, nous justifions le choix d'une méthode de mesure sensible au spin qui a fait ses preuves dans le groupe de Wiesendanger après de nombreuses années de mise au point et qui semble convenir aux exigences expérimentales qui se sont révélées lors de nos essais. Dans la seconde partie nous présentons des résultats encourageant obtenus sur un échantillon de Fe/Ag(001) qui possède un état de surface polarisé en spin.

A) Principe de fonctionnement d'un SPSTM

Le microscope à effet tunnel sensible au spin s'inspire dans son mode de fonctionnement des résultats obtenus ces vingt dernières années sur des jonctions tunnel planes magnétiques. Dans cette partie, nous allons rappeler brièvement les concepts de base de la magnétorésistance tunnel. Puis, nous détaillerons les contraintes expérimentales nécessaires à l'obtention d'un contraste de spin avec un STM.

A.I La magnétorésistance tunnel

Jullière⁵⁴ fut le premier à mettre en évidence une différence de résistance tunnel en fonction des aimantations relatives de deux électrodes magnétiques séparées par un isolant. Il a étudié une jonction plane schématisée par la figure III.1, composée de deux électrodes ferromagnétiques (FM) séparées par un oxyde isolant. Les deux électrodes sont aimantées dans la même direction ou bien de manière antiparallèle. La différence normalisée de résistance tunnel entre les deux configurations (aimantation parallèle (P) ou antiparallèle (AP)) définit la magnétorésistance tunnel (MRT):

$$MRT = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} \quad (\text{III.1})$$

Jullière a proposé un modèle simple qui permet d'expliquer l'existence d'une magnétorésistance tunnel. Ce modèle s'appuie sur la différence des densités d'état (DOS) partielles des deux composantes en spin des matériaux ferromagnétiques au niveau de Fermi,

qui interviennent dans l'expression du courant tunnel aux faibles tensions. Ce modèle néglige l'effet de la barrière et de retournement de spin.

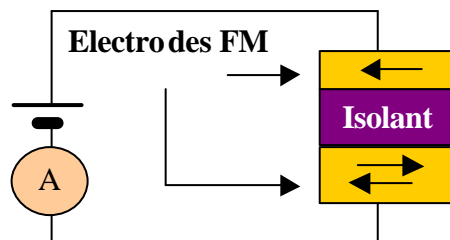


Figure III.1 : Schéma d'une jonction plane ferromagnétique/oxyde/ferromagnétique

La polarisation d'une électrode est définie comme :

$$P(E_F) = \frac{r_M(E_F) - r_m(E_F)}{r_M(E_F) + r_m(E_F)} \quad (\text{III.2})$$

où $r_M(E_F)$ est la DOS partielle des spins majoritaires au niveau de Fermi, $r_m(E_F)$ est la DOS partielle des spins minoritaires au niveau de Fermi.

La figure III.2 reprend l'explication du phénomène de MRT proposée par Jullière pour des électrodes composées de matériaux ferromagnétiques fort. Dans le cas de ferromagnétiques

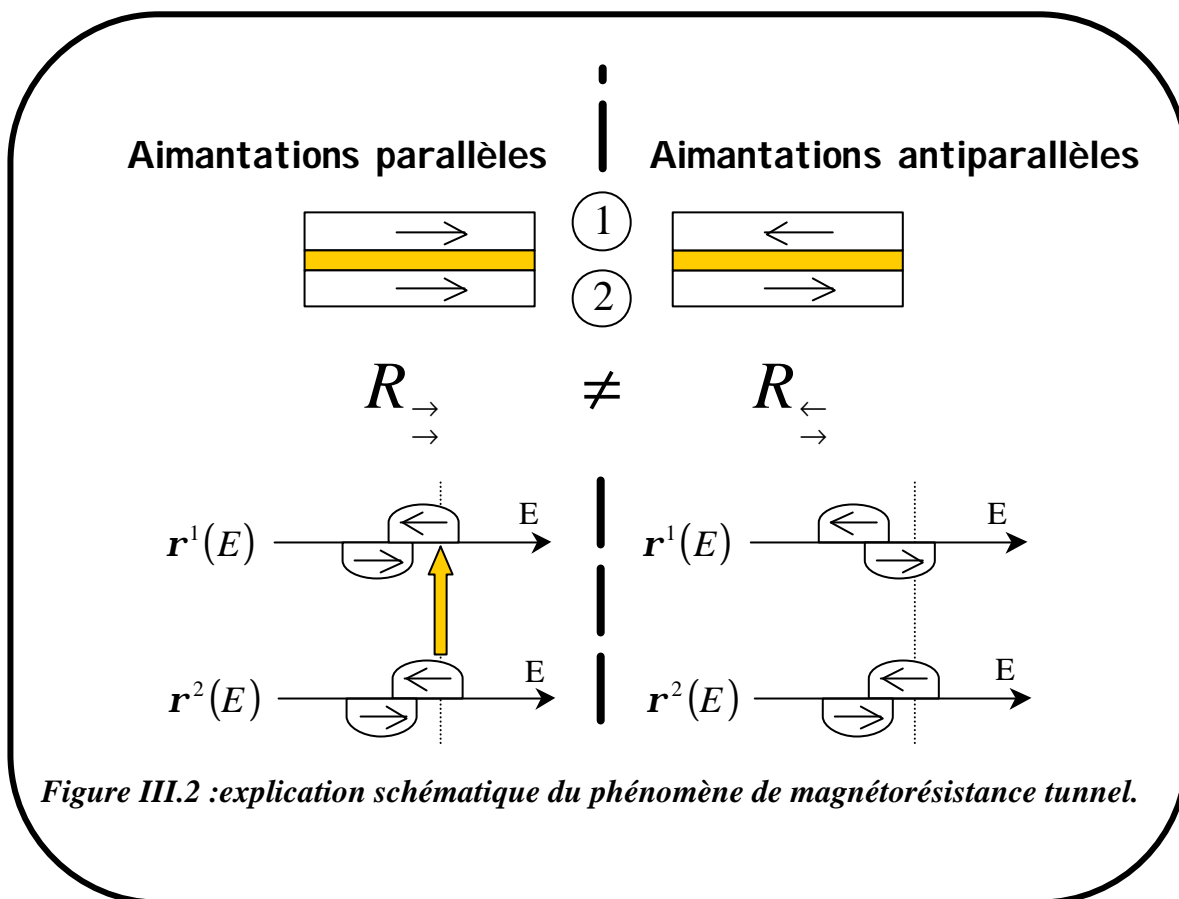


Figure III.2 : explication schématique du phénomène de magnétorésistance tunnel.

forts la bande d'états majoritaires est totalement remplie et donc $P(E_F) = -100\%$.

En admettant que le spin des électrons est conservé lors du processus tunnel (pas de retournement de spin), le courant tunnel traversant la jonction peut s'écrire comme la somme des contributions des deux composantes de spin :

$$I_{total} = I_{\rightarrow} + I_{\leftarrow} \quad (III.3)$$

La composante I_{\rightarrow} (I_{\leftarrow}) est dans la limite des faibles tensions et des faibles températures, proportionnelle aux densités d'états partielles des électrons de spin \rightarrow (\leftarrow), des deux électrodes évaluées au niveau de Fermi.

En configuration parallèle nous aurons alors :

$$I_{\rightarrow} = \mathbf{r}_M^1(E_F) \mathbf{r}_M^2(E_F) \quad \text{et} \quad I_{\leftarrow} = \mathbf{r}_m^1(E_F) \mathbf{r}_m^2(E_F) \quad (III.4)$$

$$\text{donc} \quad I_P = \mathbf{r}_M^1(E_F) \mathbf{r}_M^2(E_F) + \mathbf{r}_m^1(E_F) \mathbf{r}_m^2(E_F) \quad (III.5)$$

En configuration antiparallèle :

$$I_{\rightarrow} = \mathbf{r}_m^1(E_F) \mathbf{r}_M^2(E_F) \quad \text{et} \quad I_{\leftarrow} = \mathbf{r}_M^1(E_F) \mathbf{r}_m^2(E_F) \quad (III.6)$$

$$\text{donc} \quad I_{AP} = \mathbf{r}_m^1(E_F) \mathbf{r}_M^2(E_F) + \mathbf{r}_M^1(E_F) \mathbf{r}_m^2(E_F) \quad (III.7)$$

Or par définition, d'après l'expression III.1 :

$$MRT = \frac{I_P - I_{AP}}{I_P} \quad (III.8)$$

D'où, on montre aisément que :

$$MRT = \frac{2 P_1(E_F) P_2(E_F)}{1 + P_1(E_F) P_2(E_F)} \quad (III.9)$$

Dans le cas particulier de la figure III.2, $\mathbf{r}_M^1(E_F) = \mathbf{r}_M^2(E_F) = 0$ ainsi $I_{AP} = 0$ et $I_P \neq 0$ donc $MRT = 100\%$.

Pour pouvoir prédire les magnétorésistances des jonctions tunnel, il est nécessaire de connaître la polarisation des électrodes. Meservey et Tedrow⁵⁵ proposèrent les premiers une détermination expérimentale en analysant les caractéristiques I(V) sous champ magnétique de jonctions tunnel métal magnétique/isolant/supraconducteur. Moodera et collaborateurs⁵⁶ proposèrent une détermination indépendante en utilisant la suppression de l'effet Andreev dans des jonctions «point contact» métal magnétique/supraconducteur, qui donne une valeur de la polarisation au signe près.

Il en ressort des polarisations variables selon les matériaux rappelées par le tableau III.3 suivant :

Tableau III.3 : Mesure de polarisation de différents matériaux à basse température par les méthodes de jonctions planes métal/oxyde/supraconducteur⁵⁵ (A) et de réflexion d'Andreev dans des jonctions « point contact » métal/supraconducteur⁵⁶ (B).

Matériaux	P % (méthode A)	P %, (méthode B)
Co	+ 35±3	42±2
Fe	+ 40±2	45±2
Ni	+ 23±3	46.5±1
NiFe	+ 25±2	37±5

A.II La microscopie tunnel sensible au spin

A.II.1 Différentes méthodes

La microscopie tunnel sensible au spin (SPSTM) consiste à mesurer une **magnétorésistance tunnel locale**. Différentes méthodes sont utilisées pour tenter d'obtenir, avec un STM, un contraste magnétique, ceci avec l'enjeu d'obtenir des informations magnétiques à l'échelle de la résolution spatiale du STM. **Pour mesurer une MRT, il faut utiliser une pointe source d'électrons polarisés en spin et une surface magnétique**. Pour cela, les équipes de recherches se sont dirigées vers deux voies distinctes : l'utilisation de pointes semi-conductrices et de pointes métalliques (ou semi-métalliques).

La première méthode consiste à « pomper » optiquement des électrons vers la bande de conduction de la pointe (généralement en AsGa) à l'aide d'une lumière polarisée circulairement^{57,58}. La seconde méthode consiste à utiliser une pointe ferromagnétique naturellement polarisée en spin⁵⁹⁻⁶¹. Ces deux techniques possèdent des avantages et des inconvénients. Nous avons choisi la seconde option qui ne nécessite pas de montage optique contraignant et qui semble offrir plus de résultats jusqu'à présent d'après la littérature.

A.II.2 L'adaptation au STM

Les différentes contraintes expérimentales pour des mesures de MRT avec un STM sont les suivantes :

- Il est nécessaire de pouvoir appliquer des champs magnétiques pour retourner l'aimantation d'une des électrodes (pour cette étude des bobines de Helmholtz ont été

disposées dans l'enceinte UHV, autour du microscope à effet tunnel, afin de permettre d'appliquer des champs magnétiques atteignant des valeurs de l'ordre de 100 Oe).

- Les deux électrodes : échantillon et pointe magnétique doivent posséder une polarisation en spin importante à la température de mesure (**cette étude a été réalisée avec un microscope à température ambiante**).
- Le champ coercitif des deux électrodes doit être suffisamment différent pour permettre le retournement de l'aimantation d'une seule des électrodes sans perturber l'ordre magnétique de la seconde.

Un temps important a été consacré au choix des échantillons, des pointes et de la technique de mesure. Nous avons testé différents échantillons aux polarisations variables ainsi que des pointes composées de différents matériaux.

A la liste des contraintes expérimentales, nos nombreux essais ont fait apparaître d'autres difficultés qui se sont ajoutées :

- Le couplage magnétique entre les deux électrodes doit être le plus faible possible et un effort important doit être consacré au choix de matériaux (pointe et échantillon) dont le champ de fuite est faible.
- Les mesures sous champ nécessitent une faible magnétostriction de l'échantillon et de la pointe.
- Même en rémanence la taille de la pointe magnétique peut changer de quelques fractions d'Angström entre deux configurations d'aimantation (ce qui modifie la valeur du courant tunnel), ceci étant probablement dû au réarrangement des domaines magnétiques.

Ces considérations nous ont conduit à préparer les électrodes (pointes et échantillons) sous forme de films minces magnétiques, de quelques couches atomiques d'épaisseur. De telles électrodes ont en effet un champ de fuite réduit par rapport à des matériaux massifs (particulièrement dans le cas d'une aimantation parallèle à la surface de l'échantillon). Leur faible épaisseur rend les effets de magnétostriction négligeables, et leurs structures magnétiques sont homogènes perpendiculairement au film.

L'emploi de pointes préparées par dépôts de couches minces de métaux magnétiques sur un métal non magnétique pose le problème de leur stabilité en imagerie et sous champ. Nous avons pu vérifier que les pointes composées de quelques monocouches de fer sur tungstène sont stables. Celles constituées de FeNi (Permalloy) ou de Ni sur W ne le sont pas : elles ont en effet tendance à laisser des dépôts sur la surface.

Pour ce qui est de la technique de mesure, il pourrait être à priori intéressant de pouvoir travailler sous champ magnétique. Cependant, l'expérience nous a montré que l'application d'un champ constant ou variable pendant la mesure entraînait des perturbations sur le microscope (dérive thermique, courant parasite). Au vu de ces résultats, nous avons opté pour une mesure en rémanence, après application d'une impulsion de champ. Ceci va nous éloigner de la méthode de mesure du groupe de Kirschner⁶¹.

A.II.3 Etudes préliminaires

Nous détaillerons très peu les essais préliminaires qui nous ont occupés plusieurs mois en début de thèse. Ils ont été conduits sur des échantillons magnétiques standards, dont les propriétés avaient été largement étudiées avant le début de notre étude : Fe/Cu(001) et Ni/Cu(001)⁶²⁻⁶⁴. Aucun signal d'origine magnétique n'a pu être identifié clairement dans les différentes expériences que nous avons effectuées sur ces systèmes avec différents types de pointes. Ce ne semble pas être dû à la structure de nos échantillons, dont la morphologie est tout à fait semblable à celle reportée dans la littérature^{65,66}. L'origine de ces succès est peut-être un trop faible rapport signal sur bruit.

A cette époque (fin 1998) sont apparues des expériences encourageantes réalisées par le groupe de R. Wiesendanger à l'Université de Hambourg. Elles ont montré la possibilité de réaliser des mesures de magnétorésistance tunnel avec un STM en utilisant des états de surface polarisés en spin sur des métaux magnétiques. Ces expériences, tout à fait probantes, sont brièvement décrites ci-dessous. Elles nous ont incités à préparer ensuite des échantillons présentant ce type d'états, à savoir Fe(001) et (potentiellement) Ni(111).

A.II.4 Utilisation d'états de surface polarisés en spin

Cette méthode a déjà fait ses preuves essentiellement dans le groupe de R. Wiesendanger. L'article historique qui traduit bien l'esprit de cette technique concerne la mesure de magnétorésistance tunnel sur des échantillons constitués d'une couche mince de Gd sur un substrat de W(110). Cette expérience a abouti à l'imagerie de domaines magnétiques⁶⁰. Nous allons détailler cette expérience pour mieux comprendre leur démarche et introduire les idées qui nous mèneront à l'étude présentée dans la seconde partie de ce chapitre.

Le dépôt de 10 monocouches de Gd sur W(110) mène à la formation d'îlots larges (quelques centaines de nanomètres) de Gd partiellement coalescés. Ces îlots présentent une aimantation dans le plan et possèdent un état de surface polarisé en spin dont les deux composantes se situent à -220 meV (spins majoritaires) et +450 meV (spins minoritaires) à 70 K. Pour obtenir un contraste de spin les auteurs se sont servis de pointes de W recouvertes de 5 à 10 monocouches de fer aimantées parallèlement à la surface par un aimant permanent. La densité d'états des pointes est supposée constante dans la gamme d'énergie $\pm 0,5$ eV mais différente pour les deux contributions (électrons de spin minoritaire et majoritaire). La spectroscopie tunnel avec une pointe magnétique de Fe/W sur du Gd/W, montre une variation relative de la DOS apparente des états de surface polarisés en spin entre une configuration où les électrodes sont aimantées parallèlement et celle où leurs aimantations sont antiparallèles (cf. : figure III.4). Cette asymétrie de l'intensité relative des composantes majoritaire et minoritaire de l'état de surface peut être directement interprétée en terme de magnétorésistance tunnel et elle constitue une mise en évidence directe d'une polarisation en spin du courant tunnel en géométrie STM. Si par la suite on réalise une image de conductance tunnel de la surface à l'énergie correspondant à un état de surface, on observe un changement du niveau du signal lorsque la pointe passe d'un domaine magnétique à un autre. La sensibilité au spin est confirmée par l'observation d'un contraste opposé lorsque une image en conductance tunnel est réalisée sur l'autre composante de spin de l'état de surface. Ceci conduit à une cartographie des domaines en surface. La largeur de parois est estimée à 20 nm dans cette expérience.

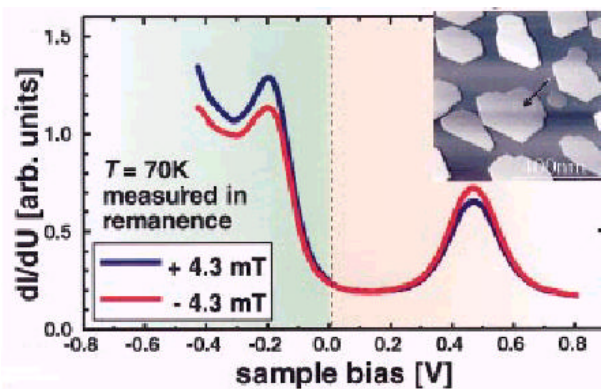


Figure III.4: Spectroscopie tunnel d'un îlot de Gd/W(110) en configuration parallèle et antiparallèle rémanente

Les valeurs du champ magnétique indiquées correspondent au retournement de l'aimantation du film de Gd mais pas de la pointe⁶⁰.

Cette expérience de principe a ensuite ouvert la voie à d'autres études (pour revue⁶⁷), notamment sur le système Fe/W(110), conduisant entre autre à l'imagerie de parois de domaines⁶⁸ et à la mesure d'ordre antiferromagnétique topologique en surface sur le monocristal de Cr(001)⁶⁹. Dans ce dernier cas, l'équipe de Wiesendanger a mis à profit un état de surface minoritaire de type « $d_{3z^2-r^2}$ » qui avait été identifié par spectroscopie tunnel par

Stroschio et collaborateurs⁷⁰. Ils ont montré que cet état était effectivement polarisé en spin à température ambiante. Par des mesures de conductance tunnel avec une pointe magnétique à l'énergie de l'état de surface, ils ont observé une différence de contraste d'une terrasse à une autre, séparées par une hauteur monoatomique, mettant en évidence un ordre antiferromagnétique topologique entre chaque plan atomique dans la direction (001). Ils ont confirmé cette observation sur une dislocation vis, siège logique du retournement des spins, donc de changement de contraste de conductance tunnel.

L'équipe de Wiesendanger a donc mis en évidence la faisabilité de la microscopie tunnel sensible au spin en utilisant la polarisation en spin d'états de surface. Nous nous sommes donc orientés dans cette voie et, pour cela, avons choisi un échantillon ferromagnétique présentant les caractéristiques essentielles à la mesure de MRT que nous avons rapporté jusqu'à présent, à savoir Fe/Ag(001).

B) Le système Fe/Ag(001)

B.I Motivation de l'étude

B.I.1 Présentation de l'état de surface du Fe(001)

Le fer est un métal qui, à la température ambiante, est de symétrie cristalline cubique centrée de paramètre de maille 2,87 Å. Sur sa face (001), le fer présente un état de surface près du niveau de Fermi de même nature que celui du Cr(001). Il fut mis en évidence par STS (cf. : figure III.5) par Stroscio et collaborateurs⁷⁰ et se traduit en spectroscopie tunnel par un pic fin de conductance. C'est un état de Shockley de symétrie « $d_{3z^2-r^2}$ » qui présente une très faible dispersion en $k_{//}$. Cet état de surface, positionné à environ 0,17 eV au-dessus de E_F au point $\bar{\Gamma}$ correspond à la contribution en spin minoritaire. Le caractère de cet état (symétrie et polarisation) a été initialement déduit d'un calcul de structure électronique⁷⁰ (cf. : figure III.6). Ces résultats ont été confirmés ensuite par spectroscopie d'électrons polarisés en spin⁷¹. La composante majoritaire de cet état de surface est prévue théoriquement à environ 2,0 eV sous le niveau de Fermi, en $\bar{\Gamma}$ (figure III.6). Une structure électronique de surface semble avoir été observée à cette énergie en photoémission⁷². Il existe par ailleurs une résonance de type minoritaire à 2,4 eV sous le niveau de Fermi en $\bar{\Gamma}$ ⁷³.

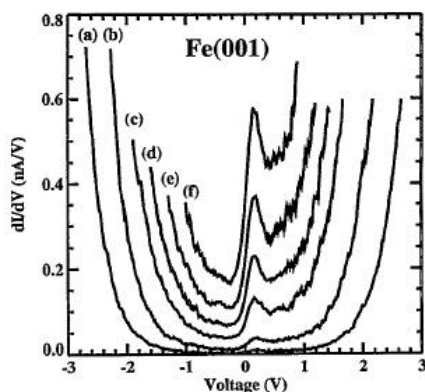


Figure III.5 : spectroscopie tunnel du Fe(001)
a) à f) correspondent à des tensions tunnel de stabilisation décroissantes (3V → 1,1V)⁷⁰

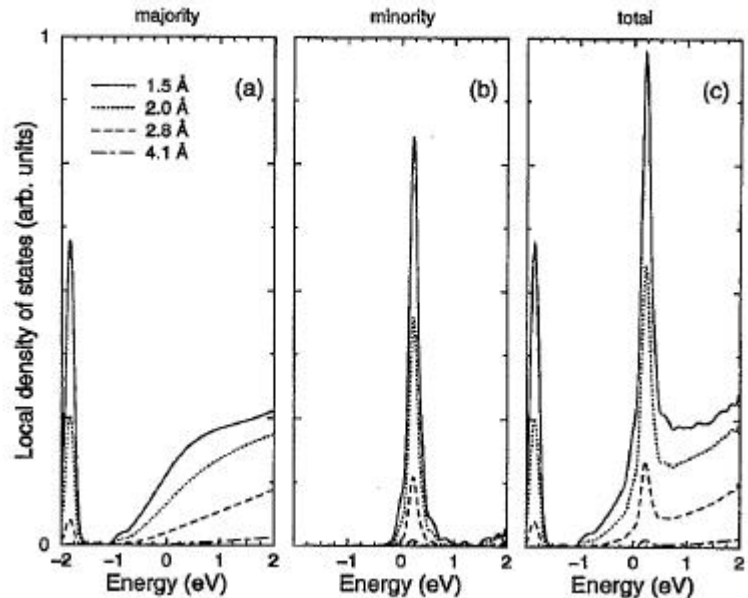
Nous espérons donc pouvoir utiliser l'état de surface du Fe(001), de composante en spin minoritaire, comme un filtre à spin afin d'obtenir une magnétorésistance tunnel importante. Nous voulons aussi contrôler les différents paramètres qui peuvent éventuellement poser des problèmes et qui ont été décrits précédemment (paragraphe A.II.2), c'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers des couches minces de Fe/Ag(001).

Figure III.6 : Calcul de densité d'états locale du Fe(001) à différentes distances de la surface

a) spin majoritaire, b) spin minoritaire, c) total des deux LDOS

(le calcul ne fait intervenir que les vecteurs d'onde tels que

$$k_{||} < \frac{1}{6} |\bar{\Gamma} - \bar{X}|$$



B.1.2 Le système Fe/Ag(001)

L'argent est un métal noble de symétrie cristalline cubique face centrée et de paramètre de maille 4,09 Å. Le fer croit dans sa phase cubique centrée selon son axe (001) sur l'Ag(001) avec une désorientation des axes dans le plan de 45° par rapport à ceux de l'argent afin d'accommoder au mieux le désaccord paramétrique qui est, de ce fait d'environ 0,8 %. Peu d'études par STM⁷⁴ ont été réalisées sur ce système mais de nombreuses études magnétiques en font un bon échantillon test. En effet, le système Fe/Ag(001) offre, en théorie, une ample marge de manœuvre concernant son état magnétique qui évolue avec l'épaisseur du film de fer⁷⁵. Il a été montré que l'échantillon de Fe/Ag(001) présente un ordre ferromagnétique dès la seconde monocouche avec une température de Curie supérieure à la température ambiante pour des taux de couverture supérieurs à 3 MC. Il y a deux gammes d'épaisseur de film pour lesquelles l'aimantation est soit perpendiculaire à la surface (épaisseurs inférieures à 6 MC environ), soit parallèle à la surface (épaisseurs supérieures à 8 MC environ) à la température ambiante. Le champ coercitif pour une épaisseur de 6 MC est d'environ de 70 Oe. C'est donc dans la gamme des faibles épaisseurs à 5 MC, 10 MC et 15 MC que nous avons réalisé nos expériences. Les paragraphes qui suivent décrivent les techniques d'élaboration que nous

avons mises en œuvre pour pouvoir détecter les états de surface sur des couches ultra-minces de fer en épitaxie sur Ag(001).

B.II Morphologie du dépôt

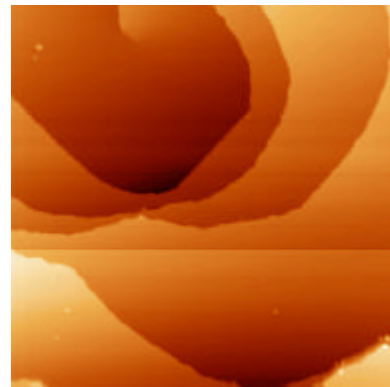
Le substrat d'Ag(001) a été préparé par des cycles de bombardements aux ions argon à 2 kV suivis de recuits à 900 K pendant 30 minutes. Après plusieurs cycles, la surface présente des grandes terrasses d'environ 100 nm comme le montre la figure III.7.

Le dépôt de fer a été réalisé par une cellule de dépôt thermique, comme celle décrite dans le chapitre II, à une vitesse d'environ 1 Å par minute. Nous présentons ici plusieurs protocoles de préparation de l'échantillon : les dépôts simples, les dépôts recuits et les dépôts en deux temps.

Figure III.7 : image topographique de la surface du monocristal Ag(001)

Taille de l'image $200 \times 200 \text{ nm}^2$

$V_{\text{échantillon}} = 100 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$



B.II.1 Dépôts non recuits

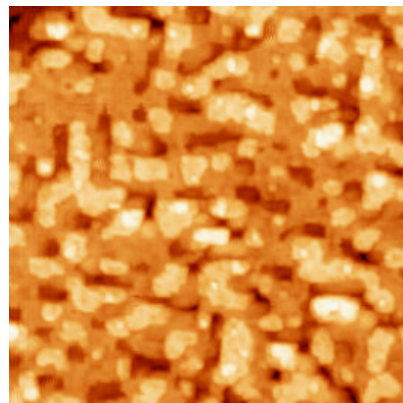
La figure III.8 montre une image topographique de la surface d'un échantillon de 5 MC de Fe/Ag(001). Nous y voyons de nombreux petits îlots de taille nanométrique aux bords très découpés. De plus, entre ces îlots sont souvent visibles des puits de faible largeur et de profondeur indéterminée supérieure à 3 MC.

Figure III.8 : image topographique d'un dépôt à température ambiante non recuit de 5 MC de Fe/Ag(001)

Taille de l'image : $50 \times 50 \text{ nm}^2$

Température de l'échantillon : 300K

$V_{\text{échantillon}} = 1000 \text{ mV}$, $I = 0,5 \text{ nA}$



Cette morphologie est globalement semblable à celle du dépôt de 15 MC non recuit présenté par exemple sur l'image de la figure III.9 dont la rugosité est double pour la même taille d'image.

Dans les deux cas, les dépôts à température ambiante, non recuits, conduisent à une morphologie peu définie aux bords souvent arrondis et possèdent une rugosité importante qui ne reflète pas la planéité du substrat. Les îlots sont de petite taille (inférieure à 5 nm). Ces résultats sont comparables à ceux publiés antérieurement⁷⁴.

Nous n'avons jamais identifié l'état de surface de Fe(001) sur de tels dépôts (non modifiés). Nous avons attribué cela à la mauvaise qualité cristalline de la couche qui ne présente pas de morphologie nette et bien ordonnée. Nous avons cherché à obtenir des îlots de plus grande taille avec une rugosité globale moins importante en chauffant l'échantillon après le dépôt.

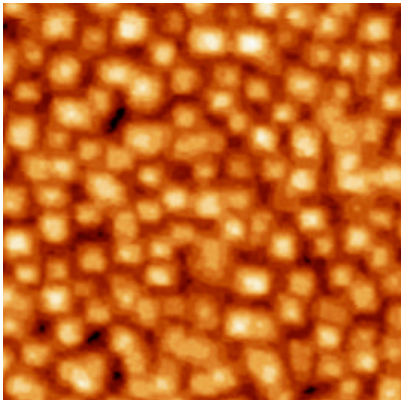


Figure III.9 : image topographique d'un dépôt à température ambiante non recuit de 15 MC de Fe/Ag(001)

Taille de l'image : $53 \times 53 \text{ nm}^2$

Température de l'échantillon : 300K

$V_{\text{échantillon}} = -300 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$

B.II.2 Dépôts recuits

Les images des figures III.10 et III.11 correspondent respectivement à des dépôts recuits d'échantillons composés de 5MC et 15 MC de Fe/Ag(001). Soit les mêmes taux de couverture que dans le paragraphe précédent. La température des recuits est inférieure à 550 K mais n'est pas connue avec précision.

Le dépôt à 5 MC de Fe semble présenter de petits îlots aux contours carrés entourant des puits de profondeur d'au moins 3 hauteurs atomiques, éventuellement plus, des bourrelets indiqués par des flèches sur l'image III.10b sont visibles autour des puits. Les terrasses sur les îlots présentent souvent de petites dépressions qui les rendent inhomogènes.

Sur la figure III.11, le dépôt à 15 MC recuit présente des îlots sur de grandes terrasses (image a) dont la géométrie est moins régulière que pour les îlots présents sur le dépôt à 5 MC. Des puits peu profonds et des zones inhomogènes sont présents sur ces grandes terrasses (image b). La hauteur séparant deux terrasses correspond bien à la hauteur entre deux plans de fer (flèches bleues $1,45 \text{ \AA}$ environ), cependant la hauteur des îlots est bien inférieure et

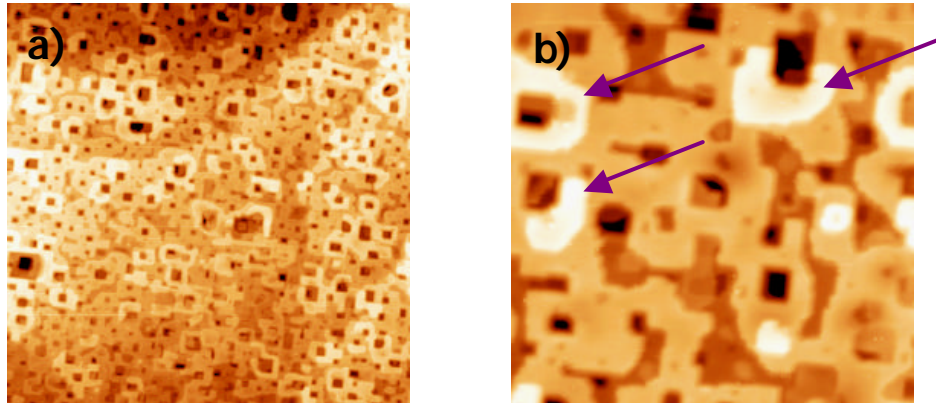


Figure III.10 : images topographiques d'un dépôt à température ambiante de 5 MC de Fe/Ag(001) recuit

Température d'acquisition : 300 K

a) Taille de l'image : $200 \times 200 \text{ nm}^2$, $V_{\text{échantillon}} = -500 \text{ mV}$, $I = 0,5 \text{ nA}$

b) Taille de l'image : $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_{\text{échantillon}} = 500 \text{ mV}$, $I = 0,5 \text{ nA}$

correspond plutôt à $0,6 \text{ \AA}$ (flèche rose). Ceci correspond exactement à la différence de hauteur attendue entre un plan d'Ag(001) et un plan de Fe(001) ($2,05 \text{ \AA}$ contre $1,45 \text{ \AA}$ environ). Cela apparaît sur la coupe présentée dans la figure III.11, où les hauteurs des deux structures (marche et îlot) sont mesurées. Sur l'image b) dont le contraste a été légèrement saturé, nous voyons nettement que le bord de marche présente des bourrelets plus brillants (flèches jaune).

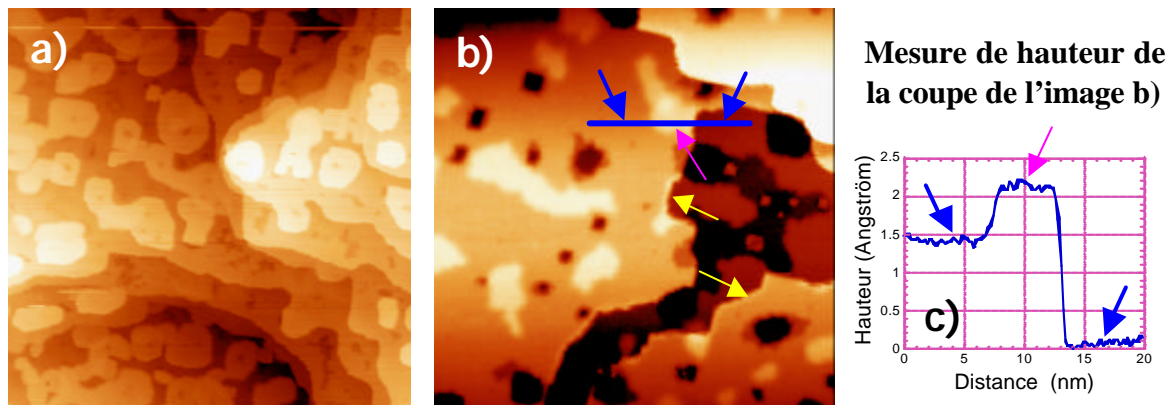


Figure III.11 : dépôt de 15 MC à température ambiante de Fe/Ag(001) recuit

a) Taille de l'image : $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_{\text{échantillon}} = 250 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$

b) Taille de l'image : $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_{\text{échantillon}} = 250 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$

c) coupe correspondant au segment sur l'image b)

La spectroscopie tunnel réalisée sur les échantillons recuits après dépôt n'a jamais présenté l'état de surface que nous cherchons.

Au regard de ces observations, nous pouvons envisager la présence d'Ag en surface de l'échantillon pour des dépôts recuits. La présence de puits correspondrait dans ce cas aux canaux de diffusion d'atomes d'argent provenant du substrat. Les inhomogénéités de surface s'expliqueraient par la présence des deux éléments qui sont naturellement non miscibles en

volume. La différence d'énergie de surface du fer (σ_{Fe}) et de l'argent (σ_{Ag}) va dans le sens de ce que nous observons. En effet, $\sigma_{Fe} > \sigma_{Ag}$, donc l'argent pourrait avoir tendance à ségréguer en surface des dépôts de fer (nous verrons au chapitre V un exemple de ce phénomène dans le cas des dépôts de Ni sur Cu(111)). La diffusion d'argent à la surface d'une couche de fer épitaxiée a déjà été observée par des expériences de photoémission par rayons X sur ce système par le groupe de Güntherodt⁷⁴. Cette étude montre que 0,1 MC d'argent est présente en surface d'un film de fer d'épaisseur 5 nm déposé à 300 K sur Ag(001). La quantité d'atomes d'argent mesurée à la surface de la couche de fer augmente lorsqu'on recuit le dépôt ou lorsque la croissance du fer est faite à plus haute température (250°C). Nos mesures STM sont en accord, de part leur aspect général, avec des précédentes mesures de microscopie réalisées par la même équipe de recherche⁷⁴ pour les dépôts recuits comme pour les dépôts non recuits.

Nous avons attribué l'absence de l'état de surface sur les dépôts recuits à la diffusion d'argent sur le dernier plan de surface. C'est pourquoi nous avons cherché différents moyens d'obtenir un dépôt sans argent en surface. Nous présentons ici deux techniques qui ont fonctionné de façon assez aléatoire puisque les résultats ont été reproduits plusieurs fois mais sans que nous en maîtrisions à coup sûr la réussite :

- Le lissage de la surface par le balayage de la pointe sur des dépôts non recuits.
- Les dépôts en deux temps de 10 MC à température ambiante et de 5 MC en chauffant légèrement l'échantillon (température inférieure à 550 K).

B.III Lissage de la surface

Cette étude concerne des dépôts à température ambiante de 10 MC de Fe sur Ag(001) non recuits. Nous avons pu observer dans certaines conditions, généralement lorsque la tension tunnel est forte et le courant tunnel est important, une grande mobilité des atomes du plan superficiel de ce type d'échantillon. Ceci a été réalisé plusieurs fois sans que nous puissions caractériser avec certitude l'effet individuel des différents paramètres pouvant entrer en compte : la tension tunnel, le courant tunnel, la forme microscopique de l'extrémité de la pointe ou les conditions du dépôt.

La figure III.12 montre le phénomène de lissage tel que nous avons pu l'observer. Au premier passage de la pointe, nous observons une surface présentant des îlots mal définis de forme arrondie (comme pour les images III.8 et III.9). En plusieurs passages, la pointe du STM

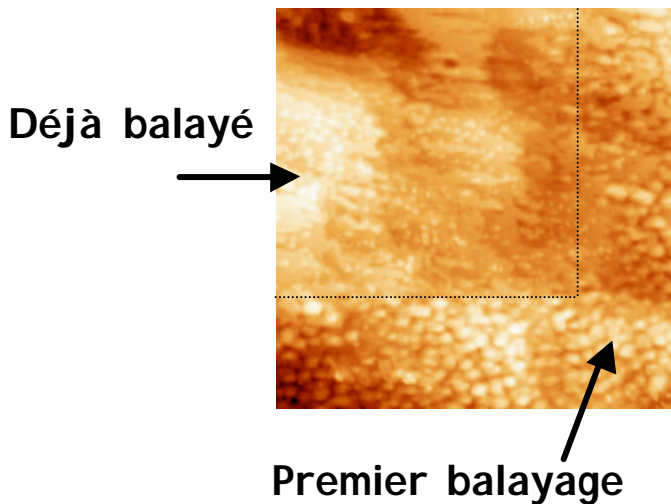
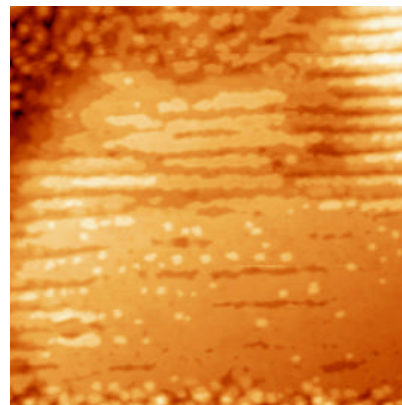


Figure III.12 : lissage de la surface d'un dépôt de 10 MC de Fe/Ag(001)
 Taille de l'image : $150 \times 150 \text{ nm}^2$
 $V_{\text{échantillon}} = -500 \text{ mV}$, $I = 0, \text{ nA}$

induit un déplacement des atomes des petits îlots pour laisser apparaître une zone plus lisse visible sur la figure suivante (III.13) entre-coupée de sillons parallèles au mouvement de la pointe. Ce dernier point semble indiquer que la pointe joue un rôle majeur dans cette diffusion. Les conditions d'asservissement tunnel sont conservées et nous n'avons pas observé sur le courant une preuve manifeste que la pointe touche la surface (pendant un temps détectable) lors de cette procédure (pas de saturation du préamplificateur du STM). Certains petits îlots subsistent et semblent insensibles au phénomène de lissage. D'autres s'effacent après un grand nombre de passage de la pointe. Nous avons choisi de réaliser une mesure de CITS sur une zone lissée en prenant soin d'inclure dans l'image certains petits îlots restants. La figure III.14 montre des images de conductance tunnel tirées de la CITS. L'image topographique présente une morphologie assez lisse, excepté sur trois îlots qui n'ont pas été balayés par la pointe. Les spectres tunnel correspondant à cette mesure sont également présentés sur la figure suivante III.15 et correspondent aux moyennes des spectres réalisées sur les zones signalées sur l'image topographique.

Figure III.13 : résultat du lissage de la surface d'un dépôt de 10 MC de Fe/Ag(001)
 Taille de l'image : $100 \times 100 \text{ nm}^2$
 $V_{\text{échantillon}} = -1000 \text{ mV}$, $I = 0,4 \text{ nA}$



Les images de conductance tunnel, corrélées avec l'image de topographie permettent de visualiser des contrastes de LDOS (voir chapitre II). Un contraste sombre indiquera sur une

même image de conductance, une LDOS réduite par rapport aux parties plus claires. Dans le cas présent, nous voyons très nettement qu'à -540 meV, les propriétés de la zone imagée sont relativement homogènes. Au fur et à mesure que l'énergie augmente un contraste apparaît entre les propriétés électroniques des îlots et les parties planes adjacentes. En particulier, l'îlot central apparaît comme un point très sombre par rapport aux zones lissées aux énergies comprises entre -200 meV et 400 meV. A 500 meV, le contraste, bien qu'inhomogène ne laisse plus voir de corrélation triviale avec la topographie.

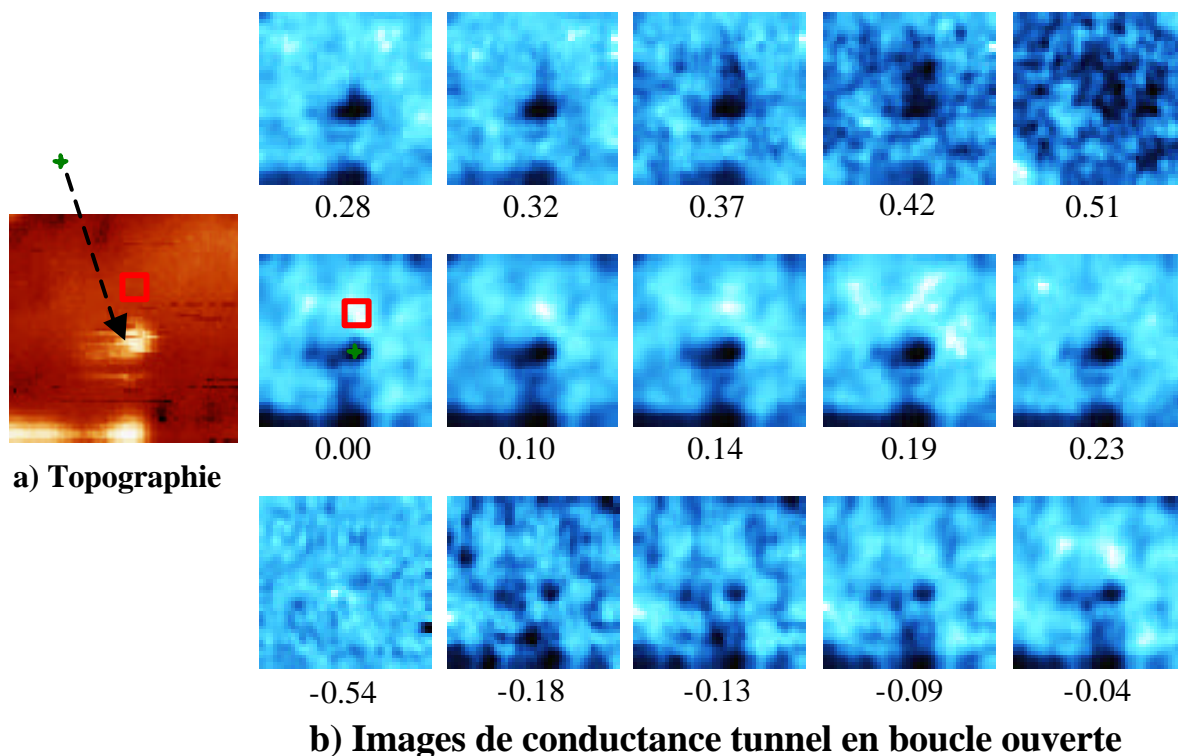


Figure III.14 : CITS à température ambiante sur une zone lissée de la surface
a) topographie b) images de conductance tunnel à différentes tensions (indiquées en V)
taille des images : 10×10 nm², stabilisation : $V_{\text{échantillon}} = -1$ V, $I = 1$ nA

Les spectres tunnel (figure III.15) issus de la CITS montrent une très nette différence entre les îlots et les zones « lissées ». En effet, comme nous le savions déjà, les îlots ne présentent pas de structure électronique marquée à l'énergie de l'état de surface du Fe(001) alors que sur les zones lissées nous voyons très nettement apparaître un pic centré vers 200 meV. La position et la largeur en énergie de ce pic sont comparables à celles données pour la surface Fe(001) à 300 K⁷⁰. Nous attribuons cette structure à la composante minoritaire de l'état de surface de Fe(001) décrit ci-dessus.

Donc, nous mettons en évidence l'existence d'un pic dans la conductance tunnel associé à l'état de Shockley de Fe(001) sur la zone « lissée » par le balayage de la pointe. Les îlots

natifs de Fe/Ag(001) ne présentent pas cet état de surface. Nous voyons ainsi que le balayage de la pointe restaure une surface Fe(001) de qualité cristalline correcte, présentant des zones libres non recouvertes d'argent. Il est cependant clair que cette technique est susceptible de modifier la structure de la pointe (par exemple sa composition chimique) et n'est donc pas bien adaptée à une mesure de microscopie tunnel sensible au spin où l'aimantation à l'extrémité de la pointe doit être parfaitement contrôlée. Nous avons donc tenté de préparer des échantillon de Fe/Ag(001) de bonne qualité structurale en limitant la diffusion d'argent en surface.

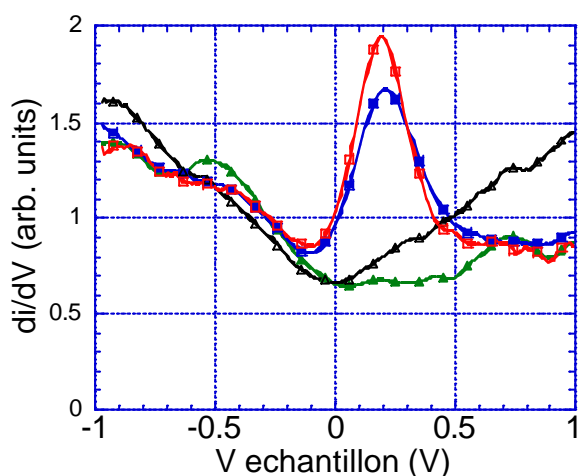
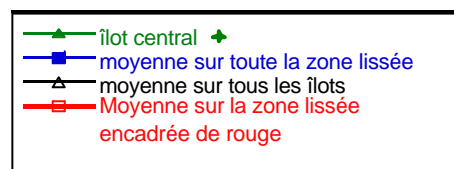


Figure III.15 : spectroscopie tunnel issue de la CITS réalisée sur les zones indiquées de la topographie

Stabilisation : $V_{\text{échantillon}} = -1 \text{ V}$,
 $I = 1 \text{ nA}$



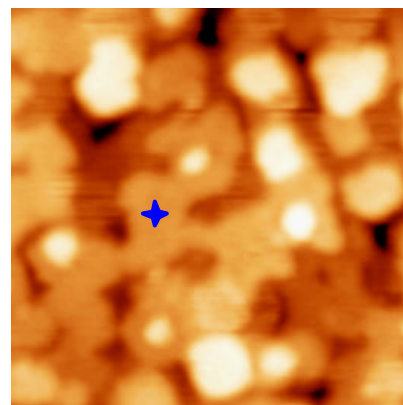
B.IV Dépôts réalisés en deux temps

L'une des possibilités pour limiter la ségrégation de l'argent en surface est de créer une barrière de diffusion en déposant un film de fer à basse température puis de déposer une autre couche de Fe à chaud afin d'obtenir une surface plane. Cette technique a été appliquée avec succès par Bürgler et collaborateurs⁷⁴, pour fabriquer des couches relativement épaisses (5 nm) de Fe/Ag(001). Nous avons essayé d'adapter cette procédure à nos moyens expérimentaux pour élaborer des couches de fer de 15 MC d'épaisseur : 10 MC sont déposées

Figure III.16 : résultat d'un dépôt de 10 MC à température ambiante puis 5MC à chaud de Fe/Ag(001)

Taille de l'image : $40 \times 40 \text{ nm}^2$

$V_{\text{échantillon}} = -1000 \text{ mV}$, $I = 0,3 \text{ nA}$



à température ambiante, puis 5 MC sont déposées à chaud. La morphologie d'un de ces dépôts est montrée sur l'image topographique de la figure III.16.

La surface reste relativement rugueuse. Cependant, sur certaines zones de la surface, nous avons pu identifier l'état de surface caractéristique de Fe(001) (figure III.17).

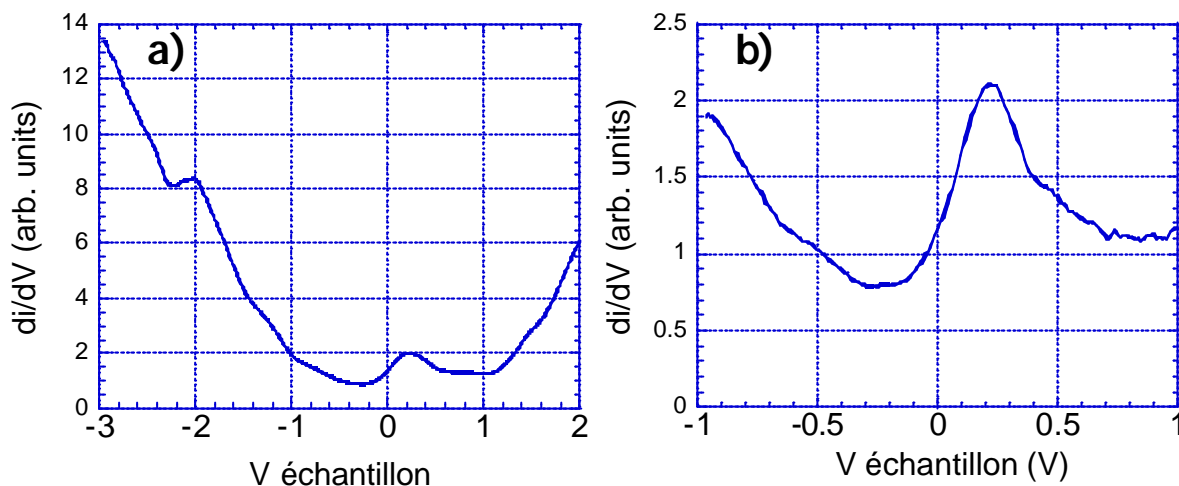


Figure III.17 : Spectroscopie tunnel d'un échantillon composé de 10 MC à température ambiante puis 5MC à chaud de Fe/Ag(001)

a) Moyenne de 100 spectres réalisés localement sur la zone indiquée par une étoile bleue sur l'image III.X

b) Moyenne spatiale de la spectroscopie tunnel sur un îlot plat (tirée d'une CITS)

stabilisation : $V_{\text{échantillon}} = -1V, I = 1 \text{ nA}$

Sur les spectres réalisés sur certains îlots plats (exemple indiqué sur l'image III.17a), outre la présence de la signature de l'état minoritaire à environ +0,2 eV, nous observons un pic de conductance positionné à l'énergie de -2,0 eV, relatif à la composante majoritaire de l'état de surface de Fe(001). Si cette structure est la signature de la composante majoritaire de l'état de surface de Fe(001), c'est sa première mise en évidence par STS et cela valide du même coup, l'hypothèse de la polarisation en spin des états électroniques de surface de ce système en couche mince (les calculs de Stroscio et collaborateurs⁷⁰ ont été réalisés pour des épaisseurs de films isolés de 49 couches atomiques, soit beaucoup plus que pour nos dépôts). D'autres îlots, plus difformes, ne présentent pas l'état de surface.

Le dépôt en deux temps permet donc bien de préparer des couches de fer présentant la structure électronique souhaitée. Cependant, l'état de surface n'est présent que sur certaines zones de la surface pour les meilleurs échantillons (sur certains d'entre eux nous ne l'avons observé nulle part). Il est probable que la couche déposée à 300 K ne constitue pas une

barrière de diffusion efficace pour la ségrégation d'Ag ; soit par ce qu'elle est trop mince, soit parce que cette température de dépôt est déjà trop élevée.

Dans ce chapitre, nous avons introduit le concept de la magnétorésistance tunnel qui est à la base de la microscopie tunnel sensible au spin. Nous avons indiqué quelles étaient les contraintes expérimentales qui caractérisent les mesures magnétiques avec un STM. A celles-ci nous avons adjoint une liste supplémentaire qui s'est révélée au cours de nos différents essais. Nos expériences, menées par différentes techniques sur des échantillons variés, nous ont aiguillées vers la méthode utilisée par le groupe de R. Wiesendanger⁶⁷, qui consiste à utiliser des échantillons en couche mince présentant des états de surface polarisés en spin. Nous justifions ce choix car il est cohérent avec nos propres observations expérimentales sur les difficultés de mettre en évidence un effet de magnétorésistance tunnel avec un STM.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous décrivons les résultats, sans mesures de magnétorésistance tunnel, concernant les propriétés électroniques de Fe/Ag(001). Ce système a été choisi car il nous permet de contrôler, en fonction de l'épaisseur du film de fer, les propriétés magnétiques de la surface. De plus, nous savons que Fe(001) présente un état de surface de type « $d_{3z^2-r^2}$ » scindé en deux composantes, celle minoritaire ayant été identifiée par STS⁷⁰. Nous avons montré l'existence de l'état de surface de Fe(001) par STS sur le système Fe/Ag(001), pour des dépôts de fer réalisés dans des conditions particulières. En effet, nous avons observé un pic relatif à la bande de spin minoritaire de l'état de Shockley en spectroscopie tunnel et nous avons également pu discerner une structure électronique à l'énergie de la composante majoritaire. Des mesures de magnétorésistance tunnel pourraient donc être effectuées en se servant de la composante minoritaire comme filtre à spin (la bande majoritaire est probablement trop loin du niveau de Fermi). Cependant nous avons mis en évidence une réelle difficulté de préparation de Fe/Ag(001) à cause de la diffusion de l'Ag en surface, diffusion auparavant mise en évidence par le groupe de Güntherodt⁷⁴. Cette présence d'Ag dans le dernier plan s'accompagne de l'absence de pic relatif à l'état de surface de Fe(001) dans la conductance tunnel, ceci sur la plupart des échantillons conçus à température

ambiante et/ou recuits. Pour mettre en évidence cet état de Shockley, nous avons dû faire appel à des techniques peu reproductibles ou qui sont susceptibles de détruire l'ordre magnétique de l'extrémité de la pointe du microscope. Par conséquent, nous n'avons pu réaliser des mesures de MRT. A priori, celles-ci sont réalisables sur un échantillon de Fe/Ag(001) préparé de façon à ce que la diffusion d'Ag en surface soit bloquée, c'est-à-dire, probablement avec des dépôts réalisés à froid puis recuits à de faibles températures. De récentes études par STS sur un système proche : Fe/Au(001) montrent la présence de la composante minoritaire de l'état de surface⁷⁶. Cependant, il semble que ce système souffre de la même difficulté de préparation au regard du peu de données expérimentales de microscopie tunnel présentées dans la littérature.

Nous avons donc décidé de nous orienter vers un autre système dont la surface est plus facile à préparer que le système Fe/Ag(001) et qui présente lui aussi un état de surface avec une éventuelle polarisation en spin : Ni(111).

IV Etude des états de Shockley du Ni(111)

A) Généralités

Le nickel est un métal de transition de structure électronique $3d^8 4s^2$ à l'état atomique et de symétrie cristalline cubique face centrée, dont le paramètre de maille est $3,52 \text{ \AA}$. L'échantillon monocristallin est préparé par des cycles de bombardement aux ions argon accélérés à $0,5 \text{ kV}$ et de recuit à 1000 K environ. Aucune reconstruction de surface n'est visible en STM ou en DEL. Après cette préparation, peu de contaminants apparaissent en surface comme le montrent les images à la résolution atomique de la figure IV.1. L'échantillon avec lequel ce travail a été réalisé a également été exposé à de l'oxygène au cours d'expériences sur le système O/Ni(111) dont la structure électronique, reliée à celle de Ni(111), est non-décrite dans ce travail⁷⁷.

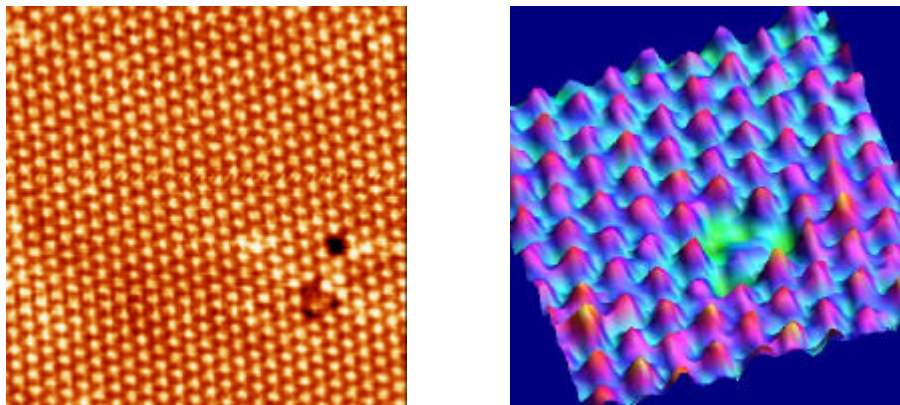


Figure IV.1 : images topographiques à la résolution atomique de Ni(111)
Taille des images : a) $6 \times 6 \text{ nm}^2$, b) $2,3 \times 2,3 \text{ nm}^2$ (agrandissement d'un contaminant typique de la surface)
 $V_{\text{échantillon}} = 10 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$

A.I La structure de bande électronique en surface

Excepté la présence d'états « d » (bandes L_3 spin majoritaire : $-0,15 \text{ eV}$ et minoritaire : $+0,16 \text{ eV}$), la structure de bande du nickel laisse apparaître une bande d'énergie interdite en volume au point L à des énergies proches du niveau de Fermi [bandes L_2 : $-0,9 \text{ eV}$, L_4 : $+6 \text{ eV}$]⁷⁸. Les états de volume projetés sur la zone de Brillouin de surface ont une bande d'énergie interdite réduite à des énergies comprises entre $+0,16 \text{ eV}$ (sommet de la bande L_3 minoritaire) et 6 eV (bas de la bande L_4). Comme pour les métaux nobles (Cu, Ag, Au)¹², des états de

Shockley ont été prédits théoriquement proches de l'énergie de Fermi⁷⁹ et ont été mis en évidence par photoémission^{80,81}, photoémission inverse⁸² et photoémission à deux photons résolue en angle⁸¹. Ces études prouvent la présence de deux états dispersifs de symétrie γ_1 : l'un (S), de dispersion négative, est situé sous le niveau de Fermi, le second (S_1) est partiellement occupé et sa courbure de bande est positive (cf. : figure IV.2). L'état S est non magnétique. L'état S_1 est prédit éventuellement magnétique et pourrait se décomposer en deux bandes dispersives séparées par interaction d'échange^{82,81}.

Pour des raisons de symétrie, les états de type «d» proches du niveau de Fermi (bande Λ_3) ne peuvent s'hybrider avec les états de surface au point $\bar{\Gamma}$. S et S_1 sont de vrais états de Shockley car ils sont situés dans un gap d'hybridation en $\vec{k}_{\parallel} = 0$. Pour un vecteur d'onde non nul dans la direction parallèle à la surface, ces deux états sont annoncés comme des résonances car ils se trouvent dans une zone (E, \vec{k}_{\parallel}) où existent des états de volume «sp» ou «d» (figure IV.3). Ceci marque une réelle différence avec les métaux nobles où les états de Shockley existent dans une vraie bande d'énergie interdite des états de volume projetés en centre de zone⁴⁸ (cf. : chapitre I), voir le cas plus simple du Cu(111) par exemple. La présence d'états de type «d» aux mêmes énergies que l'état S_1 fait de la surface du Ni(111)

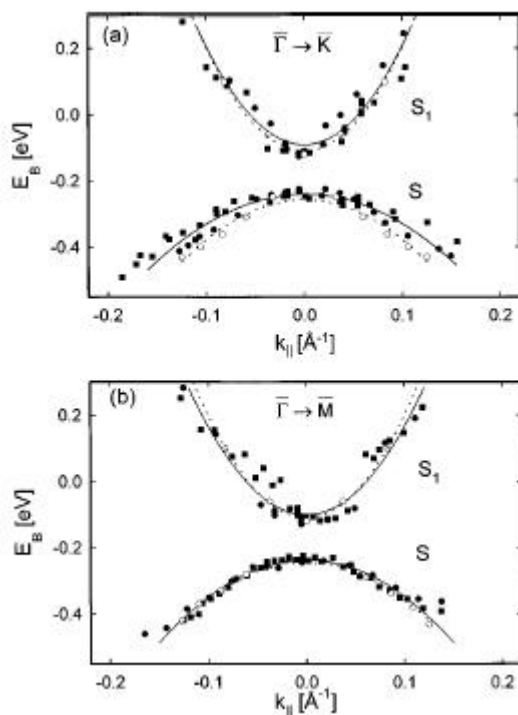


Figure IV.2 : dispersion des états de surface S et S_1 du Ni(111) dans deux directions⁸¹

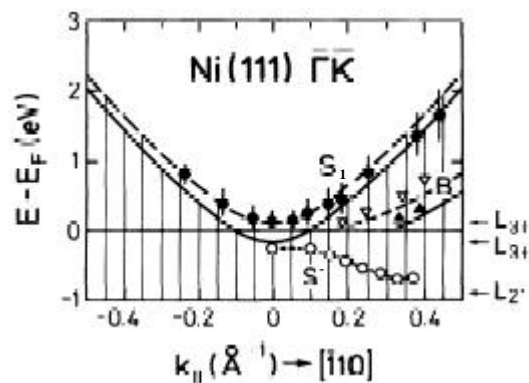


Figure IV.3 : dispersion des états de surface S et S_1 du Ni(111) dans la direction [110]⁸²

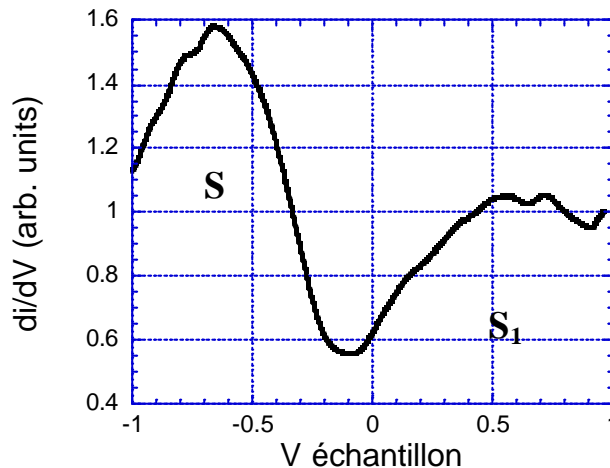
un système modèle pour l'étude des interactions électron-électron et de l'hybridation « s - d ». Les valeurs des masses effectives et des énergies seuil des états de Shockley publiées manifestent une certaine variation (cf. : figures IV.2 et IV.3): le tableau IV.4 recense l'essentiel des données bibliographiques.

<i>Tableau IV.4 : valeurs bibliographiques des caractéristiques des états de Shockley du Ni(III)</i>					
Etat de Shockley		Mittendorfer et coll.79	Himpsel et coll.78	Donath et coll.82	Kuntzner et coll.81
S	m^*/m_e	<0	<0	/	≈ -0,4
	E_0^{2D}	≈ -0,37 eV	-0,25 eV	/	-0,24 eV
S₁	m^*/m_e	>0;<0,4	/	0,4	≈ 0,14
	E_0^{2D}	≈ 0 eV	/	≈ 0eV	-0,09 eV

B) Mise en évidence par STM d'états de surface sur Ni(111)

B.I Spectroscopie tunnel

La figure IV.5 montre un spectre typique du Ni(111) pris sur une terrasse, loin de défauts ponctuels et de marches. Ce spectre correspond à une moyenne de cent spectres réalisés à une température de 40 K.



*Figure IV.5 : spectroscopie tunnel du Ni(111) loin d'un centre diffuseur
Condition de stabilisation : $V_{\text{échantillon}} = 1,0$ V, $I = 1$ nA
Température : 40 K, moyenne sur 100 spectres*

Deux structures bien distinctes sont présentes :

Un premier pic en état plein est centré à une énergie d'environ -650 meV, le milieu du front tombant est situé aux alentours de -350 meV tandis que le seuil est à -200 meV. Un creux dans la LDOS, entre -200 meV et -100 meV, sépare cette structure électronique d'une seconde structure plus large dont le seuil est aux alentours de -100 meV. La comparaison de la position en énergie de ces structures électroniques et de celle des états de surface identifiés par photoémission permet intuitivement de les attribuer aux deux états de surface S et S₁ connus pour Ni(111) (cf. figures IV.2 et IV.5).

La signature spectroscopique de l'état S a une forme très différente de celle de l'état de Shockley du Cu(111). La largeur totale du pic semble bien coïncider avec l'amplitude de quelques centaines de meV de la dispersion observée en photoémission (cf. : figure IV.3).

La forme de la structure électronique S_1 est plus proche de celle de l'état dispersif du Cu(111) (cf. : figure II.9 du chapitre II). Cependant, le front de montée, mesuré dans les mêmes conditions expérimentales est beaucoup moins raide que celui de Cu(111). Berndt et collaborateurs³¹ ont montré que la largeur du front de montée est reliée au temps de vie, et donc à la longueur de cohérence de phase des états électroniques au bas de bande de l'état de Shockley pour les faces (111) de Ag, Cu, Au. Nos mesures de STS, très reproductibles, suggèrent une courte longueur de cohérence de phase (durée de vie) pour les électrons qui occupent l'état S_1 de Ni(111).

La plus forte amplitude de la conductance associée à l'état S comparée à celle de l'état S_1 est en accord avec la plus grande localisation en surface de S par rapport à S_1 ⁷⁹.

B.II Mise en évidence de la présence d'ondes stationnaires

Après avoir associé les structures électroniques apparaissant en spectroscopie tunnel aux états S et S_1 du Ni(111), il faut tenter de montrer leur caractère dispersif. Nous avons vu dans le chapitre I qu'un état de type Shockley donne lieu à des ondes stationnaires au voisinage de défauts statiques de surface. Il est donc naturel de chercher d'éventuelles ondes stationnaires près d'une marche de Ni(111), aux énergies correspondant à S et S_1 .

Pour cela la figure IV.6 présente une image topographique enregistrée à 20 mV. D'après Tersoff et Hamman³⁸ une image topographique à basse tension doit refléter la LDOS à l'énergie de Fermi (cf. : chapitre II), et donc sonder l'état S_1 . Or, aucune onde stationnaire n'est visible sur l'image topographique IV.6a de Ni(111), même si l'on sature l'image. Dans ce cas, comme cela est évoqué au chapitre II, nous pouvons considérer l'image de conductance en boucle fermée comme une représentation approximative de la LDOS (ce qui en général n'est pas justifié à basse tension).

Sur l'image de conductance présentée figure IV.6b, une faible modulation parallèle au bord de marche est perceptible, les maxima de conductance sont repérés par des traits en pointillé. Il existe donc effectivement des ondes stationnaires associées à l'état S_1 au voisinage de défauts. Toutefois, nous constatons que :

- L'amplitude des modulations de la conductance est faible,
- tout au plus trois oscillations sont perceptibles.

Ces deux derniers points sont tout à fait reproductibles, indépendants de la pointe ou du choix du courant de consigne, et restent valables pour une gamme de tension correspondant à S_1 . Plus aucune onde stationnaire n'est observée à température ambiante.

Cette situation est fort différente de celle de Cu(111), pour lequel les ondes stationnaires observées dans des conditions similaires à celles de l'image IV.6a donnent lieu à une forte modulation sur l'image topographique (figure IV.7). De plus, les oscillations de la LDOS s'étendent très loin du bord de marche. Enfin nous avons vérifié que les ondes stationnaires de Cu(111) existent au voisinage des défauts statiques même à température ambiante.

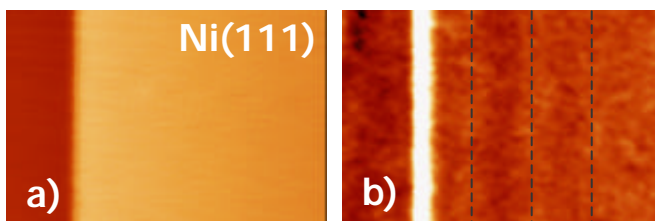


Figure IV.6 : ondes stationnaires au bord de marche de Ni(111) à 40 K

Taille des images : $22,5 \times 14,5 \text{ nm}^2$

a) topographie b) conductance tunnel en boucle fermée

$V_{\text{échantillon}} = 20 \text{ mV}$, $V_{\text{modulation}} = 5 \text{ mV}$

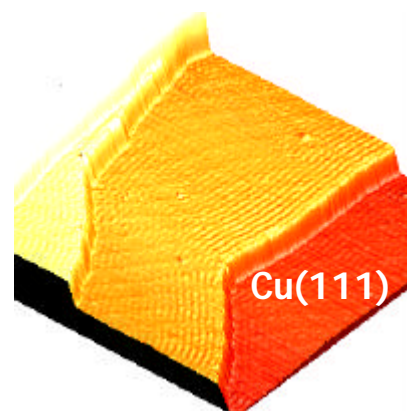


Figure IV.7 : Cu(111) à 40 K
Taille de l'image : $80 \times 80 \text{ nm}^2$

$V_{\text{échantillon}} = 10 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$

Plusieurs éléments permettent d'expliquer pourquoi l'amplitude de la modulation est si faible près d'un bord de marche de nickel et pourquoi elle s'étend si peu sur la terrasse :

- Tout d'abord, nous nous basons sur l'image IV.6b, image de conductance tunnel réalisée en boucle fermée qui fait intervenir une modulation de tension tunnel d'amplitude 5 mV. A l'énergie de $E_F + 20 \text{ meV}$, nous constatons que la vitesse de groupe (selon $k_{//}$) de la bande S_1 est encore faible (figures IV.2 et IV.3) : par conséquent une modulation introduit un effet de moyenne sur des vecteurs d'ondes différents, et donc sur la longueur d'onde des ondes stationnaires sondées. Il en résulte probablement un brouillage des ondes stationnaires sur l'image de conductance. (NB : l'absence de modulation sur l'image topographique peut s'expliquer par la même raison)

- La LDOS sondée au-dessus de la surface, liée à S_1 est sans doute faible par rapport à celle des états de volumes car l'état S_1 a son poids majoritaire sous le plan de surface⁷⁹, de plus cela pourrait le rendre moins sensible aux défauts de surface.
- Enfin, le petit nombre d'oscillations (ici 3) observées près de la marche suggère aussi une longueur de cohérence de phase courte (cf. : chapitre I), ce qui est en accord avec l'observation faite pour la spectroscopie tunnel de l'état de surface S_1 .

En ce qui concerne l'état S, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'ondes stationnaires à proximité d'un bord de marche pour des énergies situées entre -800 meV et -300 meV. A ce stade nous ne pouvons pas exclure l'existence d'une modulation de la LDOS à ces énergies dont l'amplitude est trop faible pour être détectée.

Une façon élégante d'augmenter l'amplitude des modulations de la LDOS (et donc d'augmenter le rapport signal sur bruit de nos mesures) consiste à confiner latéralement les états de surface. Pour cela, nous décrivons une méthode originale permettant d'élaborer des résonateurs dont la géométrie est bien définie.

B.III Géométrie confinée

Il existe différents moyens d'obtenir des résonateurs sur la surface d'un monocristal :

- par manipulation par STM d'atomes déposés à froid^{26,33,34}, ce qui nécessite un dispositif expérimental à des températures inférieures à environ 10 K afin de figer la diffusion des adsorbats,
- en utilisant des bords de marche parfaitement parallèles pour former des résonateurs linéaires¹⁴,
- en utilisant des îlots nanométriques créés par dépôt thermique²⁹.

Notre montage expérimental est trop «chaud » pour manipuler de façon contrôlée les atomes sur une surface. De plus, les terrasses de nickel obtenues de façon native après un bombardement/recuit ne présentent pas de bords de marche parallèles et rectilignes. Enfin, le dépôt thermique de Ni sur Ni(111) n'a pas non plus donné des îlots de forme bien définie. Nous avons mis en oeuvre une technique simple et reproductible : **la fabrication d'îlots nanométriques de nickel sur Ni(111) par nano-indentation**. Cette technique permet d'obtenir des résonateurs stables à la température standard de mesure de notre STM : 40 K, de façon rapide et contrôlée. Elle consiste simplement à percuter la surface avec la pointe en faisant un pas d'approche inertiel sans asservissement.

B.III.1 Nano-indentation et fabrication d'objets nanométriques

Une zone de la surface (de l'ordre du quart de micron carré) est très perturbée par l'application d'une contrainte locale sur l'échantillon à l'aide de la pointe du STM. Cette contrainte provoque le glissement de plans cristallographiques et la propagation de dislocations dont une partie émerge en surface, en bordure de la zone de forte perturbation. Le contour du point d'impact conserve l'arrangement cristallographique du matériau (voir figure IV.8). L'impact n'étant pas purement ponctuel mais lié à la forme irrégulière de la pointe, la contrainte appliquée n'est sûrement pas isotrope. Les glissements atomiques se produisent selon les directions cristallographiques. Les images présentées sur la figure IV.8 montrent la présence de glissement de plans parallèles **donnant naissance à des îlots linéaires (a)** mais aussi de plans qui se croisent avec des angles à $2p/3$, **produisant des îlots dont la forme est triangulaire et équilatérale (b)**. **Les bords de marche ainsi façonnés sont parfaitement linéaires**, ce qui n'est pas le cas pour les bords de marche natifs qui se forment lors des recuits (c). La technique d'indentation crée **des résonateurs de taille typique allant de 5 à 20 nm et de hauteur monoatomique** (voir coupe de la figure IV.10).

On notera que le bord de marche donné en exemple sur l'image de la figure IV.6 a été fabriqué par cette technique.

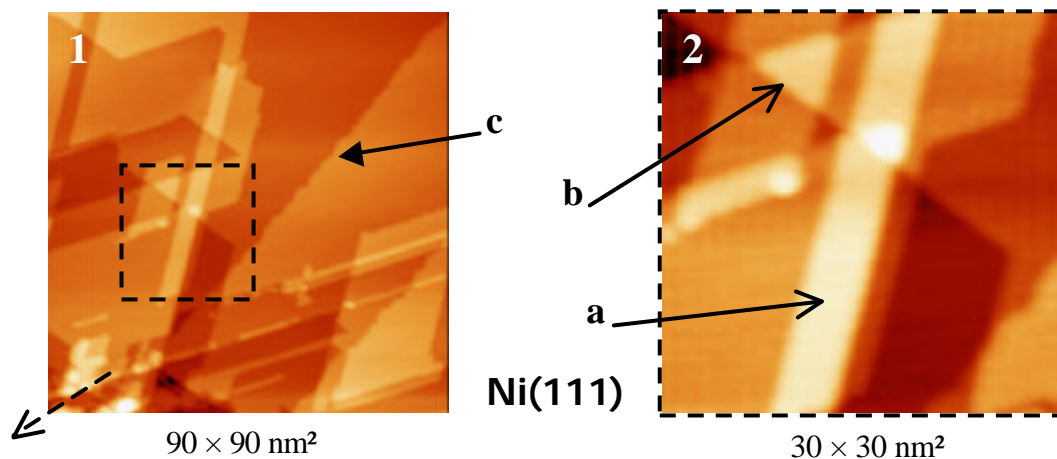


Figure IV.8 : images topographique du bord de la zone d'impact de la nano-indentation
 1) la flèche brisée pointe vers la zone d'impact (distance au centre : 250 nm environ), la flèche c) indique un bord de marche déjà présent avant l'indentation
 2)(agrandissement de 1) Création de résonateurs nanométriques a) : linéaires, b) : triangulaires, dont les bords sont bien plus réguliers que les bords de marches natifs : c)

La pointe du STM, en tungstène, est souvent affectée par cette indentation locale : la résolution spatiale de la pointe peut en souffrir, et sa structure électronique perturbée peut

modifier les mesures de spectroscopie tunnel. La partie extrême de la pointe est alors préparée à nouveau in-situ et pendant l'expérience par un traitement en effet de champ effectué à quelques centaines de nanomètres de la zone que l'on désire étudier.

B.IV Résonateurs linéaires

Les figures IV.9 et IV.10 présentent une série d'images de résonateurs linéaires. Ces îlots fabriqués par indentation n'existent pas sur une surface préparée par un recuit qui présente des terrasses monoatomiques de quelques dizaines de nanomètres de large aux bords de marche sinueux et irréguliers. Nous allons nous servir de ces résonateurs pour mettre en évidence l'existence ou l'absence de dispersion des états électroniques identifiés par spectroscopie tunnel sur la figure IV.5. Pour cela, nous montrons des images de conductance tunnel réalisées à différentes énergies.

B.IV.1 L'état S du Ni(111)

Trois résonateurs linéaires de tailles différentes (dont un « en cuvette ») sont visibles sur l'image topographique de la figure IV.9. Les images de conductance en boucle fermée aux énergies de -350 meV et -500 meV ne montrent pas, même dans cette géométrie de confinement, d'onde stationnaire perpendiculaire aux marches.

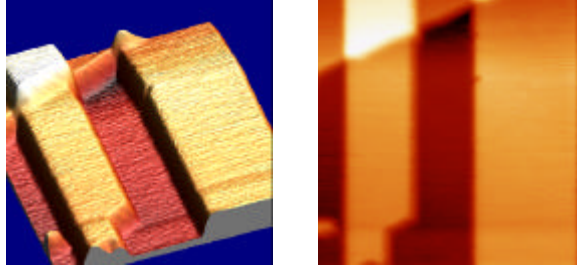
Plusieurs raisons peuvent expliquer cette absence d'onde stationnaire pour cet état de surface :

- A ces énergies, nous avons la contrainte expérimentale d'ajouter une forte modulation de tension à la tension tunnel de référence ($1/10 V_{\text{échantillon}}$) pour obtenir un signal de conductance suffisant (voir chapitre II) ; ce qui provoque de fait une intégration sur des vecteurs d'ondes différents. Ceci contribue sûrement à brouiller les ondes stationnaires car la dispersion de S mesurée en spectroscopie d'électrons est faible (cf. : figure IV.2).
- S n'est un véritable état de surface qu'au point $\bar{\Gamma}$. Cet état s'hybride avec les états de volume pour des vecteurs d'onde non nuls. La longueur de cohérence de phase attendue pour ce type d'état est faible du fait des interactions avec les électrons de volume.
- Pour des énergies loin de E_F , les états occupés de l'échantillon contribuent faiblement au courant⁸³.

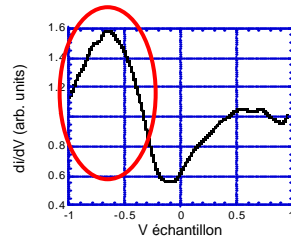
Par la suite, nous allons nous focaliser sur l'état S_1 .

Figure IV.9 : Mise en évidence de l'absence d'onde stationnaire associée à l'état S du Ni(111)
 Température : 40 K, taille des images $32 \times 32 \text{ nm}^2$
 Modulation de tension : $1/10 V_{\text{échantillon}}$

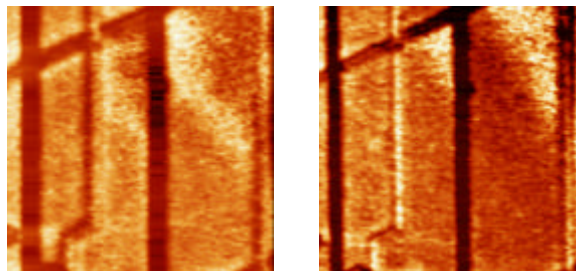
Topographie



Spectroscopie tunnel du Ni(111) loin d'un centre diffuseur



Images de conductance tunnel



-350 meV

-500 meV

B.IV.2 L'état S_1 du Ni(111)

La deuxième série d'images (figure IV.10) correspondant à S_1 est composée d'une image de topographie, où l'on voit un résonateur linéaire, et de cinq images de conductance tunnel (en boucle fermée) à différentes énergies correspondantes à l'état S_1 . Un profil de la topographie est présenté, sur lequel nous vérifions que les structures créées par indentation ont une hauteur qui correspond à la distance inter-plan de Ni(111) ($2,03 \text{ \AA}$).

Des ondes stationnaires faibles sont apparentes au voisinage des bords de marche. Sur l'îlot linéaire, au centre, la LDOS présente un maximum aux énergies de 100 meV et 150 meV puis deux maxima pour les énergies 200 meV et 250 meV, enfin nous voyons trois modulations à l'énergie de 400 meV. Ces maxima sont clairement observables sur les profils de conductance

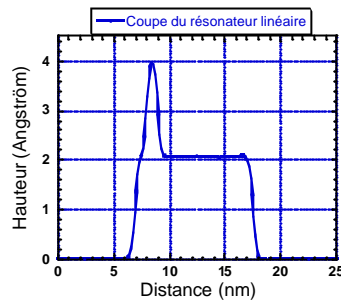
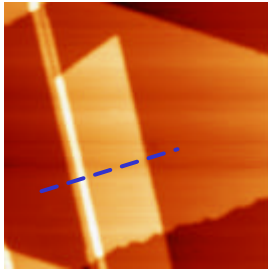
Figure IV.10 : mise en évidence de la dispersion de l'états de surface S_1 de Ni(111)

Température 40 K, taille des images : $36 \times 36 \text{ nm}^2$

Modulation de tension : $1/10 V_{\text{échantillon}}$

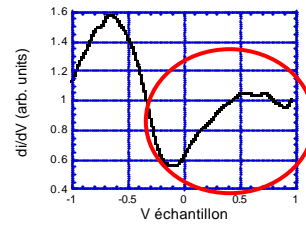
Les profils des images de conductance sont des moyennes sur la longueur du résonateur linéaire

Topographie

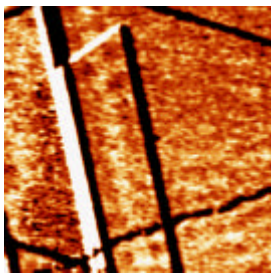


Spectroscopie tunnel du Ni(111)

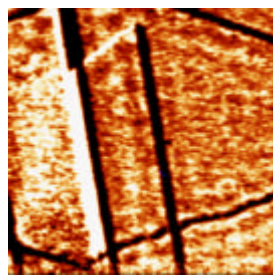
loin d'un centre diffuseur



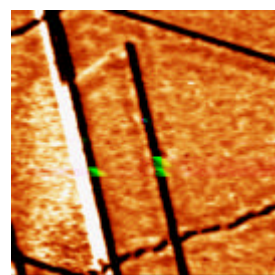
Images de conductance tunnel



+ 100 meV

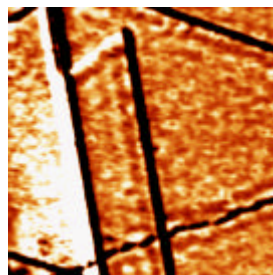
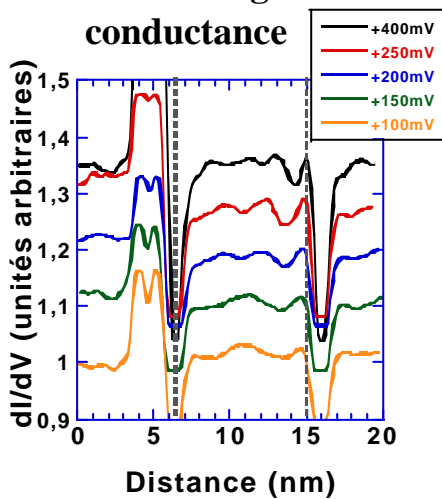


+ 150 meV

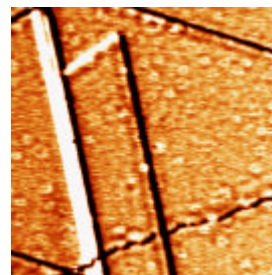


+ 200 meV

Profil des images de conductance



+ 250 meV



+ 400 meV

adjoints à la figure IV.10. Autrement dit, l'écart entre les maxima de LDOS diminue quand l'énergie augmente, ce qui prouve que l'état sondé est dispersif et que sa dispersion est positive. Ceci confirme que la structure électronique que nous avons identifiée par spectroscopie tunnel correspond donc vraisemblablement à l'état de Shockley S_1 du Ni(111) (voir figures IV.2 et IV.3, S_1 présente bien une dispersion positive).

Nous voyons que le confinement par deux bords de marche induit une exaltation des ondes stationnaires dans le résonateur. Le signal reste quand même assez faible et il semble nécessaire de travailler dans une géométrie encore plus confinée, c'est-à-dire zéro-dimensionnelle. Pour cela nous allons utiliser les triangles que nous savons fabriquer (cf. : figure IV.8, flèche (b)) et tenter une analyse quantitative du confinement.

C) Confinement électronique dans des résonateurs triangulaires

C.I Modélisation par un confinement total

La résolution de l'équation de Schrödinger à un électron pour une géométrie de boîte triangulaire est moins triviale que pour les formes plus simples comme le cercle et le rectangle. H. R. Krishnamurthy et coll.⁸⁴ donnent une solution dans le cas d'une boîte équilatérale en situation de confinement parfait, c'est-à-dire avec des conditions aux bords nulles pour la fonction d'onde.

Ce calcul conduit à l'existence de modes discrets décrits par deux nombres quantiques l et m . L'énergie du mode (l, m) d'une particule dans une boîte équilatérale est donnée par :

$$E(l, m) = \frac{8\mathbf{p}^2 \hbar^2}{9} \times \frac{(l^2 + m^2 - lm)}{m^* L^2} \quad (\text{IV.1})$$

où L est le coté du triangle.

Le centre de masse est pris comme origine des axes y_1 et y_2 . Le

premier axe passe par un sommet du triangle et le second lui est perpendiculaire.(cf. figure IV.11)

La fonction d'onde s'exprime comme suit :

$$\mathbf{f}_{l,m}(y_1, y_2) = \det \left[\begin{array}{ccc} \exp \left[il \left(\frac{y_1}{\sqrt{2}} + \frac{y_2}{\sqrt{6}} + \frac{2\mathbf{p}}{3} \right) \right] & \exp \left[il \left(-\frac{y_1}{\sqrt{2}} + \frac{y_2}{\sqrt{6}} \right) \right] & \exp \left[-il \left(\frac{2y_2}{\sqrt{6}} + \frac{2\mathbf{p}}{3} \right) \right] \\ \exp \left[im \left(\frac{y_1}{\sqrt{2}} + \frac{y_2}{\sqrt{6}} + \frac{2\mathbf{p}}{3} \right) \right] & \exp \left[im \left(-\frac{y_1}{\sqrt{2}} + \frac{y_2}{\sqrt{6}} \right) \right] & \exp \left[-im \left(\frac{2y_2}{\sqrt{6}} + \frac{2\mathbf{p}}{3} \right) \right] \end{array} \right] \quad (\text{IV.2})$$

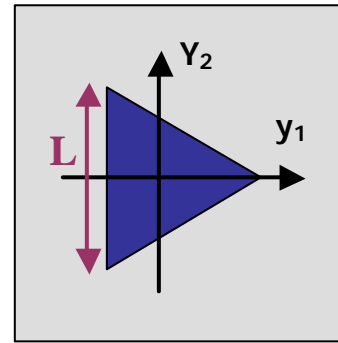


Figure IV.11 : paramètres de modélisation du triangle

Pour des raisons de symétrie, les modes $(l = 0, m)$, $(l, m = 0)$ et $(l, m = l)$ ont des fonctions d'onde identiquement nulles. Il est possible de vérifier que la fonction d'onde est bien solution de l'équation de Schrödinger pour les énergies propres $E(l, m)$, qu'elle est invariante par rotation de $2\mathbf{p}/3$, et qu'elle est bien nulle au bord du triangle.

Nous pourrions donc décrire les états de confinement en considérant seulement les nombres quantiques (l, m) tels que :

$$\begin{aligned} 1 \leq m \leq l-1 \\ l \geq 2 \end{aligned} \tag{IV.3}$$

C.I.1 Représentation du module au carré de la fonction d'onde

$|\mathbf{f}_{l,m}(y_1, y_2)|^2$ représente la densité de probabilité de présence au point (y_1, y_2) d'une particule dans l'état d'énergie du mode (l, m) de la boîte triangulaire. Cette quantité s'annule au bord de la boîte, ce qui est cohérent avec un résonateur parfait, et possède les caractéristiques suivantes :

Pour $(l + m)$ multiple de 3 et l non multiple de 3, $|\mathbf{f}_{l,m}(y_1, y_2)|^2$ possède un maximum au centre de la boîte.

Pour m_1, m_2 symétriques par rapport à $l/2$, $|\mathbf{f}_{l,m_1}(y_1, y_2)|^2 = |\mathbf{f}_{l,m_2}(y_1, y_2)|^2$ et les énergies propres associées sont identiques, cependant les fonctions propres sont différentes.

$|\mathbf{f}_{l,m}(y_1, y_2)|^2$ peut être aisément représentée par un logiciel de calcul comme Mathematica® et la figure IV.12 représente les modules au carré de la fonction d'onde des modes propres du résonateur équilatéral parfait, classés par énergie croissante.

C.I.2 Considérations sur l'énergie associée aux modes propres

Les énergies des modes propres du triangle équilatéral peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$E(l, m) = \frac{8\mathbf{p}^2 \hbar^2}{9m_e} \frac{p}{\frac{m^*}{m_e} L^2} \quad \text{où} \quad p = (l^2 + m^2 - lm) \tag{IV.4}$$

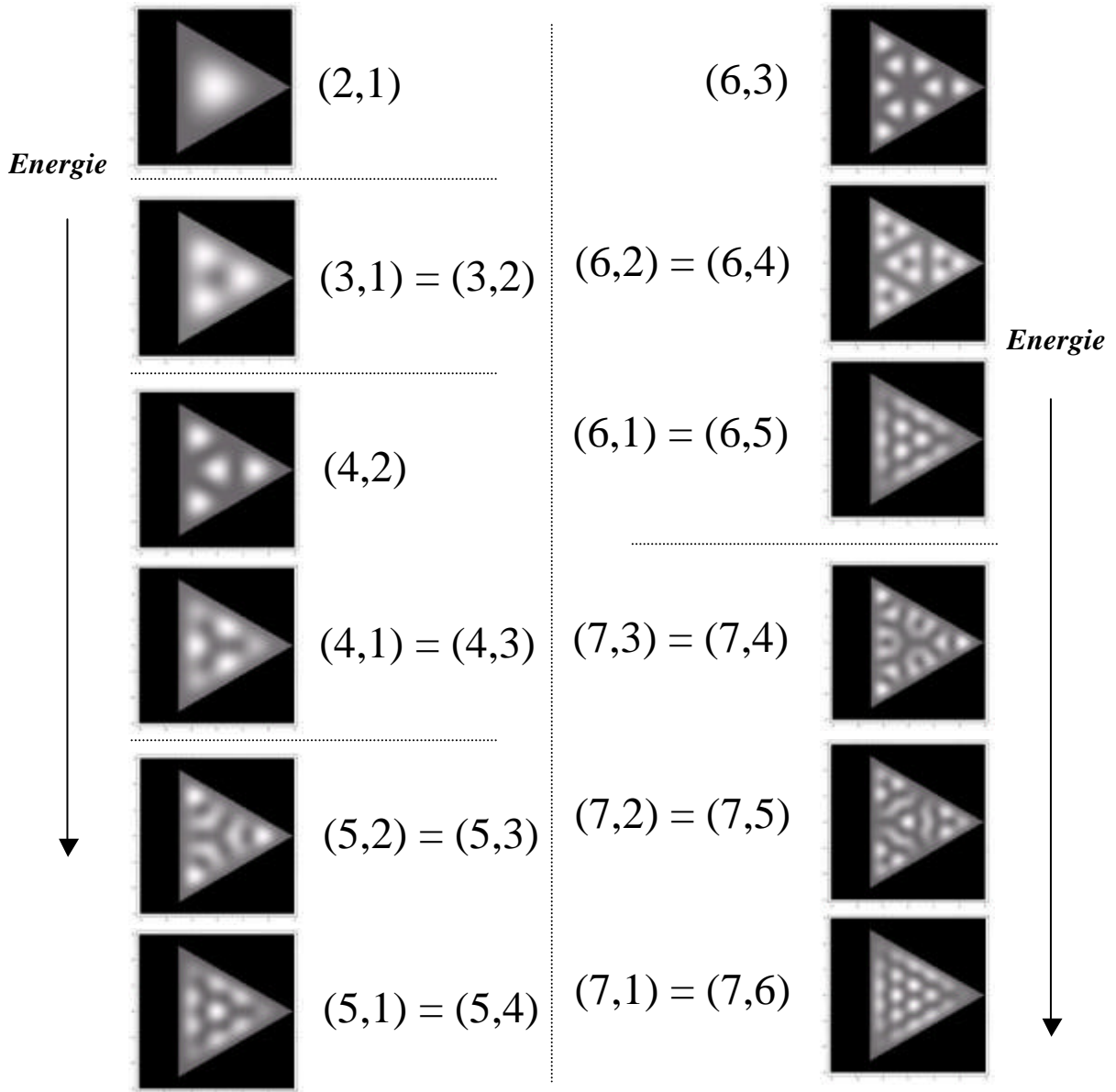


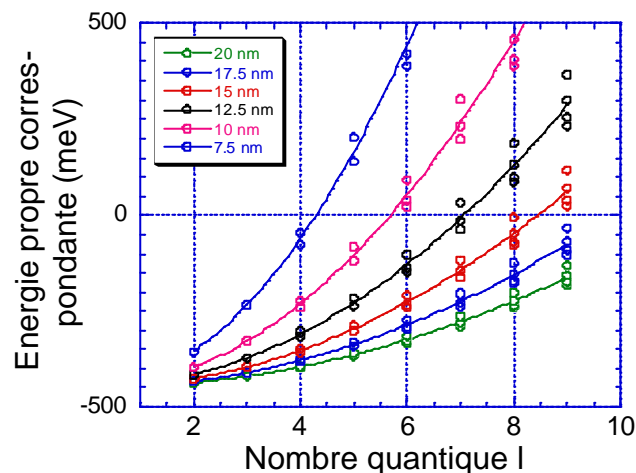
Figure IV.12 : représentation de la densité de probabilité de présence d'une particule associée au mode propre de nombres quantiques (l,m) d'un résonateur équilatéral parfait, en confinement idéal

Il apparaît un nombre quantique p , la taille du résonateur et la masse effective de la particule. La différence d'énergie entre deux niveaux (de nombre quantique p différent) sera uniquement déterminée par la largeur du résonateur si la masse effective de la particule est invariante avec l'énergie, c'est-à-dire pour une dispersion parabolique sur toute la gamme d'énergie d'existence de l'état de surface (cette approximation est valable pour les gaz d'électrons bidimensionnels des métaux nobles Ag, Au, Cu^{12,48}). Pour un résonateur de petite taille l'écart entre deux niveaux sera plus important que pour un résonateur de grande taille. La figure IV.13 montre la variation des énergies propres d'un résonateur triangulaire en fonction de la taille de l'îlot dans le cas du Cu(111) pour un confinement parfait.

Pour un résonateur typique de Cu de 10 nm, la différence en énergie entre deux niveaux successifs est un multiple de $\Delta E = \frac{8p^2 \hbar^2}{9} \frac{1}{m^* L^2} \approx 18 \text{ meV}$, quantité très inférieure à la

résolution en énergie de notre dispositif expérimental. Il semble qu'il ne sera possible de distinguer les différents modes propres (l, m) avec un STM qu'à très basse température, c'est-à-dire avec un STM dont la pointe est également refroidie, et pour des résonateurs petits dont les niveaux sont bien séparés.

Figure IV.13 : représentation des énergies propres d'un îlot triangulaire de Cu(111) en fonction de sa taille, du nombre quantique l pour différentes valeurs du nombre quantique m (cercles : $1 \leq m \leq l-1$), $E_0^{2D} = -450 \text{ meV}$, $m^* = 0,38 m_e$



Nous verrons donc qu'en pratique nous observons souvent la superposition de plusieurs modes (l, m) du fait de l'élargissement en énergie d'origine instrumentale.

C.1.3 Simulation d'image de conductance à température finie

3.a Méthode de simulation des images de conductance tunnel

Du fait de la forme compliquée de l'expression des fonctions d'onde (IV.2), la densité de probabilité de présence doit être calculée numériquement. L'élargissement d'origine instrumentale, en fixant une résolution en énergie finie, a pour effet de « mélanger » les modes du résonateur et nous oblige à recourir à des simulations numériques d'images de conductance tunnel. **Le point de départ sera donc d'estimer la LDOS de la surface, puis de calculer le courant à travers une barrière tunnel simplifiée en tenant compte de l'élargissement instrumental en énergie. On peut alors calculer des images qui seront comparées à des images de conductance tunnel** (en boucle fermée ou ouverte).

La méthode présentée ici est sommaire. Elle tient compte d'un coefficient de transmission simplifié (indépendant de $\vec{k}_{//}$) présenté dans le chapitre II. Nous ne considérons que les états électroniques de l'état de Shockley, nous supposons que les états de volumes contribuent seulement à un fond continu variant lentement avec l'énergie.

Les paramètres du calcul d'image sont :

- $\frac{m^*}{m_e}L^2$ qui dépend de la taille et du matériau (Ni ou Cu) du résonateur,
- l'énergie du bas de bande de l'état de surface E_0^{2D} dont il est possible d'avoir une première estimation par spectroscopie tunnel mais aussi en notant l'énergie à laquelle apparaissent les ondes stationnaires,
- Les élargissements expérimentaux Δ et Δ' , décrits plus loin,
- le travail de sortie des électrodes Φ_t et Φ_s , nous prendrons $\Phi_t = \Phi_s = \Phi$,
- la distance pointe-surface z choisie constante.

Nous choisissons d'exprimer le courant tunnel d'après l'équation II.24, dans le cas de niveaux discrets :

$$I^*(V; y_1, y_2) \propto \frac{2e}{\hbar} \sum_{l=2}^{l_{\max}} \sum_{m=1}^{l-1} \left[\left| f_{l,m}(y_1, y_2) \right|^2 \times r_t(E_{l,m} - eV) \times [f_{\Delta}(E_{l,m} - eV) - f_{\Delta'}(E_{l,m})] \times T(E_{l,m}; V; z) \right] \quad (\text{IV.5})$$

où apparaissent :

- le poids des modes (l, m) par l'intermédiaire de la densité de probabilité de présence $|\mathbf{f}_{l,m}(y_1, y_2)|^2$ donnée par l'expression IV.2,
- la densité d'états de la pointe (qui sera choisie constante par la suite),
- le coefficient de transmission $T(E_{m,l}; V; z)$, défini en l'adaptant aux niveaux discrets d'après l'expression II.17, par :

$$T(E_{l,m}; V; z) = \exp[-2\tilde{K}(E_{l,m}; V; z)] \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{où } \tilde{K}(E_{l,m}; V) \approx \frac{\sqrt{2m^* \bar{F}}}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^* \left(\Phi + \frac{eV}{2} - E_{l,m} \right)} \quad (\text{IV.7})$$

- les fonctions $f_{\Delta}(E_{m,l} - eV)$ et $f_{\Delta'}(E_{m,l})$ qui introduisent un élargissement expérimental. $f_{\Delta}(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac pour une température effective définie telle que $T_{\text{eff}} = \frac{\Delta}{k_B}$. Nous allons justifier et commenter ce choix par la suite. En

l'absence d'autres sources d'élargissement Δ correspond à la température de la pointe et Δ' à la température de la surface.

Si la distance pointe-surface est constante, la conductance tunnel s'écrit alors comme suit :

$$\left. \frac{dI^*(V; y_1, y_2)}{dV} \right|_z \propto \frac{2e}{\hbar} \sum_{l=2}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=1}^{l-1} \left[|\mathbf{f}_{l,m}(y_1, y_2)|^2 \times \left(\begin{aligned} & - \frac{df_{\Delta}(E_{l,m} - eV)}{dE} \times T(E_{l,m}; V; z) \\ & + [f_{\Delta}(E_{l,m} - eV) - f_{\Delta'}(E_{l,m})] \times \frac{dT(E_{l,m}; V; z)}{dV} \end{aligned} \right) \right] \quad (\text{IV.8})$$

où l_{max} est défini de façon à ce que $E(l_{\text{max}}, l_{\text{max}} - 1)$ corresponde au dernier mode propre pris en compte dans le calcul. Les niveaux suivants sont ignorés car ils ont une énergie trop éloignée de la gamme d'énergie sondée.

Typiquement : l_{max} est défini pour que $E(l_{\text{max}}, l_{\text{max}} - 1) - eV_{\text{échantillon}} \gg \Delta$, c'est-à-dire $E(l_{\text{max}}, l_{\text{max}} - 1) \approx 1500 \text{ meV}$ dans les simulations présentées ici.

L'expression IV.8 nous permet de reconstituer une image que l'on pourra comparer aux résultats expérimentaux.

Nous avons effectué deux séries de simulations, une avec la formule complète IV.8, l'autre en

supposant $\frac{dT(E_{l,m}; V; z)}{dV} \equiv 0$ ce qui mène à :

$$\left. \frac{dI^*(V; y_1, y_2)}{dV} \right|_z \propto \frac{2e}{\hbar} \sum_{l=2}^{l_{\max}} \sum_{m=1}^{l-1} \left[\left| f_{l,m}(y_1, y_2) \right|^2 \times \left(-\frac{df_{\Delta}(E_{l,m} - eV)}{dE} \times T(E_{l,m}; V; z) \right) \right] \quad (\text{IV.9})$$

En pratique, les images et les spectres simulés sont quasiment identiques dans les deux cas. Dans la suite, nous utiliserons l'expression IV.9 en général.

3.b Calcul de spectre tunnel

Pour obtenir la simulation d'un spectre, l'expression IV.9 est reprise en fixant la position de la pointe (y_1, y_2) . Le centre de l'îlot $(y_1=0, y_2=0)$ est un point intéressant à examiner (car il est possible de le repérer facilement en expérience pour réaliser des spectres tunnel). Seuls les modes à $l + m = 3q$ (q entier, l non multiple de 3) ont un poids non nul au centre de l'îlot. Se placer en ce point permet donc de disposer de peu d'états électroniques, bien séparés en énergie. Le spectre intégré sur l'îlot est également représentatif de la boîte quantique et peut être obtenu expérimentalement à partir d'une CITS. Il est aisé de simuler un tel spectre en calculant la moyenne sur l'aire du triangle de l'expression IV.9.

C.1.4 Evaluation de l'élargissement instrumental

Pour ce faire nous avons utilisé la méthode présentée par Berndt et collaborateurs^{31,35} consistant à mesurer le front montant de la signature spectroscopique de l'état de surface du Cu(111) loin de tout défaut statique. Cette largeur est liée au temps de vie fini des états électroniques de l'état de Shockley situés à l'énergie du bas de bande, en l'absence de toute source d'élargissement instrumental et thermique. A 4,6 K, cette approximation se trouve justifiée et Berndt et collaborateurs annoncent une largeur intrinsèque de 30 meV³¹ pour le Cu(111).

La figure IV.14 montre un spectre tunnel réalisé sur Cu(111) loin de tout défaut, avec un échantillon à la température de 40 K. La largeur du front montant est d'environ 140 meV, soit environ 4,5 fois la valeur obtenue par R. Berndt.

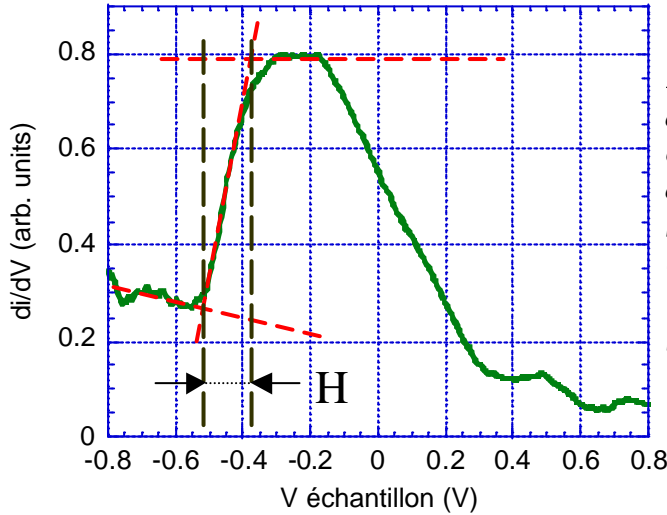


Figure IV.14 : mesure du paramètre d'élargissement instrumental en évaluant la largeur du front montant d'un spectre tunnel de l'état de Shockley du Cu(111)
en vert : spectroscopie tunnel du Cu(111) à 40 K, moyenne sur 100 spectres

L'expression de la conductance II.24 du chapitre II montre que l'élargissement d'une densité d'états locale de la forme créneau (comme pour un gaz bidimensionnel d'électrons) est donnée par la largeur à mi-hauteur de la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac : soit $3,5 k_B T$. Nous supposons que l'essentiel de cet élargissement est dû à la température très proche de l'ambiante de la pointe du microscope. En conséquence nous avons choisi d'exprimer l'élargissement expérimental total dans la fonction f_Δ , fonction de type Fermi-Dirac :

$$f_\Delta(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E}{\Delta}\right)} \quad (\text{IV.10})$$

où Δ est associé à la pointe. Δ correspond à une température effective telle que l'élargissement effectif induit par la fonction $-\frac{df_\Delta(E - eV)}{dE}$, égal à $3,5 \times \Delta$, soit égal à l'élargissement instrumental de 140 meV évalué dans la figure IV.14.

D'où :

$$\Delta \approx 40 \text{ meV} \quad \text{soit } T_i^{\text{eff}} \approx 465 \text{ K} \quad (\text{IV.11})$$

Δ est utilisé pour exprimer la conductance tunnel dans l'expression IV.9

La valeur de la température effective de la pointe est supérieure à 300 K (en théorie l'élargissement d'origine thermique vaut 90 meV pour 300 K), cet élargissement n'est donc pas purement thermique. Cette mesure inclut les effets de durée de vie intrinsèques, toutes les imperfections instrumentales (fluctuations, bruits...). L'élargissement instrumental choisi ici pour les simulations est indépendant de l'énergie. Notamment, Δ ne tient pas compte de la variation en énergie des interactions inélastiques, cela revient à considérer une interaction inélastique moyenne qui correspond à celle des états du bas de la bande de l'état de Shockley du Cu(111).

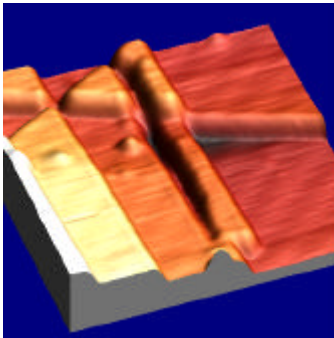
La température de la surface reste inchangée, telle que :

$$\Delta' = k_B T_s \approx 3,5 \text{ meV} \quad \text{à} \quad T_s = 40 \text{ K} \quad (\text{IV.12})$$

C.II Validation de la simulation grâce à un résonateur de Cu(111)

C.II.1 Création de résonateurs de Cu(111)

Nous nous sommes servis de l'échantillon de Cu(111) comme référence pour valider les simulations de conductance tunnel présentées en C.I.3. La technique de nano-indentation sur Cu(111) fournit des résultats équivalents à ceux du Ni(111) pour la formation d'îlots nanométriques (figure IV.15) et nous allons utiliser un résonateur triangulaire obtenu par cette méthode.



*Figure IV.15 : Résultat d'une nano-indentation sur Cu(111)
Température : 40 K , Taille de l'image : 31 × 31 nm²
V échantillon = 1 V, I = 0,2 nA*

C.II.2 Simulation d'un résonateur de cuivre triangulaire :

Les paramètres de l'état dispersif du Cu(111) sont connus et peuvent être entrés comme données sûres du calcul des images de conductance tunnel. Seule la taille du résonateur doit être mesurée avec précision. Ce n'est pas une tâche facile car les profils de mesure possèdent toujours une certaine imprécision due à la forme de la pointe qui parfois est quelque peu ronde après l'indentation.

La figure IV.16 présente une image topographique (0) d'un résonateur triangulaire élaboré sur Cu(111) et une série d'images de conductance tunnel (images 1 à 6) extraites d'une CITS du même îlot. Cette figure montre également une série d'images simulées avec l'expression IV.9 de la conductance tunnel.

Les données expérimentales ont été obtenues à 40 K.

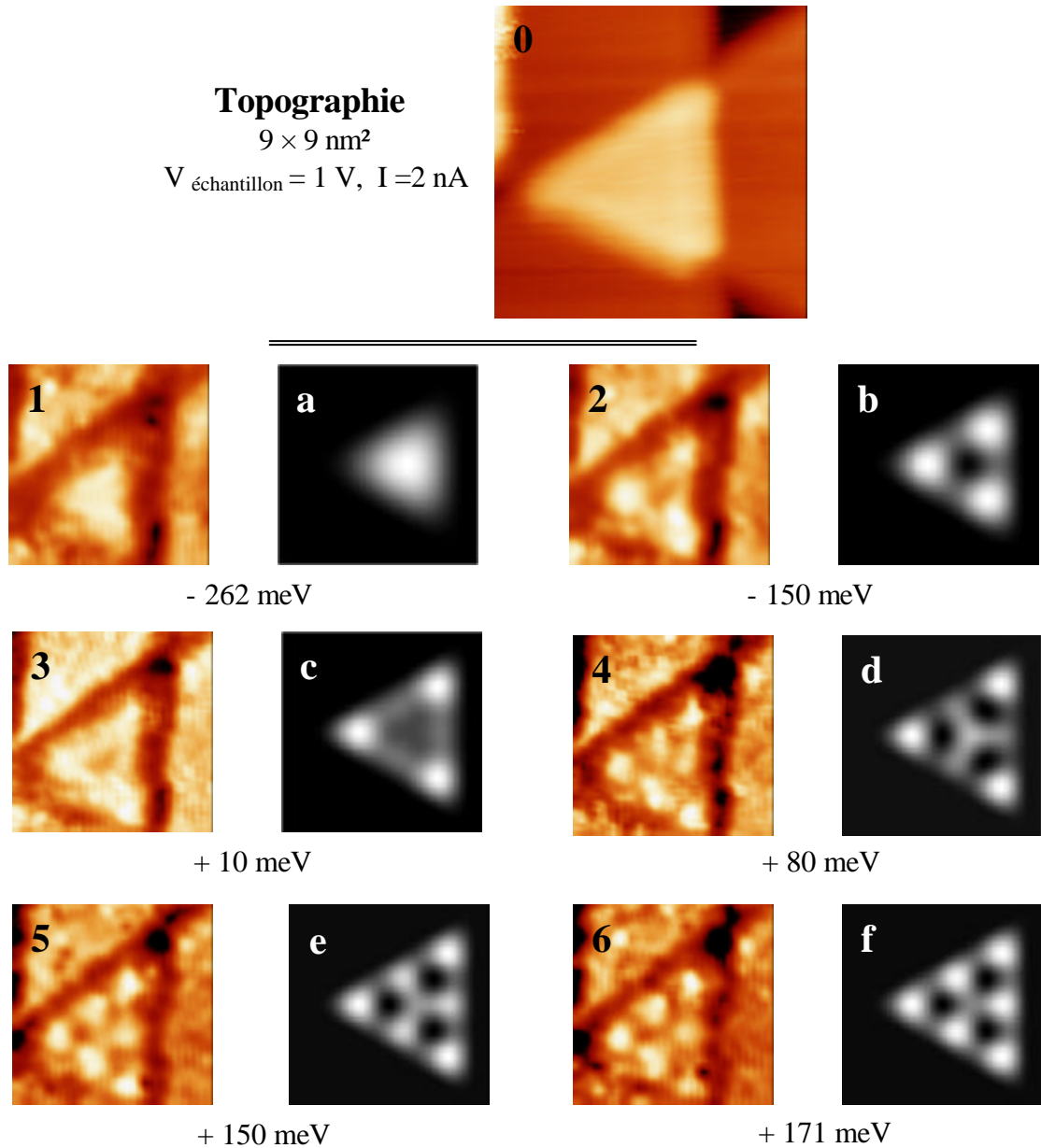


Figure IV.16 : Images de conductance tunnel issues d'une CITS (à gauche) et « simulation » (à droite) d'un résonateur de cuivre

Taille estimée du résonateur : $L = 6,0 \text{ nm}$

CITS : Taille des images : $7,5 \times 7,5 \text{ nm}^2$, température = 40 K

Stabilisation : $V_{\text{échantillon}} = 1 \text{ V}, 2 \text{ nA}$

0) : image topographique (hors CITS)

1) - 6) : images de conductance tunnel issues d'une CITS, à une énergie croissante

a) - f) : images simulées aux mêmes énergies

Les images expérimentales de conductance tunnel présentent une déformation due à la dérive de la pointe pendant l'acquisition de la CITS qui dure quelques dizaines de minutes. Ici, nous avons choisi de présenter une image topographique de l'îlot qui n'est pas réalisée pendant l'acquisition de la CITS. Sur les images de conductance l'îlot est allongé par cette dérive mais en réalité il ne présente qu'un faible écart à la symétrie équilatérale (visible sur l'image de topographie) qui ne semble pas trop perturber la forme des figures d'interférence.

2.a Les images expérimentales de conductance tunnel

Sur l'image 1, nous voyons très nettement un seul maximum de LDOS très délocalisé sur l'îlot. Sur les images 2 et 3, apparaissent trois maxima dans la LDOS du triangle localisés vers les sommets aux alentours de E_F . Les images 4, 5, 6 montrent quant-à-elles six maxima.

Si nous nous référons à la figure IV.12 qui montre les probabilités de présence associées aux différents modes propres du triangle équilatéral, nous constatons que l'image 1 de conductance tunnel correspond qualitativement au mode (2,1), les images 2 et 3 aux modes (3,1) et (3,2). Les images 4, 5, 6 semblent résulter d'une superposition des modes $l = 4$. Nos simulations, qui tiennent compte de l'élargissement expérimental, doivent permettre de rendre compte de cette superposition. Le fait que l'on arrive à distinguer les différents modes l , est lié à la petite taille du résonateur (6 nm) qui donne lieu à une grande séparation des énergies propres.

2.b Les paramètres de la simulation

Ils sont soit tirés de la bibliographie :

- $m^* = 0,38 m_e$ ²⁰,
- $E_0^{2D} = -442 \text{ meV}$, calculé pour une température de 40 K ⁴⁹,

Soit mesurés expérimentalement :

- $L = 6,0 \text{ nm}$ (le côté du triangle est mesuré à partir d'images acquises rapidement pour minimiser la dérive de la pointe),
- Δ : L'élargissement instrumental évalué à 40 meV

Soit choisis de façon cohérente avec les paramètres tunnel sur un métal :

- $\Phi = 4 \text{ eV}$: Le travail de sortie est considéré identique pour les deux électrodes,
- $z = 5 \text{ \AA}$: La distance typique pointe-surface.

De E_0^{2D} , m^* et L nous déduisons les énergies des premiers modes propres :

$$E(2,1) \approx -295 \text{ meV}$$

$$E(3,1) = E(3,2) \approx -100 \text{ meV}$$

$$E(4,2) \approx 144 \text{ meV}$$

$$E(4,1) = E(4,3) \approx 193 \text{ meV}$$

$$E(5,2) = E(5,3) \approx 486 \text{ meV}$$

$$E(5,1) = E(5,4) \approx 584 \text{ meV}$$

2.c La comparaison d'images simulées et expérimentales

Les images simulées présentent un très bon accord général avec les images expérimentales. Nous retrouvons ainsi la présence d'un maximum central de la conductance à l'intérieur du triangle (image 1, a) pour une énergie de -262 meV, correspondant au mode $(2,1)$. Les images 2, b et 3, c, concordent avec les modes $(3,1)=(3,2)$ du triangle. L'aspect de déplacement des maxima de LDOS vers les sommets quand l'énergie augmente est bien rendu par la simulation qui présente également un minimum au centre. Enfin, les modes $(4,2)$, et $(4,1)=(4,3)$ du triangle se mêlent pour former les images suivantes, (4, d), (5, e) et (6, f).

L'accord visuel est très bon sur une gamme d'énergie assez importante (450 meV).

2.d Spectroscopie tunnel

La figure IV.17 présente trois spectres expérimentaux issus de la CITS exploitée précédemment. Nous avons choisi trois zones, repérées sur la topographie :

- Un spectre réalisé hors du résonateur, sur une partie libre du cuivre, ce spectre correspond à la moyenne spatiale des spectres enregistrés dans la zone délimitée par un rectangle noir,
- Un spectre correspondant à la moyenne spatiale de tous les spectres pris sur l'îlot (zone incluse dans le triangle rouge),
- Un spectre central et unique (étoile bleue).

Le spectre « libre » permet de vérifier que nous obtenons (hors confinement) la signature standard du Cu(111). Ici quelques effets dus au bord adjacent de l'îlot subsistent mais l'état de Shockley apparaît avec une énergie seuil compatible avec celle utilisée pour les simulations.

Sur le spectre central, le confinement électronique introduit deux maxima très prononcés dans la LDOS. L'énergie de ces pics est dans l'ordre croissant -300 meV et 140 meV. Ces pics correspondent principalement aux énergies des modes $(2,1)$ et $(4,2)$ (cf. : paragraphe 2.b), qui sont les seuls modes dans cette gamme d'énergie à posséder un poids non nul au centre. Il est a priori surprenant qu'un spectre au centre présente un léger maximum vers -100 meV correspondant aux modes $(3,1)=(3,2)$. Cela s'explique simplement par le fait qu'il est difficile de positionner la pointe exactement au centre du triangle.

Le spectre moyenné sur l'aire du triangle possède des maxima (peu prononcés) aux énergies -300 meV, -100 meV et 170 meV environ. Ces maxima reflètent l'ensemble des modes $l = 2$, $l = 3$, $l = 4$. Par exemple, le pic à 170 meV correspond essentiellement aux contributions des modes $l = 4$, $m = 1, 2, 3$ (cf. : paragraphe 2.b).

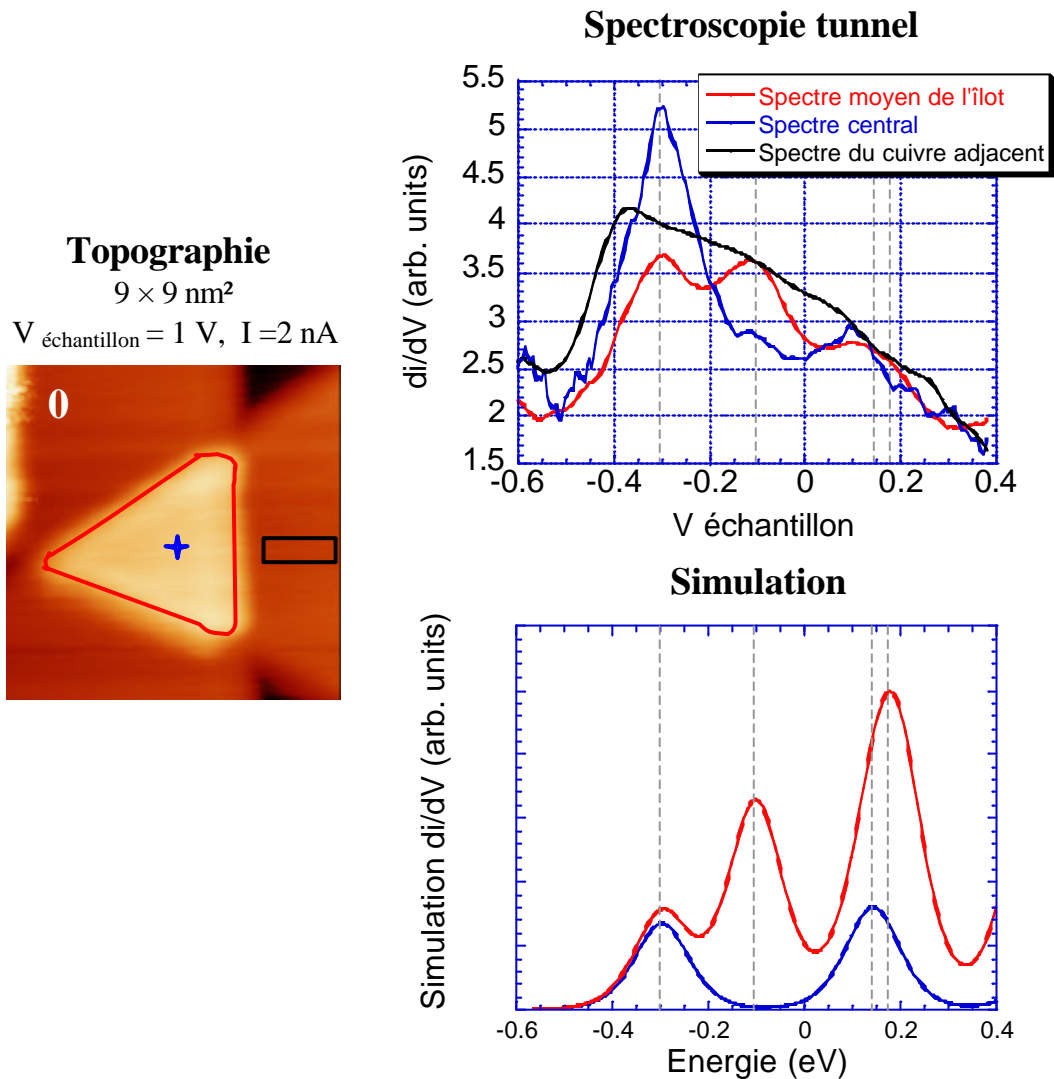


Figure IV.17 : comparaison spectroscopie tunnel issue d'une CITS et spectres simulés d'un résonateur triangulaire de cuivre
 Les trois spectres expérimentaux sont repérés sur la topographie par 3 formes géométriques différentes

C.II.3 Spectres simulés

Les spectres simulés sont calculés avec l'expression IV.9, avec les paramètres du paragraphe 2.b. Nous avons représenté le spectre central et le spectre moyen de l'îlot. Nous ne pouvons qu'apprécier la bonne correspondance entre expérience et simulation. En effet, **nous retrouvons la position des maxima pour les deux séries de spectres, ainsi que l'absence des modes $l=3$ sur le spectre au centre.** De plus, **la largeur des spectres simulés correspond à la largeur des spectres expérimentaux.**

Plusieurs raisons peuvent expliquer la différence entre la pente moyenne des spectres simulés et les spectres expérimentaux, elles sont énumérées dans le chapitre II. La hauteur relative des

maxima tient ici principalement à la forme du coefficient de transmission que nous avons choisi et au fait que nous ne représentons que la LDOS du gaz bidimensionnel d'électron. Les écarts entre la position des pics expérimentaux et simulés sont relativement faibles (inférieurs à 30 meV) et peuvent s'expliquer par :

- Une estimation délicate du côté L de l'îlot, qui devient critique à forte énergie car 10 % d'incertitude sur L implique 20 % d'erreur sur les valeurs des énergies propres du résonateur (qui varient en $1/L^2$),
- L'imperfection géométrique éventuelle de l'îlot (surtout vers les coins qui apparaissent « ronds »),
- L'élargissement expérimental utilisé dans les simulations qui est indépendant de l'énergie,
- Un confinement non idéal, même si les exemples tirés de la littérature indiquent que cet effet affecte peu la position des structures électroniques dues au confinement^{14,26,29}.

Cependant l'accord sur la position des pics de densité d'états locale est très satisfaisant sur une fenêtre d'énergie qui est tout à fait comparable à celle des modèles plus évolués, utilisés sur d'autres systèmes et pour d'autres types de résonateurs^{29,34,85}.

C.II.4 Validité du modèle

Nous venons de voir que notre calcul de la conductance tunnel de résonateurs triangulaires convient tout à fait pour représenter les figures d'interférence quantiques observées sur les images ainsi que pour simuler la spectroscopie tunnel et obtenir la bonne position des maxima dus au confinement. De plus, ces simulations ont été faites avec un paramètre d'élargissement $\Delta = 40$ meV qui rend assez bien compte de l'élargissement des pics sur les spectres. L'importance de ce paramètre Δ apparaît aussi pour la description correcte des images de conductance tunnel (figure IV.16), car nous voyons que les modes (l, m) contribuent au signal même aux énergies inférieures à leurs énergies propres $E_{l,m}$. Ce dernier point semble indiquer que l'utilisation d'un élargissement instrumental de la forme d'une température effective n'est pas invalidant pour la méthode et donne des résultats très corrects dans le cas du Cu(111), pour nos données expérimentales.

Nous pouvons noter que nous montrons du même coup que l'indentation et les glissements atomiques qui l'accompagnent ne semblent pas perturber les propriétés électroniques de l'état de Shockley puisque les paramètres E_0^{2D} et m^* sont ceux de la surface non perturbée.

Encouragés par cet accord simulation/expérience, nous avons choisi d'appliquer cette méthode au cas du Ni(111).

C.III Résonateur de Ni(111)

L'idée est ici d'utiliser la méthode de simulation présentée ci-dessus et qui a prouvé sa validité pour le Cu(111) pour déterminer les paramètres de la dispersion de l'état de surface S_1 de Ni(111). Les mesures de spectroscopie électronique (figure IV.3 et IV.2) montrent que la dispersion de cet état est parabolique et quasiment isotrope. Nous allons donc le caractériser simplement par la masse effective et l'énergie de bas de bande.

C.III.1 Estimation de la masse effective et de l'énergie du bas de bande de l'état S_1

Pour ce faire nous nous aidons de la spectroscopie tunnel et des résultats obtenus sur les résonateurs linéaires (la méthode est décrite dans le chapitre suivant concernant des îlots de Ni sur Cu(111)). Il faut juste considérer ici que ces deux sources nous donnent ces paramètres avec une certaine imprécision pour le Ni(111). En effet, la signature spectroscopique de l'état S_1 présente un front montant assez mal défini et il est difficile de lui associer une énergie de bas de bande, contrairement au cas de l'état de Shockley du Cu(111) (à comparer : les figures IV.5 et IV.14, par exemple). La proximité de E_0^{2D} de E_F implique un vecteur d'onde de Fermi petit et donc de grandes longueurs d'onde à mesurer dans les résonateurs linéaires (comme celui présenté sur la figure IV.10) pour les énergies auxquelles nous avons accès. Une mesure précise des longueurs d'onde est difficile car le signal de conductance est faible dans ces objets au confinement unidimensionnel. Cependant, nous pouvons obtenir une première approximation des valeurs de la masse effective et de E_0^{2D} par ces méthodes.

Ces paramètres sont ensuite affinés en comparant expérience et simulation sur des îlots triangulaires. Pour cela nous observons les figures d'interférence sur l'îlot à simuler et nous les comparons aux modes propres du triangle équilatéral. En règle générale, la somme des probabilités de présence associées aux modes d'ordre l présente $l-1$ maxima sur les côtés. De ces comparaisons, nous tirons une évaluation des énergies propres du triangle, donc une

autre évaluation du paramètre $\frac{m^*}{m_e} L^2$ correspondant au résonateur.

Par exemple, si nous prenons le cas du résonateur de cuivre présenté sur la figure IV.16, dans le cas de l'image 6, la figure d'interférences correspond incontestablement à un mélange des modes (4,1), (4,3) et (4,2) (cf. : figure IV.16, image 6, et figure IV.18).

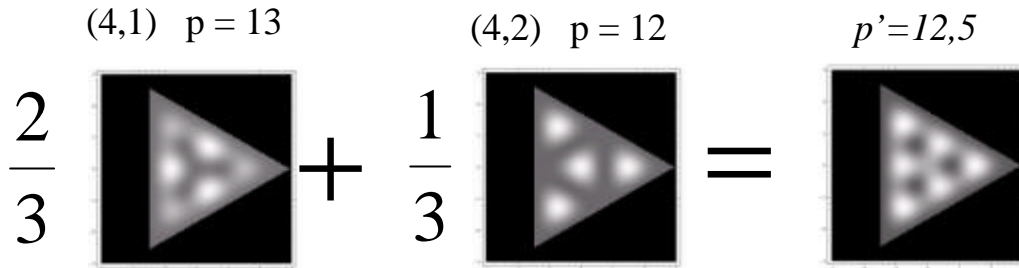


Figure IV.18 : Somme pondérée des fonctions propres (4,1), (4,3) et (4,2) et énergie associée en unité de $(\frac{m^*}{m_e} L^2)^{-1}$ par rapport au bas de bande

$$E - E_0^{2D} = (668,5 \times p) \text{ meV.nm}^2$$

Les valeurs estimées de E_0^{2D} et m^* sont injectées dans la simulation faite avec l'équation IV.9, comparées à l'expérience, et éventuellement affinées si nécessaire.

C.III.2 Expérience-simulation et paramètres de l'état de surface S_1 du Ni(111)

Nous présentons ici (figure IV.19) des images de conductance tunnel, certaines acquises en boucle ouverte, d'autres en boucle fermée, sur un îlot triangulaire représenté sur l'image topographique (0). Cette expérience a été réalisée à une température de 40 K pour l'échantillon. Les images expérimentales 2, 4, 5 sont des images de conductance tunnel enregistrées par détection synchrone donc à courant constant. Les images 1 et 3 sont des images tirées de CITS. Les images a à e sont des images simulées. La figure IV.20, quant à elle, présente la comparaison entre la spectroscopie tunnel expérimentale et les spectres simulés. Les simulations présentées sont celles qui donnent le meilleur accord avec les résultats expérimentaux, après ajustement des paramètres.

C.III.3 Les paramètres de la simulation

Pour cette simulation, nous avons utilisé les paramètres suivants :

- $\frac{m^*}{m_e} L^2 = 36,64 \text{ nm}^2$,
- $E_0^{2D} = -70 \text{ meV}$,

- $\Phi = 4 eV$, $z = 5$, comme dans le cas du cuivre, ce qui de toute façon n'affecte qu'assez peu la position relative des maxima de LDOS,
- $\Delta = 40$ meV, c'est le même élargissement expérimental que pour le cas du Cu(111), nous allons discuter sa validité par la suite.

Nous pouvons calculer les énergies des premiers modes propres pour ce triangle :

$$E(2,1) \approx -15 \text{ meV}$$

$$E(3,1) = E(3,2) \approx 58 \text{ meV}$$

$$E(4,2) \approx 149 \text{ meV}$$

$$E(4,1) = E(4,3) \approx 167 \text{ meV}$$

$$E(5,2) = E(5,3) \approx 277 \text{ meV}$$

$$E(5,1) = E(5,4) \approx 313 \text{ meV}$$

$$E(6,3) \approx 423 \text{ meV}$$

$$E(6,2) = E(6,4) \approx 441 \text{ meV}$$

$$E(6,1) = E(6,5) \approx 496 \text{ meV}$$

$$E(7,3) = E(7,4) \approx 605 \text{ meV}$$

C.III.4 Descriptif des images expérimentales

L'image topographique (image 0) (acquise avant les mesures de conductance, à une fréquence plus rapide) montre un îlot triangulaire quasiment équilatéral avec un côté de taille moyenne d'environ 12,3 nm. Sur les images de la CITS (1, 3), pour des raisons de dérive de la pointe du STM par rapport à la surface, l'îlot est légèrement distordu.

La complexité et le nombre de maxima de LDOS augmentent avec l'énergie. A 5 meV (image 1), trois maxima sont visibles aux coins du triangle. Ensuite apparaît un maximum au milieu des côtés à 150 meV (image 2) (nous parlerons du maximum central plus tard). Les maxima des cotés se dédoublent vers 200 meV (image 3). Sur l'image 4, nous voyons nettement un maximum de conductance triangulaire au centre de l'îlot et 4 maxima équidistants sur les cotés. Les images de conductance sont plus difficiles à partir de cette énergie mais on voit encore la figure d'interférence évoluer sur l'image 5 qui ne présente plus de maximum au centre.

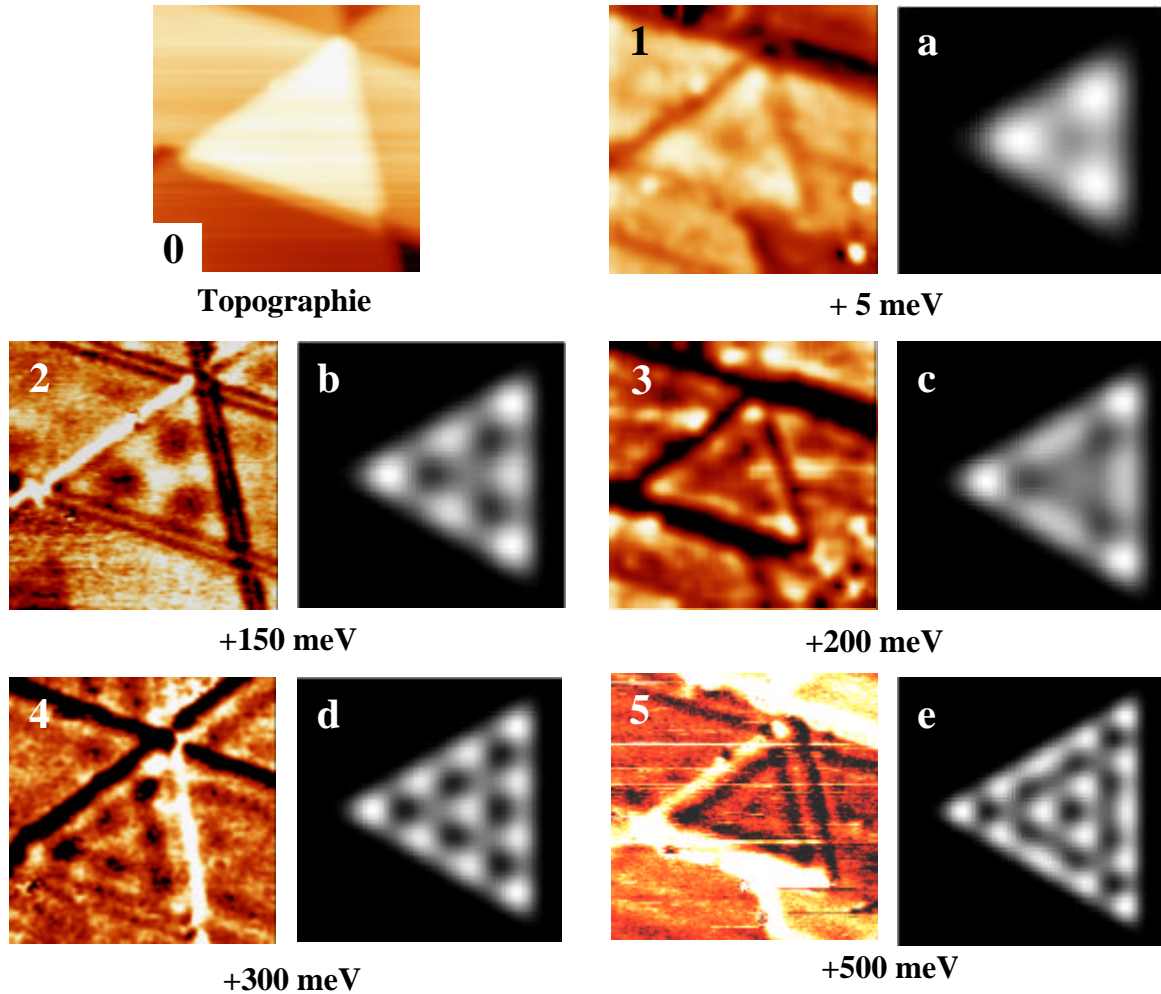


Figure IV.19 : Comparaison d'image STM d'un même îlot de Ni(111) et image calculée
 La taille des images STM est $15,3 \times 15,3 \text{ nm}^2$, température : 40 K
 1, 3 : CITS, stabilisation=($V_{\text{échantillon}} = -150 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$)
 2, 4, 5 conductance tunnel à courant constant ($V_{\text{modulation}} < V_{\text{échantillon}}/10$, $I = 1 \text{ nA}$)
 0 topographie
 a - e simulation d'images de conductance tunnel

C.III.5 Simulation de conductance tunnel

Les images présentées semblent offrir un bon accord visuel avec les images expérimentales. Le nombre de maxima et la position relative de ceux-ci par rapport aux bords de l'îlot sont respectés.

L'image 2 (réalisée en boucle fermée) diffère en son centre de l'image b. Le maximum central de l'image expérimentale apparaît comme un minimum sur l'image calculée à hauteur constante. Les résonateurs zéro-D, comme cet îlot, présentent peu d'états électroniques entre le niveau de Fermi et 150 meV. La distance pointe surface est donc sensible aux modulations

de la LDOS à cette énergie. Nous observons ici la contrepartie du fait que le STM va rapprocher la pointe de la surface pour conserver un courant constant et ainsi amplifier le signal apparent de la conductance (ce est qui visible sur l'image topographique qui n'est pas montrée ici, enregistrée en même temps que l'image de conductance à 150 meV).

Pour l'image 4, réalisée en boucle fermée à 300 meV, il y a suffisamment d'états électroniques entre E_F et E_F+300 meV pour que le centre de l'îlot apparaisse correctement et que la simulation soit en accord quasi-parfait avec l'expérience. L'image expérimentale 5 manque de résolution pour que l'on puisse discerner les formes des maxima mais les principales caractéristiques de l'image calculée sont retrouvées dans les figures d'interférence : un minimum au centre et deux triangles concentriques dont les côtes présentent des modulations.

C.III.6 La spectroscopie tunnel

La figure IV.20 montre trois spectres expérimentaux acquis sur l'îlot correspondant à la figure IV.19. Sur l'image topographique reportée sur cette figure sont indiquées les zones de spectroscopie : un spectre moyen de la partie extérieur de l'îlot (zone encadrée en noir), un spectre moyen de l'intérieur de l'îlot (zone rouge) et un spectre central unique (croix bleue). Le spectre extérieur possède une forme en accord avec le spectre présenté sur la figure IV.5 de l'état de surface libre. Le spectre moyen sur l'îlot est peu modulé excepté en ce qui concerne un maximum en forme de pallier aux alentours de 10 meV. Cette faible modulation est due à la taille importante du résonateur et donc au nombre important de modes propres contribuant à la moyenne. Le spectre central montre toutefois des maxima bien discernables vers 0, 160 et 300 meV qui devraient correspondre aux premiers modes de poids non-nuls au centre : $(2,1)$, $(4,2)$ et $(5,1) = (5,4)$.

C.III.7 Les spectres simulés

La simulation montre un aspect global satisfaisant. Les positions des structures électroniques de confinement du spectre central sont correctes sur une fenêtre d'énergie assez grande, de l'ordre de 500 meV. Le spectre moyen est cependant relativement différent, il apparaît plus de structures dans la simulation que dans l'expérience. On retrouve quand même l'apparente rupture de pente dans le spectre moyen aux alentours de 100 meV au-dessus de E_F . Cette différence est sans doute due à la prise en compte d'un élargissement instrumental constant et relatif au cas du cuivre. En effet, la très faible durée de vie ou longueur de cohérence de phase (observée sur la figure IV.6 et suggérée par la spectroscopie tunnel) est une source d'élargissement additionnel, qui dépend du matériau et à priori de l'énergie. Nous ne prenons

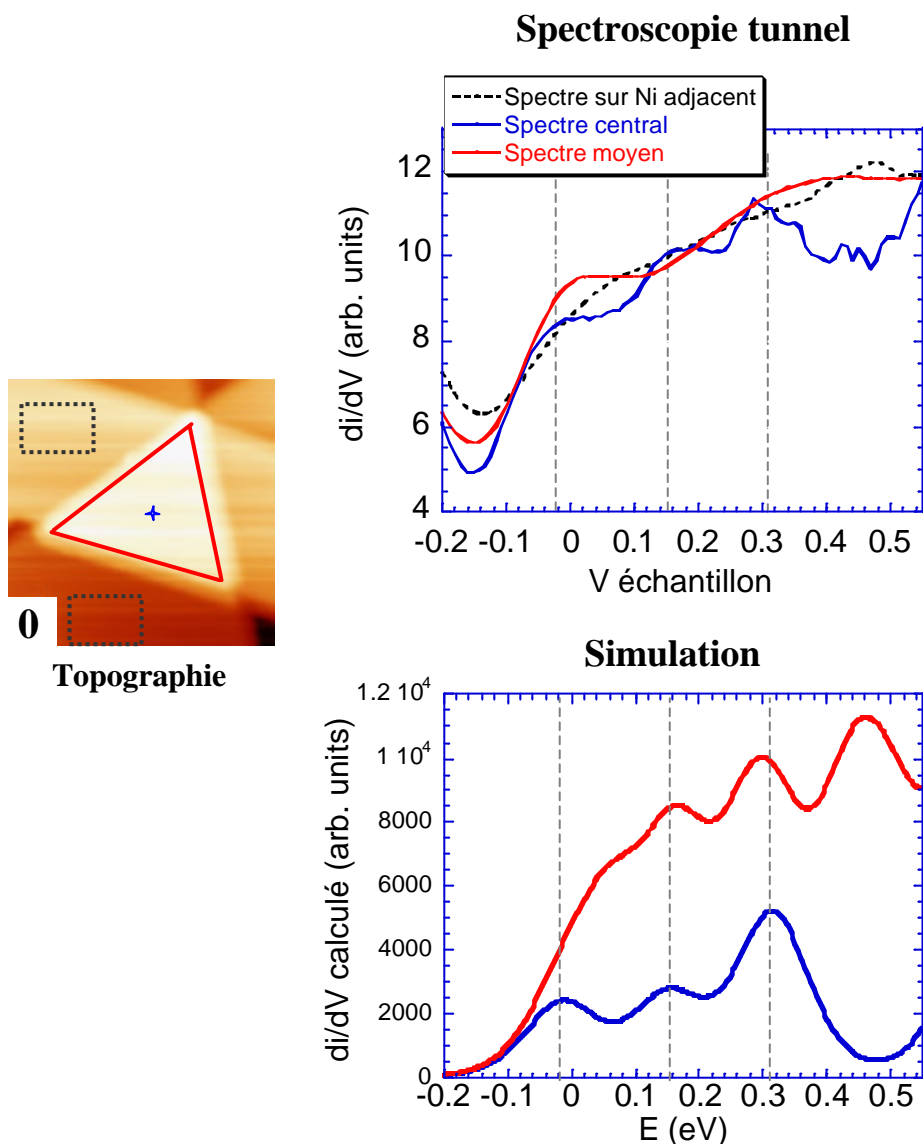


Figure IV.20 : comparaison spectroscopie tunnel expérimentale et simulée d'un résonateur triangulaire de Ni/Ni(111)

L'image de topographie est la même que celle de la figure IV.19. Les zones où sont mesurés les spectres tunnel sont indiquées

pas en compte cette dépendance pour le calcul des structures électroniques dans ce modèle. De plus, l'état S_1 est sensé être faiblement localisé en surface, ce qui pourrait le rendre moins sensible que l'état de Shockley du Cu(111) aux défauts de surface, donc aux bords de marche. Nous nous attendons donc à un coefficient de réflexion moins grand et à un confinement moins important, et donc à une LDOS moins modulée avec des structures moins piquées. Cependant, le modèle de barrière impénétrable que nous employons est nécessaire pour une première étude en attendant des mesures à plus basse température, avec une meilleure résolution instrumentale en énergie, où la longueur d'observation des ondes stationnaires sera plus grande et où les structures électroniques mesurées par spectroscopie tunnel auront un

élargissement principalement dû au confinement imparfait et/ou aux interactions électron-électron.

En dépit de ces écarts au modèle simple que nous avons choisi par nécessité, la position en énergie des pics de LDOS apparaissant en spectroscopie tunnel est bonne car elle ne doit pas trop dépendre du coefficient de réflexion ou de la longueur de cohérence de phase¹⁷. En outre l'aspect visuel des images de conductance tunnel reste en bon accord avec les simulations.

Cela nous permet donc de proposer le paramètre $m^* L^2 \approx 36,64$ pour ce résonateur et $E_0^{2D} \approx -70$ meV pour l'état S_1 du Ni(111).

La mesure du côté du résonateur est de $L = (12,3 \pm 1)$ nm, ce qui nous permet de déduire les valeurs suivantes¹⁰⁹ :

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{S}_1 \\
 \boxed{
 \begin{array}{l}
 m^* = 0,24 \pm 0,04 m_e \\
 E_0^{2D} = (-0,070 \pm 0,020) eV
 \end{array}
 } \\
 k_F \approx 0,753 nm^{-1}
 \end{array}$$

Ces valeurs sont à comparer aux valeurs bibliographiques (tableau IV.4). La masse effective de $0,14 m_e$ proposée par Kuntzer et collaborateurs ne peut être appliquée à notre modèle car elle nécessiterait de corriger notre mesure de la taille de l'îlot d'une façon inacceptable (environ 35 %). La même remarque est applicable à la détermination de m^* par Dose (L corrigé de 30 %). Par contre, la position de l'énergie du bas de bande de S_1 est proche de celles proposées par les différents groupes.

L'état S_1 est possiblement séparé par interaction magnétique d'une différence d'énergie inférieure à 70 meV⁸¹. Nous avons tenté de simuler une telle séparation de bande, cependant nous n'avons pas pu mettre en évidence un tel phénomène sans ambiguïté vu l'importance de l'élargissement instrumental de notre montage. Nous pouvons nous prononcer sur l'absence de séparation d'écart supérieur à 100 meV. Pour une séparation d'amplitude inférieure, nos mesures ne permettent pas de conclure. Pour lever cette ambiguïté, il serait nécessaire de procéder à des mesures à plus basse température.

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les deux états de Shockley du Ni(111) par spectroscopie tunnel. Nous avons montré le caractère fortement dispersif de l'un de ces états, l'état S_1 , qui se manifeste par des ondes stationnaires au bord de marche. L'amplitude et la longueur d'atténuation des interférences quantiques sont très faibles. Ceci a été attribué à deux phénomènes, respectivement :

- La faible localisation de l'état S_1 sur le premier plan de la surface⁷⁹.
- Une faible longueur de cohérence de phase (durée de vie) de ces états, ce qui a déjà été notée par photoémission⁸¹. Elle peut s'expliquer par des interactions entre les états électroniques de l'état de Shockley résonant et les états « d » ou « sp » du volume (pour $k_{//} \neq 0$).

Pour pouvoir étudier qualitativement cet état de Shockley, nous avons dû créer des objets nanométriques de nickel sur Ni(111) par nano-indentation. Dans ces îlots, les états électroniques de S_1 sont confinés. Il s'en suit une exaltation des ondes stationnaires, ce qui permet d'étudier expérimentalement la dispersion de S_1 sur une gamme d'énergie assez étendue. Nous avons construit un modèle de confinement parfait permettant de simuler les effets de confinement sur un résonateur triangulaire. Ce modèle a tout d'abord été validé pour un triangle de Cu(111). Nous avons ensuite comparé les résultats numériques et les données expérimentales pour un îlot de Ni(111). Cette comparaison a montré un bon accord et elle nous a permis de proposer une valeur de la masse effective et de l'énergie seuil pour l'état de Shockley S_1 du Ni(111).

Nous avons constaté expérimentalement que les effets d'interférence quantique dus au confinement de l'état de Shockley S_1 de Ni(111) étaient faibles par rapport à ceux de l'état de surface de Cu(111). Ceci a été attribué au couplage de S_1 avec les états de volume de Ni(111). Nous pouvons donc envisager à priori de renforcer les effets de confinement en surface du nickel en déposant un film ultra mince de Ni(111) sur un substrat ne possédant pas d'état de volume dans la zone d'existence $(E, \vec{k}_{//})$ de S_1 . Nous avons choisi le Cu(111) qui, en plus d'être une référence sûre, présente une bande d'énergie interdite dans la LDOS projetée sur la zone de Brillouin de surface pour ces valeurs et qui a un très bon accord paramétrique avec Ni(111). Ces mesures nous mènent au chapitre V, où nous présentons les résultats obtenus sur des dépôts de Ni/Cu(111).

V Le Système Ni/Cu(111)

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le Ni(111) présente deux états de Shockley proches du niveau de Fermi dont l'un est fortement dispersif. Cet état est annoncé comme une résonance⁸⁶ car il n'est pas situé dans une bande d'énergie interdite de volume, excepté pour des raisons de symétrie au point $\bar{\Gamma}$. Les faibles longueurs de cohérence observées pour cet état de surface peuvent être directement attribuées à ce caractère résonant. Qu'en est-il si l'on dépose un plan de Ni sur le Cu(111), qui présente une bande d'énergie interdite dans sa densité d'états de volume projetée au point $\bar{\Gamma}$ (cf. : chapitre I, figure I.3) aux énergies caractéristiques de l'état de surface dispersif de Ni(111) ? Va-t-on trouver un état de surface dispersif caractérisé par une plus grande longueur de cohérence de phase ? Cette façon intuitive de raisonner nécessite bien sûr que l'état de surface du Ni(111) apparaisse pour des faibles taux de couverture et qu'il soit peu perturbé par le cuivre sous-jacent et par la contrainte épitaxiale. Il faut s'attendre à ce que la position de l'état de surface de Ni(111) soit déplacée comme dans pour les couches ultra-minces de métaux nobles sur substrat noble⁸⁷. Nous limiterons notre étude aux faibles taux de couverture de nickel afin d'obtenir des zones découvertes de cuivre qui seront utilisées comme références, notamment pour garantir la validité des mesures spectroscopiques sur les autres structures du dépôt.

A) Présentation du système

Ni/Cu(111)

Le substrat de Cu(111) est préparé sous ultravide par des cycles de bombardement aux ions argon accélérés à 0,5 kVolts puis recuit à 600 °C sous une pression de l'ordre de quelques 10^{-10} mb. Le dépôt de nickel est réalisé par une cellule à dépôt thermique préalablement calibrée à la vitesse d'environ 1 Å pour deux à trois minutes (avec une incertitude d'environ 1/10 de l'épaisseur). Des espèces électriquement neutres et chargées sont émises lors de ce type de dépôt, mais il n'a pas été montré pour des systèmes proches, comme le Fe/Cu(111) et le Co/Cu(111) que la morphologie de la surface en soit influencée^{88,89,90,98}. Pendant le dépôt nous avons fait le choix de conserver le substrat à une température proche de l'ambiante. Entre le dépôt de nickel et la mesure par STM, un délai d'environ une heure est observé afin de laisser l'échantillon se thermaliser.

Les paramètres de maille du nickel et du cuivre diffèrent très peu (environ 2 %) et une croissance pseudomorphique est attendue⁹¹, l'absence d'oscillation RHEED lors du dépôt tend à prouver l'existence d'une croissance en multicouche⁹². La même conclusion a été obtenue par des expériences de diffusion d'He. Des études de composition font état d'une interdiffusion possible entre le cuivre et le nickel^{93,94}.

A.I Identification des structures du dépôt

La figure V.1 montre une image de STM réalisée à 40 K pour un dépôt d'une demi-monocouche (MC) de Ni/Cu(111). A cette température la morphologie du dépôt est figée.

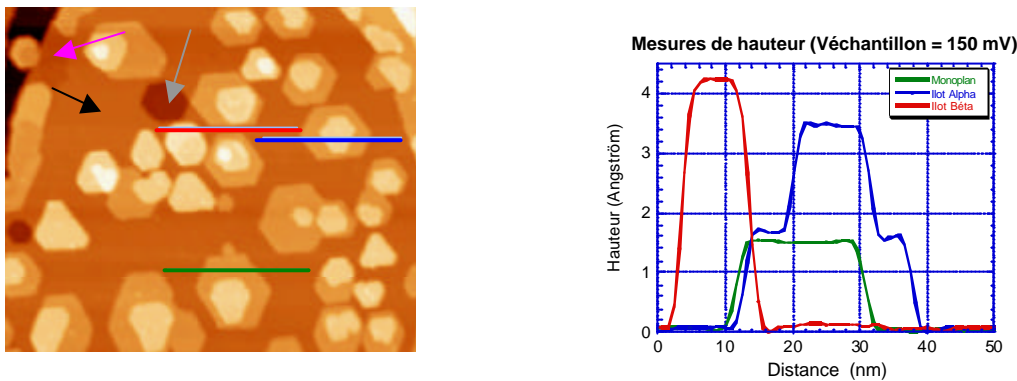


Figure V.1 : image topographique de la surface de $Ni^{1/2}MC/Cu(111)$

Taille 150×125 nm, température : 40 K, $V_{\text{échantillon}} = 150$ mV, $I = 1$ nA

A droite : mesures de hauteur correspondant aux coupes sur l'image

Sur cette image plusieurs structures différentes se distinguent sur la terrasse de Cu(111) dont la partie nue est indiquée par une flèche noire. La flèche grise pointe une lacune monoatomique de cuivre (ce type de lacune existe également sur Co/Cu(111)^{88,89,90,95,98}). Les îlots présents sont de trois types : la coupe d'un îlot monoatomique est indiquée en vert, en bleu et rouge sont signalées deux coupes d'îlots de hauteur biatomique que l'on retrouve systématiquement en surface (nommés ici, α et β). Le profil de hauteur associé, pour une tension tunnel de 150 mV (et au-delà), à l'îlot mono-plan une hauteur de $1,4 \text{ \AA}$, à l'îlot α : $3,4 \text{ \AA}$ et à l'îlot β : $4,1 \text{ \AA}$. La hauteur géométrique d'un plan monoatomique de cuivre et de nickel est d'environ $2,1 \text{ \AA}$. Cela semble suggérer que les deux premiers types d'îlots au moins (mono-plan et biplan α) aient une composition différente du cuivre pur. Cela témoigne également de l'existence de fortes perturbations entre le dépôt et le substrat, dans les propriétés électroniques proches du niveau de Fermi, ce qui fausse les mesures de hauteurs

d'îlots. Ces trois structures (îlot monoplan, biplans α et β) se retrouvent aussi sur des bandes en bord de marche, indiquées par une flèche rose.

A priori, seules deux espèces chimiques sont présentes en surface : le nickel et le cuivre (exceptés les contaminants, rares). Puisque plusieurs types d'îlots apparaissent, il semble important d'associer une composition chimique à chacun d'entre eux.

A.1.1 Composition de l'îlot monoplan

Le STM ne possède pas de sélectivité chimique directe, notamment pour des métaux voisins dans le tableau périodique des éléments. En outre, il n'y a pas d'études auxquelles se référer car les systèmes proches du Ni/Cu(111), comme le Fe/Cu(111) ou le Co/Cu(111) obtenus par dépôt thermique, ne présentent pas de monoplan^{88,89,90-98}. Dans notre cas, le monoplan peut être intuitivement associé à deux compositions chimiques au choix : nickel pur ou bien alliage de cuivre et nickel en proportion à estimer.

La figure V.2 présente une image de topographie de la surface du dépôt de 0,25 MC de Ni sur Cu(111) et l'image de conductance tunnel à +150 meV acquise en boucle fermée qui lui est associée. Seuls des îlots monoplan sont observés à ce taux de couverture (inférieur au tiers de MC). La première remarque est que le taux de dépôt correspond bien au taux de couverture de la surface, comme attendu pour une croissance en épitaxie. L'image en conductance montre, outre les ondes stationnaires visibles sur les parties découvertes du cuivre, l'homogénéité des propriétés électroniques des îlots dont le contraste apparaît uniforme à +150 meV (mais aussi à des énergies différentes qui ne sont pas montrées ici). Ceci tend à prouver l'homogénéité chimique des îlots monoplans : s'ils sont composés d'alliage, alors celui-ci est homogène. Des images du même type réalisées sur les bandes en bord de marche montrent un contraste également homogène et semblable à celui des îlots en terrasse. Si formation

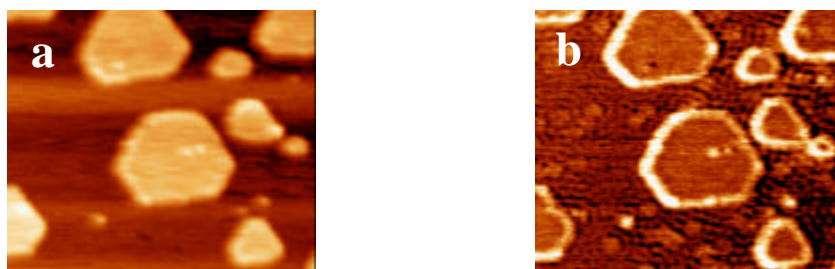


Figure V.2 : Images de 0,25 monocouche de Ni sur Cu(111)
Topographie (a) associée à l'image de conductance tunnel (b)
Taille des images : $50 \times 43 \text{ nm}^2$, température : 40 K

$$V_{\text{échantillon}} = 150 \text{ mV}, I = 1 \text{ nA}$$

d'alliage il y a, alors sa cinétique de formation est très rapide par rapport à celle du dépôt thermique (pas de variation de propriétés électroniques en fonction de la distance à la marche ou sur la surface de l'îlot, donc pas de phase différente d'alliage). Ceci n'autorise pas la formation d'un alliage riche en cuivre. Par ailleurs, une étude par titration au monoxyde de carbone⁹³ confirme notre observation en montrant que pour des taux de couverture inférieurs au tiers de monocouche, les îlots sont composés de nickel pur jusqu'à une température de 355 K.

Tous ces arguments semblent indiquer que **les îlots monoplans sont composés soit de nickel pur, soit d'un alliage de Ni-Cu avec une proportion de cuivre faible.**

A.1.2 Maturation du dépôt à température ambiante

Pour lever le voile sur la constitution des îlots biplan β , nous avons suivi par STM l'évolution spontanée d'un échantillon d'une demi-monocouche de Ni sur Cu(111) à la température ambiante. Pour cela, le mode film du programme d'acquisition est utilisé : la figure V.3 montre des images tirées d'un film d'environ une heure, ce qui fixe l'enregistrement de la dernière image du film à 3 heures après le dépôt.

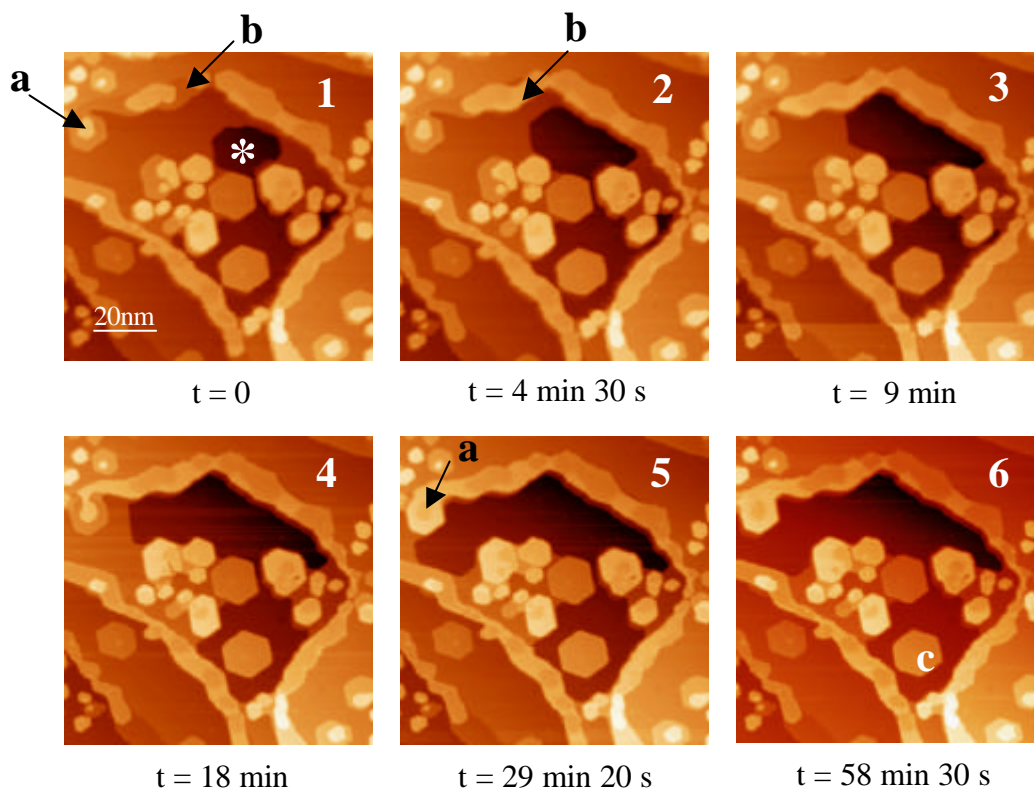


Figure V.3 : images topographiques tirées d'un film réalisé sur $Ni^{1/2MC}/Cu(111)$
 Taille des images : $100 \times 100 \text{ nm}^2$ - **Température ambiante**
 Temps d'acquisition : 58'30'' (2'15'' / image), $V_{\text{échantillon}} = 200 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$

Sur cette zone imagée se retrouvent tous les éléments identifiés précédemment : les parties découvertes de cuivre, une lacune monoatomique (étoile blanche), des bandes en bord de marche, et les trois types d'îlots : monoplan, biplans α et β . Au cours du temps, la lacune de cuivre s'agrandit alors que des îlots monoplans se couvrent d'une couche d'atomes de cuivre issus de la cuvette. Entre l'image 1) et 2), la bande monoplan en bord de marche est recouverte (b) puis la diffusion se poursuit jusqu'à entourer l'îlot α (signalé en (a)). Les îlots β de départ restent intacts.

La hauteur des nouveaux îlots formés par recouvrement des monoplans correspond à la hauteur d'îlots β et leur contraste en topographie est homogène. Leurs propriétés électroniques⁹⁶ sont remarquables et elles sont détaillées dans les paragraphes suivants. A ces considérations, il faut ajouter que le contour des structures α , même entourées de nouveaux îlots β , reste intact (image 5, îlot (a)), de même que leur hauteur, ce qui semble exclure toute interdiffusion des composants de l'îlot α avec ceux formant l'îlot β . Au regard de ces dernières observations, nous proposons de **considérer les îlots b comme un plan de cuivre pur recouvrant l'îlot monoplan composé majoritairement de nickel**¹⁰⁸. Ceci va dans le sens des études thermodynamiques qui prévoient le recouvrement du nickel par le cuivre^{93,94,97}. Par déduction, la composition d'**un alliage de Ni-Cu avec proportion de cuivre, faible ou nulle, est proposée pour les îlots biplan a**¹⁰⁸, en tendant vers une **composition de Ni pur** justifiée par tous les critères d'homogénéité présentés précédemment. La cinétique de transport du cuivre à partir d'un bord de marche, assez lente sur les films à température ambiante, tend à valider le fait que les îlots monoplan soient constitués de Ni pur plutôt que d'alliage. Rappelons que l'obtention d'îlots monoplan homogènes d'alliage riche en cuivre supposerait un transport de cuivre très rapide à partir du bord de marche, ceci de sorte à équilibrer la composition en cuivre des îlots à l'échelle du temps de dépôt, c'est à dire environ une minute. Notons que l'hypothèse de la diffusion induite par la pointe peut être écartée car le déplacement d'atomes de cuivre n'est relié ni au sens de déplacement de la pointe, ni aux paramètres tunnel (courant, tension).

Enfin, ce système peut être comparé au cas du système Co/Cu(111) qui possède deux types d'îlots biplan associés eux aussi à une ségrégation de Cu sur le Co^{98,99}. Dans le cas de Co/Cu(111) les îlots de hauteur apparente 2 MC pourraient reposer sur une couche enfouie de Co sous la surface, substituée à un plan de cuivre du substrat. Cette substitution se traduit par l'accumulation de cuivre autour des îlots^{98,100} et ce même phénomène ne semble pas exister

pour le Ni/Cu(111). C'est pourquoi nous ne pensons pas que les structures de Ni/Cu(111) présentées jusqu'ici reposent sur un plan de nickel substitué au cuivre.

La figure V.4 résume la composition énoncée pour les différentes structures :

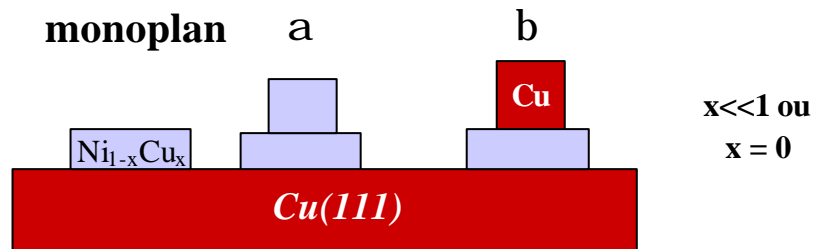


Figure V.4 : composition proposée pour les différentes structures de Ni/Cu(111) d'épaisseur inférieure à la MC.

A.II La nucléation d'îlots b

Certains îlots monoplan ne sont pas recouverts de cuivre, même pour des temps longs (par exemple : figure V.3, image 6), îlot (c) et il semble intéressant d'expliquer le mécanisme de formation des îlots β .

A.II.1 Les propriétés électroniques

La première hypothèse qui peut expliquer que certains îlots monoplaus sont recouverts et d'autres non est qu'ils aient une composition chimique différente, par exemple un alliage de Ni-Cu avec une proportion de cuivre qui diffère. Pour s'assurer que ce n'est pas le cas, nous avons comparé les propriétés électroniques des îlots qui vont être recouverts avec celles des îlots qui restent nus. Cette comparaison est établie par la figure V.5 qui rassemble des images topographiques (a et c) et une image de conductance tunnel (b) prises dans la même zone. Les images a) et b) ont été prises simultanément avant la ségrégation du cuivre. L'image c) a été réalisée après diffusion du cuivre. Deux îlots monoplan qui vont être recouverts sont indiqués par des flèches. L'image de conductance tunnel témoigne que ces îlots possèdent le même contraste, donc des propriétés électroniques équivalentes à cette énergie aux autres îlots monoplaus non recouverts, soit en bord de marche (1), soit isolés au milieu d'une terrasse (2). Il a été vérifié que c'est également le cas pour une fenêtre d'énergie autour du niveau de Fermi, à la fois par des cartographies de conductance tunnel et par des mesures de spectroscopie tunnel. Le recouvrement n'est donc pas gouverné par une différence de nature chimique des îlots. Nous proposons plutôt un mécanisme régi par une barrière de nucléation suivant des considérations énergétiques¹⁰⁸.

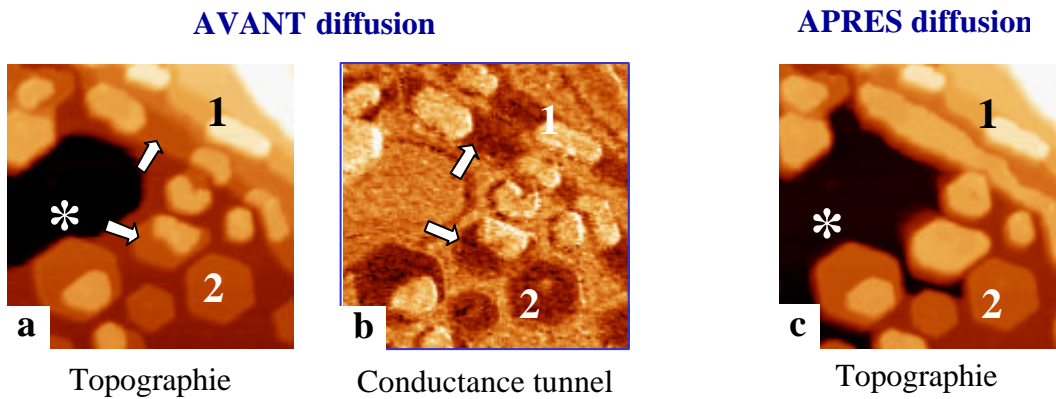


Figure V.5 : comparaison des propriétés électroniques des îlots monoplans
 $50 \times 50 \text{ nm}^2$, température ambiante, $V_{\text{échantillon}} = -200 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$

A.II.2 Le modèle de barrière de nucléation

2.a Estimation théorique

Le recouvrement par un plan de cuivre est favorisé par la différence d'énergie de surface du cuivre et du nickel, que l'on considère que l'îlot monoplan est composé d'alliage à faible proportion de cuivre ou de nickel pur. La figure V.6 schématise l'analyse du recouvrement. Le phénomène nécessite une lacune source d'atomes de cuivre et un monoplan où vient se former le noyau de l'îlot β . Les diamètres de la lacune et du noyau β conditionnent le gain d'énergie surfacique mais également la variation d'énergie de bord du système.

Dans le cadre d'un modèle de croissance continue, pour une croissance infinitésimale de la lacune au profit de l'îlot β , le gain d'énergie libre est donné par l'équation suivante :

$$d\Delta = 2p(g_1 dR_1 + g_2 dR_2) - 2pSR_2 dR_2 \quad (\text{V.1})$$

où g_1 correspond à l'énergie de bord de la lacune de cuivre,

g_2 correspond à l'énergie de bord de l'îlot de cuivre sur le monoplan,

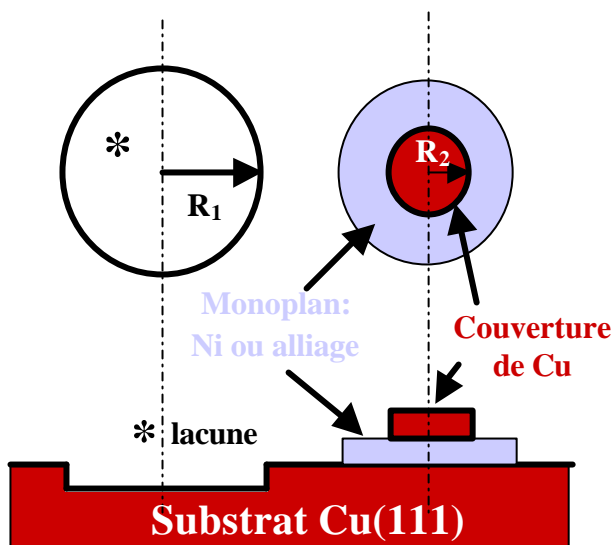


Figure V.6 : Schéma accompagnant le modèle de nucléation d'îlot β
 R_1 : rayon de la lacune de cuivre
 R_2 : rayon de l'îlot β

S est le gain d'énergie de surface obtenu en recouvrant l'îlot monoplan par un plan de cuivre.

Pour plus de simplicité, il est possible de considérer les deux énergies de bord comme équivalentes ($g_1 = g_2 = g$).

La condition de conservation de la masse, $R_1 dR_1 = R_2 dR_2$, mène à l'équation suivante faisant intervenir un rayon critique de nucléation :

$$d\Delta = 2p g R_2 dR_2 \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_c} \right] \quad \text{où} \quad R_c = \frac{g}{S} \quad (\text{V.2})$$

La croissance est favorisée lorsque l'énergie diminue quand R_2 augmente, ce qui correspond à :

$$d\Delta < 0 \text{ pour } dR_2 > 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} < \frac{1}{R_c} \quad (\text{V.3})$$

Ce qui indique que, même en présence d'une lacune de grande taille ($\frac{1}{R_1} \rightarrow 0$), la croissance

d'un îlot β ne sera favorable que pour un noyau de taille supérieure au rayon de nucléation R_c . En outre, une lacune de taille inférieure au rayon de nucléation ne sera pas source d'atomes de cuivre. La valeur du rayon critique de nucléation peut être estimée grossièrement à l'aide de valeurs bibliographiques d'énergies de surface du cuivre, du nickel, ainsi que de l'énergie de bord du cuivre :

$$R_c^{th} \approx 3-5 \text{ \AA} \quad (\text{V.4})$$

Avec $S \approx 0,65 \text{ J/m}^2$ ⁹⁷, ou en prenant en première approximation $S \approx s_{Ni} - s_{Cu}$ (en négligeant l'énergie d'interface), avec pour s_{Ni} et s_{Cu} les valeurs macroscopiques des énergies de surface¹⁰¹ et avec : $g \approx 1,44 \times 10^{-10} \text{ J/m}$ ¹⁰² à $g \approx 3,3 \times 10^{-10} \text{ J/m}$ ¹⁰³.

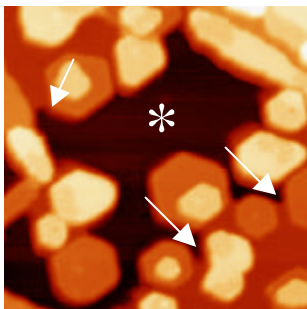


Figure V.7 : image tirée d'un film à température ambiante

$Ni^{1/2}MC/Cu(111)$, taille de l'image : $60 \times 60 \text{ nm}^2$,

$V_{\text{échantillon}} = -200 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$

Les flèches indiquent des constrictiones où la croissance de la cuvette (*) est stoppée. Leurs diamètres sont de 3 nm environ.

2.b Mesures expérimentales du rayon critique de nucléation

L'observation expérimentale montre que les îlots β possèdent généralement des cœurs composés d'îlots α qui leur servent de noyau de nucléation. La mesure par STM des tailles caractéristiques des noyaux viables d'îlots β et des lacunes de cuivre permet d'évaluer le rayon critique de nucléation. Les plus petits cœurs α autour desquels ont été observées la diffusion du cuivre et la croissance de β ont un rayon de $(2,5 \pm 0,5)$ nm. Les lacunes de cuivre semblent être arrêtées ou fortement ralenties pour des constrictions entre les îlots de demi-largeurs équivalentes à $(1,5 \pm 0,5)$ nm (cf. : figure V.7).

Ce qui donne pour le rayon critique de nucléation évalué expérimentalement¹⁰⁸ :

$$1,5nm < R_c^{\text{exp}} < 2,5nm \quad (\text{V.5})$$

Les deux valeurs mesurées, qui sont très proches, devraient encadrer le rayon critique de nucléation théorique proposé, or elles sont plus grandes. Plusieurs raisons expliquent le désaccord : tout d'abord l'approximation continue est très discutable pour un résultat de l'ordre de la distance inter-atomique ; les valeurs de l'énergie de bord et surtout de surface prises en compte sont des valeurs sujettes à certaines incertitudes ; le cas d'un monoplan de nickel pur tend à minimiser le rayon critique de nucléation qui devrait intuitivement être plus grand pour un alliage. Dans la limite de ces approximations, l'apparition d'un facteur trois à quatre dans la détermination du rayon critique de nucléation est tout à fait acceptable et l'ordre de grandeur est conservé. De plus, rien n'exclut le fait qu'il existe de plus petites structures (îlots, constrictions) qui témoigneraient d'un rayon critique de nucléation un peu plus petit.

2.c Le dépôt recuit

L'observation s'appuyant sur l'image topographique de la figure V.8, réalisée sur un échantillon d'une demi-MC de Ni sur Cu(111) recuit à faible température (< 550 K), paraît

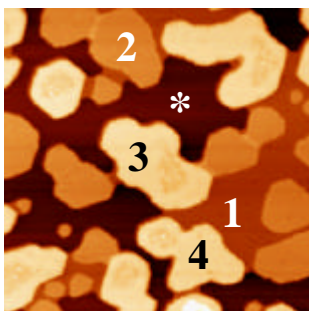


Figure V.8 : image topographique de $Ni^{1/2}MC/Cu(111)$ recuit
Taille de l'image : 85×85 nm², température d'acquisition : 50 K
 $V_{\text{échantillon}} = 200$ mV

confirmer l'hypothèse d'une barrière de nucléation. Toutes les structures y sont visibles : lacune de cuivre (*), terrasse de cuivre intacte (1), monoplan non recouvert (2) et îlots β avec un cœur composé d'un îlot α (3, 4). L'existence de monoplans nus et « propres » ainsi que des constrictions bloquant la progression de la cuvette confirme la validité du modèle thermodynamique (si on néglige la faible variation de l'énergie de surface et de l'énergie de bord avec la température). Plus aucun îlot α incomplet n'est visible. Les îlots β possèdent tous un cœur composé d'un îlot α . Cela confirme l'hypothèse que nous soutenons : **les îlots a servent de cœur de nucléation pour la croissance d'îlots b.**

2.d Dernières remarques

Le modèle de nucléation explique la formation des îlots β , en accord avec les études précédentes qui prévoyaient le recouvrement des plans de nickel par un ou plusieurs plans de cuivre. Le modèle explique également la présence de nickel en surface pour des taux de couverture inférieurs au tiers de monocouche. Le fait qu'aucun îlot α ne soit recouvert par le cuivre se justifie de même par la nécessité d'avoir un noyau précurseur au troisième plan. A ce taux de couverture nous n'avons pas observé la présence d'un centre de nucléation au-dessus d'un îlot α et nous ne pouvons pas écarter la possibilité d'un recouvrement de ces îlots par un plan de cuivre pour un taux de couverture plus important.

B) Les propriétés électroniques et les effets de confinement

Puisqu'il existe des états de surface dispersifs sur les monocristaux de Cu(111) et Ni(111) nous pouvons nous interroger sur l'existence de tels états pour les structures présentées précédemment : îlots α , β et monoplan, toutes trois composées de nickel et/ou de cuivre. Pour répondre à cette interrogation seule une sonde locale comme la STS peut nous éclairer. Nous avons vu que les hauteurs apparentes des îlots monoplan et des îlots α sont inférieures aux hauteurs réelles. C'est dû à un effet électronique et nous nous attendons à découvrir des propriétés électroniques particulières. De plus, les trois types d'îlots sont de tailles nanométriques, ce qui implique que, si état dispersif il y a, ce sera dans une géométrie donnant lieu à un confinement électronique.

B.I Le monoplan

L'îlot monoplan possède une structure électronique très caractéristique qui apparaît sur le spectre présenté sur la figure V.9 comme un pic dans la LDOS dont le maximum se trouve en états pleins (vers -150 meV), proche du niveau de Fermi. Comme étalon, nous avons aussi

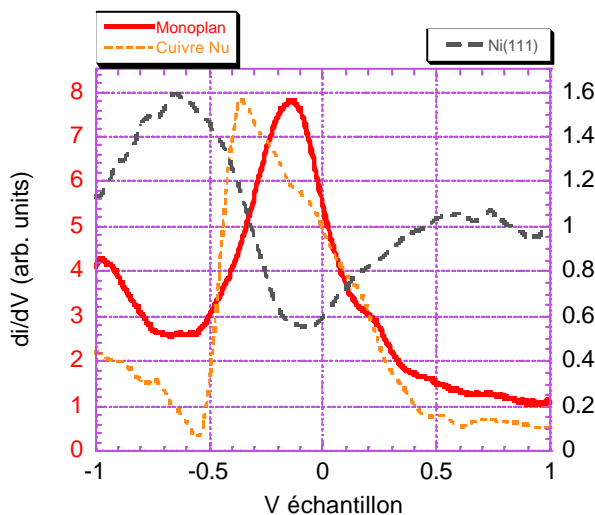


Figure V.9 : signature STS d'un îlot monoplan comparée avec celle du Cu(111) et du Ni(111)

représenté un spectre de Cu(111) mesuré sur une zone libre de la surface à proximité de l'îlot. Le spectre tunnel du monoplan diffère totalement de celui du monocristal de Ni(111) (cf. : Chapitre IV) comme nous pouvons le voir également sur la figure V.9.

Il est intéressant de remarquer que le pic dans la densité d'états locale de l'îlot monoplan se situe dans la gamme d'énergie où nous observons une déplétion de densité d'états locale sur le Ni(111). Cet état de surface n'est pas dispersif, ou très peu, car il ne donne pas lieu à des ondes stationnaires sur les monoplans* (cf. : paragraphe A.II.1 de ce chapitre). Nous savons également que la position de ce pic correspond à peu près à la position en énergie attendue des états «d – perpendiculaire (à la surface) » pour une monocouche de nickel sur Cu(111)⁹⁷. Il est donc possible que ce pic mesuré en STS corresponde à ces états «d » même si aucun élément expérimental vient renforcer cette hypothèse.

*NB : De très récentes expériences effectuées au laboratoire montrent des variations spatiales de la LDOS à quelques énergies sur les îlots monoplan mais aucun lien avec une éventuelle dispersion n'a été établi.

B.II Spectroscopie tunnel sur les îlots biphan a et b

Les propriétés électroniques des îlots biphan diffèrent complètement des îlots monoplan et du

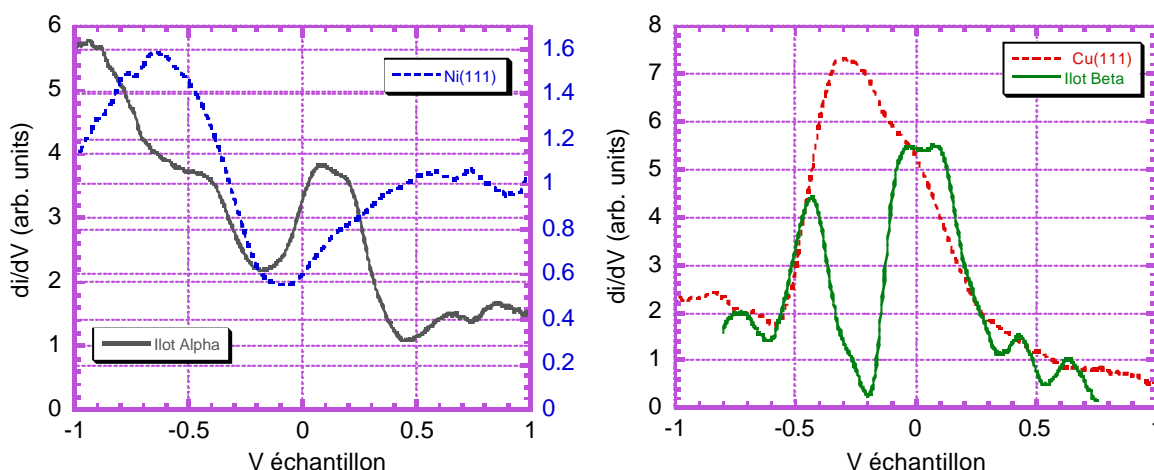


Figure V.10 : Spectroscopie tunnel des îlots a et b comparées au Ni(111) et Cu(111)

cuiivre nu comme le montre la figure V.10. En effet, les deux types d'îlot présentent un spectre tunnel dont les caractéristiques sont assez semblables, avec deux maxima identifiables séparés par un minimum dans la LDOS, à une énergie d'environ -180 ± 20 meV. Pour les deux structures, le pic en états pleins est visible avec un maximum positionné à -420 ± 20 meV.

Un second maximum proche de E_F apparaît à une énergie distincte pour les deux compositions.

- La signature spectroscopique de l'îlot α :

Le parallèle entre le Ni(111) et l'îlot α est inévitable car l'îlot est majoritairement composé de nickel et les spectres présentent des similarités, notamment la présence de deux maxima de densité d'états séparés par un minimum dans la même gamme d'énergie. Le minimum de conductance est déplacé vers les énergies négatives par rapport au Ni(111) et le pic de LDOS en états vides est plus fin et prononcé dans le cas de l'îlot α . Le front montant de cette structure électronique est plus franc que celui associé à l'état S_1 du Ni(111). Le décalage de l'énergie seuil de l'état de surface positionné en état vide par rapport à celle de l'état S_1 du Ni(111) n'est pas choquant car ce phénomène est général à tout système binaire de couche mince présentant des états de Shockley (ex Ag/Au(111)¹⁰⁴). La structure électronique en états pleins ne possède pas une forme de pic à proprement parler, contrairement à celle que nous avons associée à l'état de surface S du Ni(111).

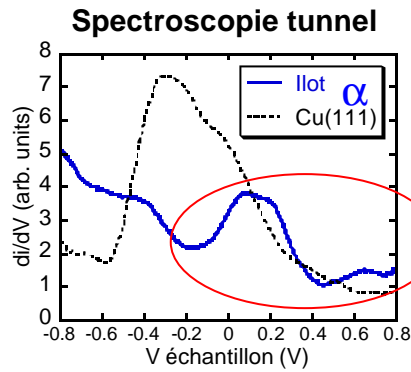
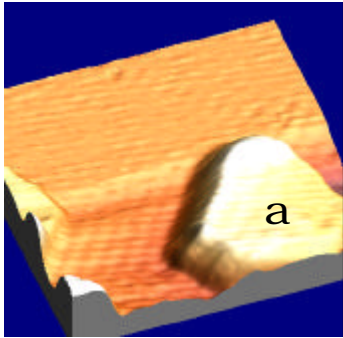
- La signature spectroscopique de l'îlot β :

En ce qui concerne l'îlot β , dont on sait qu'il est composé d'un plan de nickel en sandwich avec le substrat et avec un plan de cuivre, la comparaison avec le Ni(111) paraît moins pertinente a priori. Nous allons plutôt étudier les points communs et les différences que nous pouvons lui trouver avec la signature spectroscopique de l'état de surface du Cu(111). Une observation générale est que la forme du spectre de l'îlot β est incluse dans l'enveloppe du spectre de Cu(111) (ici, les modulations de la conductance associées au pic en états vides sont dues aux effets de confinement). Le spectre pris sur un îlot β ressemble à un spectre de Cu(111) coupé en deux et la position du minimum de LDOS de l'îlot β est proche de celle du maximum de LDOS de l'îlot monoplan (cf. : figure V.9). Le recouvrement d'une monocouche de Ni/Cu(111) par un plan de cuivre (transformation du monoplan en îlot β) s'accompagne donc d'un effet important sur la LDOS en surface.

B.III Dispersion de l'état de surface des îlots a

Comme pour le Ni(111), aucune onde stationnaire n'a pu être observée pour la structure électronique apparaissant en états pleins en spectroscopie tunnel. Certains arguments déjà

Topographie
 $V_{\text{échantillon}} = 10 \text{ mV}$
 Taille de l'image : $30 \times 30 \text{ nm}^2$



Images de conductance tunnel
 Modulation de tension : $1/10 V_{\text{échantillon}}$

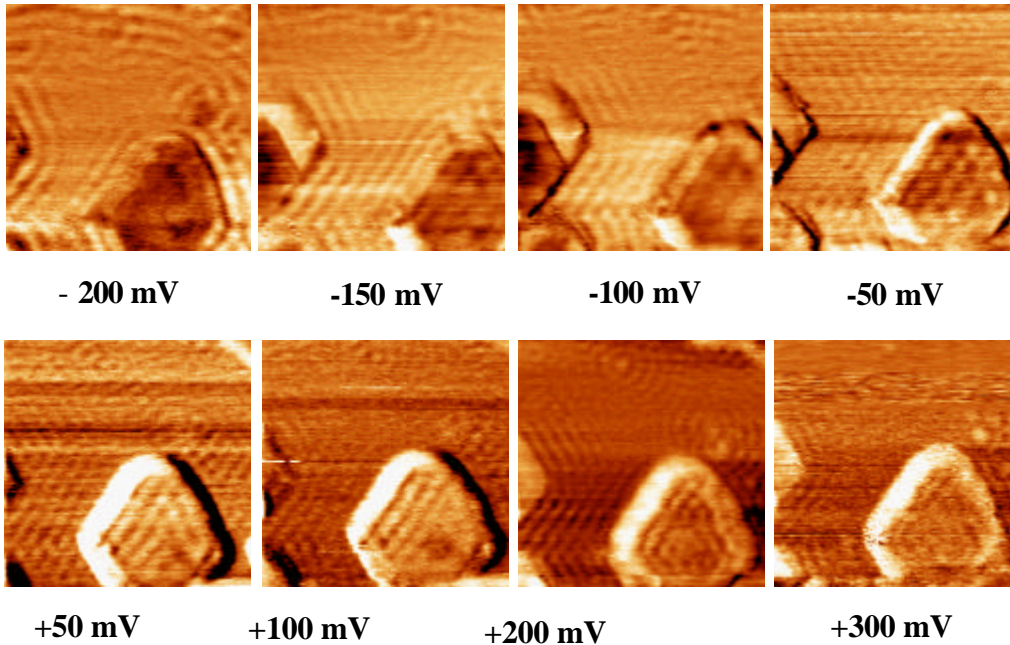


Figure V.11 : mise en évidence de l'état dispersif des îlots a
 Taille des images : $30 \times 30 \text{ nm}^2$, température : 40 K

évoqués pour le Ni(111) peuvent en être responsables : le STM est moins sensible aux états pleins et la dispersion est probablement faible.

Par contre, la structure électronique proche du niveau de Fermi est associée à un état dispersif comme le montre la figure V.11. Sur l'image topographique réalisée à faible tension (10 mV), représentée en perspective, on distingue un îlot α et une zone de cuivre nu. Les ondes stationnaires sont visibles sur la partie découverte de cuivre, alors que sur l'îlot α , il y a très peu d'amplitude de modulation apparente de la LDOS au niveau de Fermi. La région qui entoure la structure en état vide sur le spectre tunnel correspond au domaine d'énergie pour lequel les images de conductance tunnel de cette zone sont représentées. Les images de

conductance tunnel sont associées à des énergies croissantes allant de -200 meV à 300 meV. Toutes ces images permettent de suivre la dispersion de l'état de Shockley du Cu(111) sur le substrat. Par ailleurs, la présence de confinement électronique, signalée par des modulations de la LDOS, est incontestable sur l'îlot α pour des énergies supérieures à -150 meV. La complexité des figures d'interférences quantiques augmente avec l'énergie ainsi que le nombre de maxima dans la LDOS, ce qui prouve que la dispersion de cet état, donc sa masse effective, est positive.

La dispersion étant positive et l'énergie de bas de bande située au-dessus de celle de l'état de surface de Cu(111), cet état devra se coupler à un état évanescent dans le cuivre, au moins pour des faibles valeurs de $k_{//}$ (inférieures à $0,1 - 0,2 \text{ \AA}^{-1}$). Il est donc bien localisé dans le biplan de surface.

Il faut cependant noter que l'amplitude des modulations est faible. Il est possible que deux plans de nickel suffisent pour que l'état de surface retrouve des caractéristiques proches de celles de Ni(111) : par exemple, un poids important dans le second plan de surface⁷⁹, ce qui diminue l'amplitude apparente des ondes stationnaires, ou une interaction avec les états « d ». La fréquente contamination en surface des îlots α , ainsi que leur forme souvent irrégulière ne permet pas de traiter les données de façon quantitative et notamment de comparer la valeur de la masse effective de cet état dispersif à celle obtenue sur le monocristal de Ni(111). Toutefois grâce à la mesure de la position en énergie de la base du pic dans la spectroscopie tunnel (vers -150 mV) ainsi qu'à la valeur de l'énergie pour laquelle les effets de confinement apparaissent dans les îlots α (ici aux alentours de -150 mV), il est possible d'avancer une valeur approximative de l'énergie de bas de bande de l'état dispersif (Il faut tenir compte de l'élargissement expérimental des structures électroniques ainsi que de l'effet de la modulation de tension). La compilation d'autres mesures de ce type donne le résultat suivant :

Îlot a :	$E_0^{2D} = -150 \pm 20 \text{ meV}$
	$0 < \frac{m^*}{m_e} < 1$

B.IV Dispersion de l'état de surface des îlots b ; Examen des résonateurs b linéaires

Au même titre que pour les îlots α , aucune expérience n'a pu montrer la dispersion des états électroniques associés au pic en états pleins pour les îlots β . En revanche nous avons montré

que les structures β présentent également un état dispersif associé au pic de LDOS en états vides. **L'amplitude des ondes stationnaires est très importante et elles sont visibles même à la température ambiante**¹⁰⁸ (nous n'avons jamais constaté leur présence à cette température sur des objets composés de nickel: îlots α ou monocristal de Ni(111)). Par conséquent nous pouvons observer leur apparition en temps réel lors de la formation d'un îlot β comme en témoigne la figure V.12. Les images de la figure V.12 sont extraites d'un film réalisé à température ambiante sur un dépôt de 0,5 MC de Ni/Cu(111), où la topographie et la conductance (à +200 meV) ont été enregistrées simultanément en boucle fermée. Au fur et à mesure que le cuivre vient recouvrir l'îlot monoplan du bord de marche (flèches sur les images topographiques a à d) et que l'îlot β s'étend, les structures électroniques dues au confinement deviennent visibles sur les images de conductance tunnel (e à h). Ceci est un autre critère qui permet de valider la composition chimique de ces îlots.

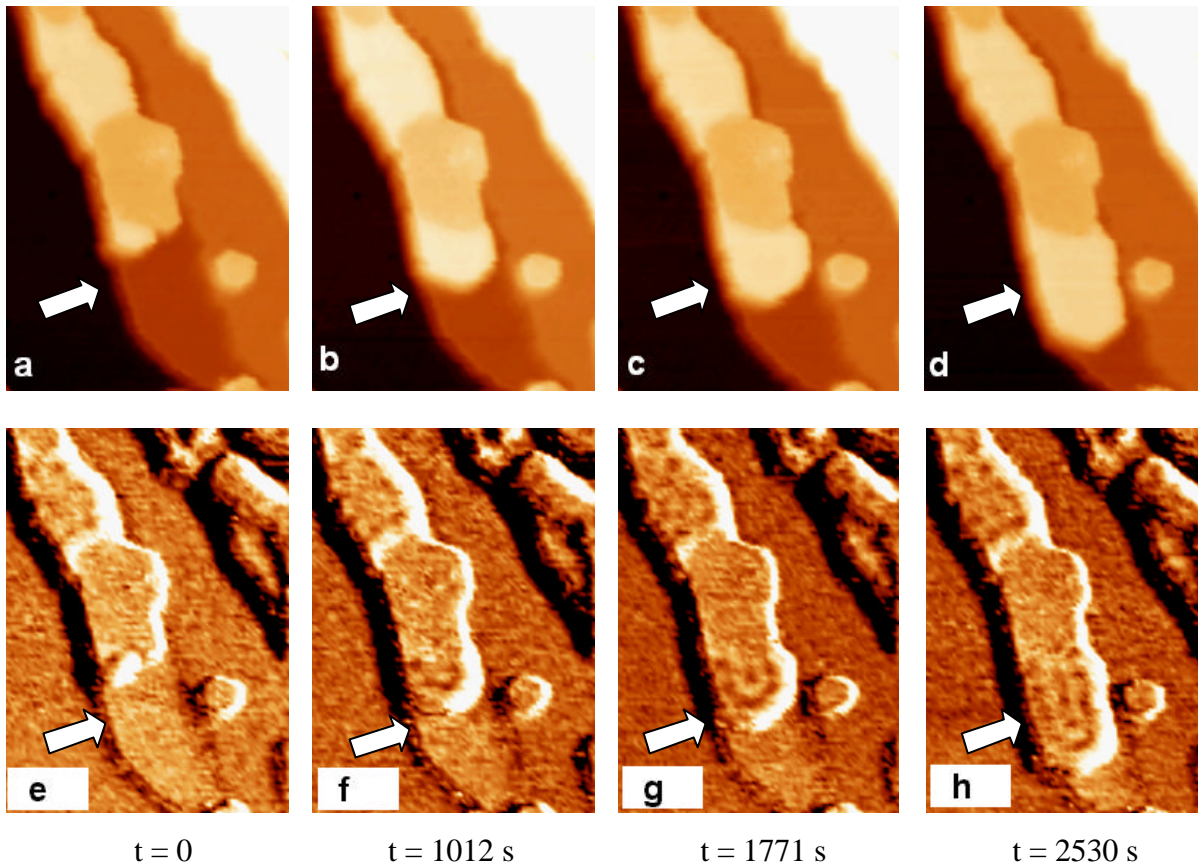


Figure V.12 : observation à température ambiante de la création d'un résonateur *b*
a,b,c,d : images de topographie ; *e,f,g,h* : images de conductance tunnel enregistrées
simultanément

Taille des images : $30,1 \times 41,8 \text{ nm}^2$, $V_{\text{échantillon}} = 200 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$, $V_{\text{modulation}} = 20 \text{ mV}$
pic à pic ; (a) est enregistrée 5h30 après le dépôt de $\frac{1}{2}$ MC de Ni

Les résonateurs β sont souvent exempts de contaminants. Lorsqu'ils croissent sur une bande en bord de marche, comme c'est le cas sur la figure V.12, leur forme est allongée dans une direction et leurs bords peuvent être sensiblement parallèles, ce qui autorise un traitement quantitatif des données.

B.IV.1 Dispersion à haute énergie (>200mV)

La figure V.13, qui regroupe des images de conductance tunnel, sera le support qui permettra

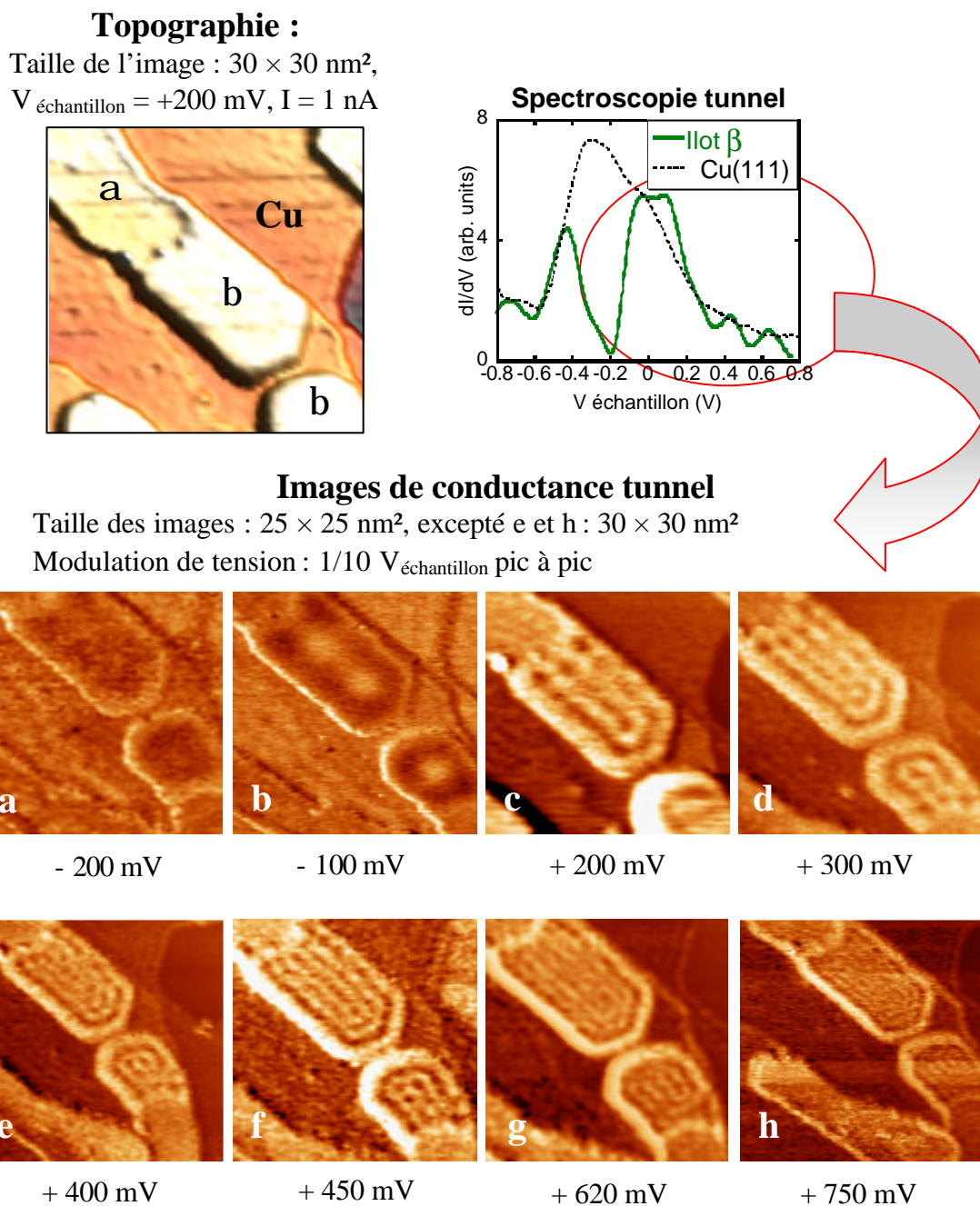


Figure V.13 : mise en évidence de l'état dispersif des îlots b à haute énergie
 Température : 40 K

de tracer la dispersion à haute énergie de l'état de surface. L'analyse de la topographie de la zone montre la présence d'une bande en bord de marche de cuivre où se distinguent deux îlots biplan β et un îlot α . L'îlot central présente une forme allongée et sa longueur est environ deux fois plus importante que sa largeur ; tout au long de ce paragraphe, **ce résonateur sera considéré comme unidimensionnel** (voir ci-dessous pour le justificatif). Pour le modéliser, la direction de confinement sera sa largeur alors qu'un continuum de niveaux électroniques sera associé à sa longueur.

Sur les images de conductance tunnel, les ondes stationnaires sur le cuivre sont moins visibles que les modulations de la LDOS sur l'îlot qui sont exaltées par l'effet de confinement. Notons qu'aucun effet d'interférence quantique n'est perceptible sur les îlots pour une énergie de -200 meV (image a), alors qu'ils apparaissent pour des énergies supérieures. Le nombre de maxima de la LDOS augmente en fonction de l'énergie ce qui implique une dispersion positive.

Le tableau V.14 recense le nombre de maxima compté dans les images de conductance, donc dans la LDOS en fonction de l'énergie de mesure. Chaque motif d'interférence est associé à une fenêtre d'énergie d'observation : par exemple, ici, les images de conductance tunnel à +400 et +450 meV (e, f) correspondent à 6 maxima.

Energie (meV)	-200	-100	+200	+300	+400	+450	+500	+620	+750
maxima	0	1	4	5	6	6	6	7	8

- Lien entre le nombre de maxima, la distance entre les maxima et les caractéristiques de l'état de surface :

Nous modélisons l'îlot β linéaire de la figure V.13 par un résonateur parfait unidimensionnel dans la direction y, de largeur a dans la direction x. Les conditions de réflexion totale aux bords de l'îlot impliquent la quantification du vecteur d'onde dans la direction de confinement x, sous la forme :

$$k_x = (n+1)\frac{\pi}{a} \quad n \geq 0 \quad (\text{V.6})$$

Il apparaît ainsi des sous-bandes unidimensionnelles d'ordre n caractérisées par des vecteurs d'onde $\vec{k}_{//} = (k_x, k_y)$ tel que $k_x = (n+1)\frac{\mathbf{p}}{a}$ et k_y est continu. La fonction d'onde d'un état électronique de la sous-bande d'ordre n s'écrit :

$$\mathbf{y}_{n,k_y}(E, x) = \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n+1}{a} \mathbf{p} x\right) \right) e^{ik_y y} \quad \text{avec} \quad E = E_{0n} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} \quad (\text{V.7})$$

$$\text{et} \quad E_{0n} = E_0^{2D} + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{(n+1)^2 \mathbf{p}^2}{a^2} \right] \quad \text{avec } n \text{ entier positif} \quad (\text{V.8})$$

La densité d'états locale du résonateur Fabry-Pérot parfait s'écrit :

$$\mathbf{r}_a(E, x) = \sum_{j=0}^n \frac{\sin^2\left(\frac{(j+1)\mathbf{p} x}{a}\right)}{\sqrt{E - E_{0j}}} \quad \text{pour} \quad E_{0n} \leq E < E_{0(n+1)} \quad (\text{V.9})$$

L'énergie seuil des sous-bandes unidimensionnelles contenant des électrons confinés dans un résonateur linéaire parfait peut être réécrite comme suit :

$$E_{0n} = E_0^{2D} + \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2m^*} \frac{1}{(\Delta x_n)^2} \quad (\text{V.10})$$

où n est le niveau considéré, et $\Delta x_n = \frac{a}{n+1}$ est la séparation en distance selon la direction x

entre deux maxima (minima) de LDOS de la sous-bande du niveau n . Il est clair d'après (V.9)

que la sous-bande d'ordre n maximum donnera la contribution dominante à la LDOS entre

E_{0n} et $E_{0(n+1)}$ à cause du terme en $(E - E_{0n})^{-1/2}$, donc nous nous attendons à observer $(n+1)$

maxima distants de Δx_n dans cette plage d'énergie. Il est donc possible en étudiant les images

de conductance tunnel de définir **une plage de tension correspondant à la visibilité de $n+1$**

maxima de LDOS. Cette plage de tension est définie par $E_n \leq E = eV_{\text{échantillon}} < E_{n+1}$. Alors,

E_n est sensiblement égale à l'énergie seuil de la sous-bande du niveau n pour un

résonateur considéré comme parfait et un élargissement expérimental nul. En traçant

$E = eV$ en fonction de $(\Delta x)^{-2}$, nous retrouvons les valeurs de m^* (liée à la pente) et

E_0^{2D} (ordonnée à l'origine). Les conditions d'observation laissent peu de choix pour

l'ajustement de la courbe $E = eV = f(\Delta x)^{-2}$.

Les paramètres de l'état de surface à haute énergie ainsi déterminés sont les suivants⁹⁶ :


$$\beta : \quad E \geq 200 \text{ meV} \quad \Leftrightarrow \quad m^* = (0,33 \pm 0,05) m_e$$

$$\beta : \quad E \geq 200 \text{ meV} \quad \Leftrightarrow \quad E_0^{2D} = (-140 \pm 20) \text{ meV}$$

La masse effective est proche de celle trouvée pour le Cu(111), l'énergie de bas de bande est cohérente avec la spectroscopie (minimum de conductance tunnel vers -180 meV) et avec les images de conductance tunnel (pas d'onde stationnaire pour des énergies inférieures à -200 meV).

La mesure de la largeur de l'îlot est estimée à $9,0 \text{ nm}$. Les positions en énergie des niveaux électroniques E_{0n} du résonateur ainsi que la dispersion des sous-bandes unidimensionnelles sont cohérentes avec le nombre de maxima apparents sur les images de la figure V.13 d'après la table V.15 présentée ci-dessous :

Tableau V.15 : correspondance entre les énergies des niveaux du résonateurs et le nombre de maxima théorique de LDOS entre les énergies des niveaux
(Paramètres : $E_0^{2D} = -140 \text{ meV}$, $m^* = 0,33 m_e$ et $a = 9 \text{ nm}$)

n	0	1	2	3	4	5	6	7
E_{0n} (meV)	-126	-84	-14	84	210	364	546	756
Maxima de LDOS								
	1	2	3	4	5	6	7	

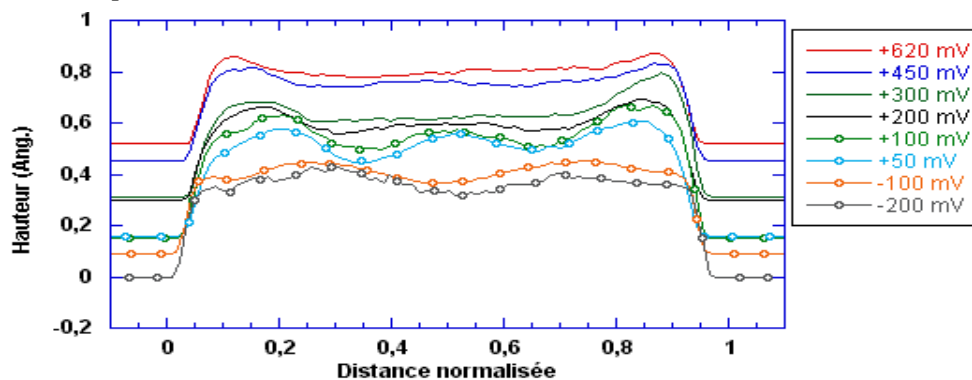
- Discussion sur la validité du modèle présenté :

Certaines hypothèses prises en compte précédemment sont à discuter. L'anisotropie de forme doit être forte pour que le modèle unidimensionnel soit acceptable : ici, le résonateur est deux fois plus long que large. Sur l'essentiel de la partie centrale la forme des maxima de la LDOS suit bien les bords parallèles de l'îlot à des énergies supérieures à $+200 \text{ meV}$ et il semble qu'elle soit peu sensible à l'effet de confinement dans la direction de la longueur (effets de bord limités aux extrémités).

Le modèle simple présenté n'est valable que pour des résonateurs étroits et à haute énergie car la séparation en énergie des niveaux E_{0n} est alors grande devant l'élargissement expérimental et thermique qui n'est pas jusqu'ici pris en compte. La plage de visibilité des maxima de LDOS et la distance latérale entre les maxima sont modifiées par l'effet d'élargissement. Cette modification est moins critique à haute énergie comme cela est montré par la suite de ce chapitre.

La restriction de l'étude à haute énergie est également imposée par le fait que l'imagerie de conductance est réalisée en boucle de régulation de la distance pointe-surface fermée. Or, comme indiqué dans le chapitre II, la mesure des variations spatiales de la LDOS à basse énergie par cette technique est biaisée par la variation de la distance pointe surface induite par les fortes modulations de la LDOS à basse énergie. La figure V.16 montre des profils de hauteur de l'îlot β à différentes tensions qui sont à comparer avec les images de conductance

Figure V.16 : Profils saturés de hauteur de l'îlot β en fonction de V échantillon
(les traits plats en dehors de l'îlot (distance <0 et >1) sont dus à la saturation)



de la figure V.13. Pour les énergies allant de -200 meV à $+100$ meV, la topographie (acquise en même temps que le signal de conductance tunnel) présente des fortes modulations dues à la contribution importante des interférences quantiques près du niveau de Fermi. Ces mesures de conductance en boucle fermée ne doivent donc pas être prises en compte à ces énergies.

Pour obtenir les données relatives aux basses énergies, on préférera des mesures en boucle ouverte comme la CITS ou la spectroscopie tunnel.

B.IV.2 Dispersion près du bas de bande et près de l'énergie de Fermi

La CITS permet une étude près du niveau de Fermi sans artefact dû à l'asservissement de la pointe au-dessus de la surface (cf. : chapitre II) et nous permet donc de déterminer la masse effective ainsi que l'énergie du bas de bande de l'état de surface dans une gamme d'énergie proche du niveau de Fermi.

Pour cette étude, nous allons nous appuyer sur plusieurs jeux d'images et de spectres tunnel obtenus par CITS sur des îlots biplan β . Ces données seront comparées à des simulations de LDOS pour des résonateurs unidimensionnels. Le modèle utilisé, similaire à celui développé au chapitre précédent, est présenté ci-dessous. Nous allons rechercher les meilleurs accords entre simulation et expérience afin d'en tirer les paramètres de l'état de surface. Du point de vue expérimental, il faut souligner que la collection de données sur une échelle d'énergie de

plusieurs centaines de meV par le mode CITS représente une réelle difficulté expérimentale. La technique de topo-spectro nécessite des conditions expérimentales idéales où à la fois l'imagerie et spectroscopie sont sans reproche. Nous présentons ici des données où les spectres tunnel de référence sont « canoniques ».

B.IV.3 Simulation d'un résonateur linéaire

La simulation proposée ici consiste simplement à représenter la LDOS d'un résonateur linéaire parfait : réflexion totale et déphasage à $-\mathbf{p}$ (équation V.9). Nous faisons cependant intervenir un élargissement expérimental déterminé dans le chapitre précédent (paragraphe IV.C.I.4) car ce paramètre influe sur la forme des spectres tunnel et sur la plage de visibilité réelle des modes par rapport au cas idéal. Nous simulons les images de conductance tunnel par des images de LDOS « élargie » seulement, ce qui revient à ne pas prendre en compte le coefficient de transmission $T(E, V)$ (Nous avons déjà mentionné au chapitre précédent que la prise en compte du coefficient de transmission ne change presque pas le résultat des simulations).

Nous choisissons d'exprimer la densité d'états locale, « élargie » par une gaussienne (ce qui est bonne approximation de la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac, $-\frac{df_{\Delta}}{dE}$, utilisée au chapitre IV). La convolution est intégrée numériquement par partie :

$$\mathbf{r}_a^*(E, x, \Delta) = \mathbf{r}_a(E, x) * G(E, \Delta) = \sum_{n=0}^N \sin^2\left(\frac{n+1}{a} \mathbf{p} x\right) \int_0^{+\infty} dZ \frac{1}{\sqrt{Z}} \exp\left(-\frac{[Z - (E - E_{0n})]^2}{\Delta^2}\right) \quad (\text{V.11})$$

où a est la largeur du résonateur,

l'équation V.8 nous donne l'énergie seuil de la n -ième sous-bande unidimensionnelle du résonateur,

Δ est l'élargissement expérimental gaussien, choisi égal à 85 meV², valeur qui est compatible avec la demi-largeur à mi-hauteur du spectre tunnel de Cu(111) vue dans le chapitre précédent.

Z est une variable d'intégration,

N est choisi de façon à faire intervenir dans la simulation tous les niveaux d'énergie jouant un rôle non négligeable (N est tel que $E_{0N} - E_{\max} \gg 85$ meV).

² Pour une même largeur à mi-hauteur, Δ n'a pas la même valeur numérique pour un élargissement gaussien que pour un élargissement de type dérivée de Fermi-Dirac. Il y a un facteur $\sim 2,1$ entre les deux.

Des spectres mesurés au centre de l'îlot (en $x/2$) ou intégrés sur tout l'îlot peuvent être également simulés aisément.

Les paramètres utilisés pour les simulations numériques sont l'énergie du bas de bande de l'état de surface non confiné : E_0^{2D} , la masse effective : m^* et la largeur de l'îlot : a . Ces deux dernières valeurs (comme dans le cas des résonateurs de Ni(111), chapitre IV) sont liées de sorte que l'on ne pourra ajuster la simulation numérique aux résultats expérimentaux sur un îlot que pour une valeur²⁹ de $m^* a^2$. L'essentiel de l'incertitude sur la valeur de la masse effective viendra donc de la précision de la détermination de la largeur du résonateur considéré.

- Mesure de taille du résonateur :

La mesure de la largeur de l'îlot est critique pour la détermination de la masse effective. Dans notre cas, les meilleurs accords entre simulation et expérience ont été obtenus de façon reproductible en mesurant la largeur de l'îlot correspondant à l'extension de la partie plane du sommet (voir figure V.17). Ceci est différent de ce qu'ont proposé Jiutao Li et collaborateurs²⁹ et O. Jeandupeux et collaborateurs¹⁴ qui mesurent la taille de leurs résonateurs au niveau de la mi-hauteur de l'îlot. Nos mesures portent sur des largeurs d'îlots de hauteurs bi-atomique alors que les autres études sont faites sur des îlots de taille monoatomique, cela peut expliquer cette différence.

B.IV.4 Résultats expérimentaux et simulations

4.a Spectroscopie tunnel d'un îlot b de petite taille :

a = 5,0 nm

Nous présentons ici les résultats obtenus par une CITS pour un îlot biplan β de largeur évaluée à 5,0 nm dans la direction de confinement (voir figure V.17).

Pour cet îlot, assez petit, les niveaux d'énergie sont relativement espacés et permettent d'identifier dans la spectroscopie tunnel les modulations de densité d'états locale introduites par le confinement. La figure V.18 montre trois spectres tunnel réalisés sur l'îlot, l'un correspond au spectre central, le second au spectre moyenné sur une ligne dans la direction de confinement et le troisième correspond à une zone excentrée indiquée sur la figure V.17. Les deux premiers sont comparés aux spectres simulés. Nous voyons un très bon accord entre simulation et expérience, car nous retrouvons à la fois la position des pics de LDOS mais aussi une largeur cohérente des structures électroniques. L'amplitude relative des structures des spectres expérimentaux diminue fortement avec l'énergie (par comparaison avec la LDOS

calculée). Cet effet, du même ordre que celui observé pour l'état de surface de Cu(111) (cf. : figure V.10), est discuté dans le chapitre II.

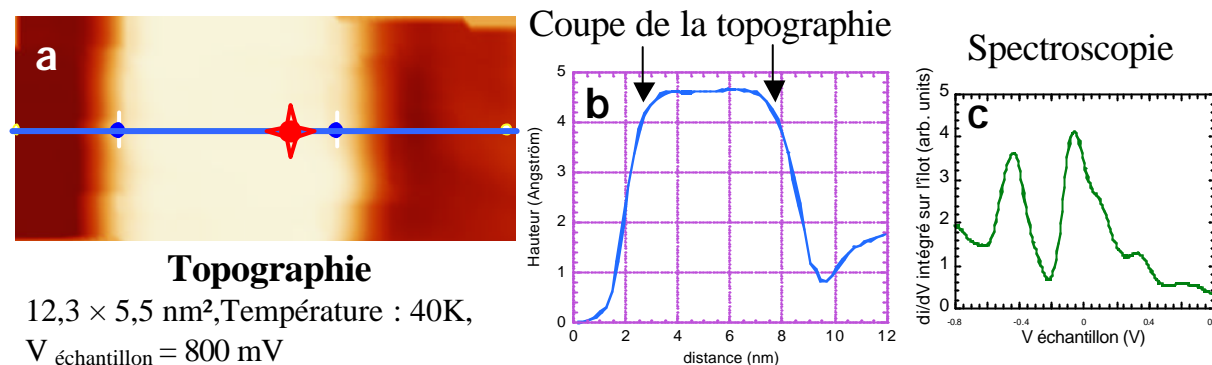


Figure V.17 : présentation de l'îlot résonateur

a) topographie, b) mesure de la largeur de l'îlot, c) spectre tunnel intégré sur tout l'îlot (signature d'un îlot biplan **b**), l'étoile correspond à la zone de spectroscopie tunnel « B » de la figure V.18

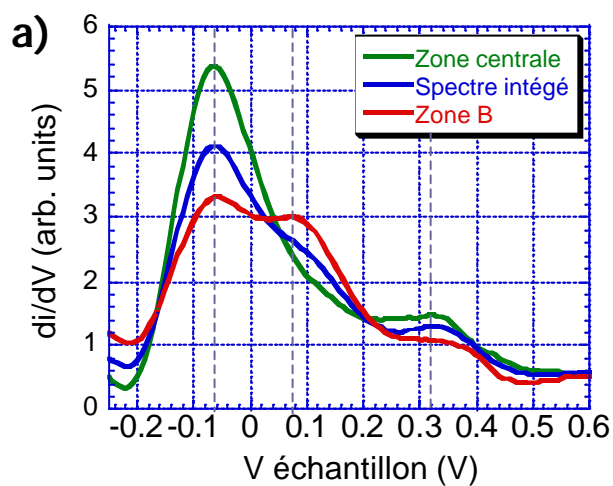
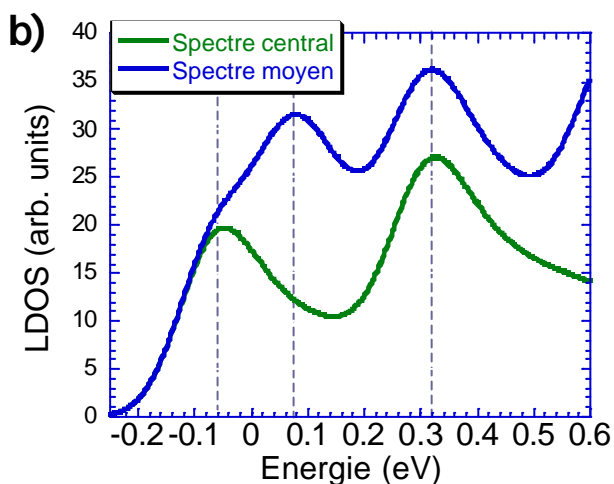


Figure V.18 : Comparaison entre la spectroscopie tunnel (a) et la simulation de LDOS (b)



Paramètres de la simulation :
 $E_0^{2D} = -140 \text{ meV}$, $m^* = 0,33 m_e$ et
 $a = 5,0 \text{ nm}$

Cette simulation de spectroscopie tunnel nous permet de retrouver des paramètres compatibles avec ceux que nous avons avancés pour l'îlot β à haute énergie. Il nous faut maintenant vérifier que ces paramètres sont valables pour un résonateur plus large où le nombre de niveaux intervenant est plus important.

4.b CITS d'un second îlot b linéaire : a = 9,5 nm

Pour un résonateur plus grand, il est difficile d'exploiter les expériences de spectroscopie tunnel car l'écart entre niveaux d'énergie est de fait plus petit et les modulations de densité d'états locale sont difficilement séparables sur un spectre. C'est pourquoi nous allons plutôt, dans ce cas, étudier la modulation spatiale de la LDOS à travers des coupes d'images de conductance tunnel issues d'une CITS (acquises en boucle ouverte). Pour comparer les images de conductance tunnel nous avons choisi de présenter un résonateur linéaire de largeur égale à environ 9,5 nm. Son profil topographique est montré dans la partie expérimentale de la figure V.19 et cet îlot β correspond à une bande en bord de marche. Sa hauteur de trois plans atomiques correspond au creusement préalable d'une lacune monoatomique de cuivre au niveau de la terrasse inférieure (comme nous pouvons le voir sur le film V.3, par exemple).

Sur la figure V.19 nous présentons des coupes de cet îlot réalisées sur des images de CITS à différentes énergies ainsi que des coupes de LDOS «élargie » simulée.

Le nombre de maxima visibles sur les profils de conductance correspond bien au nombre de maxima dénombrables sur les profils de LDOS simulés. La position de ces maxima est aussi en très bon accord. Nous voyons, à la fois sur les profils expérimentaux et sur les courbes simulées, qu'ils n'apparaissent pas équidistants à une même énergie et que les écarts à la régularité sont d'autant plus importants que l'on s'approche du bas de bande.

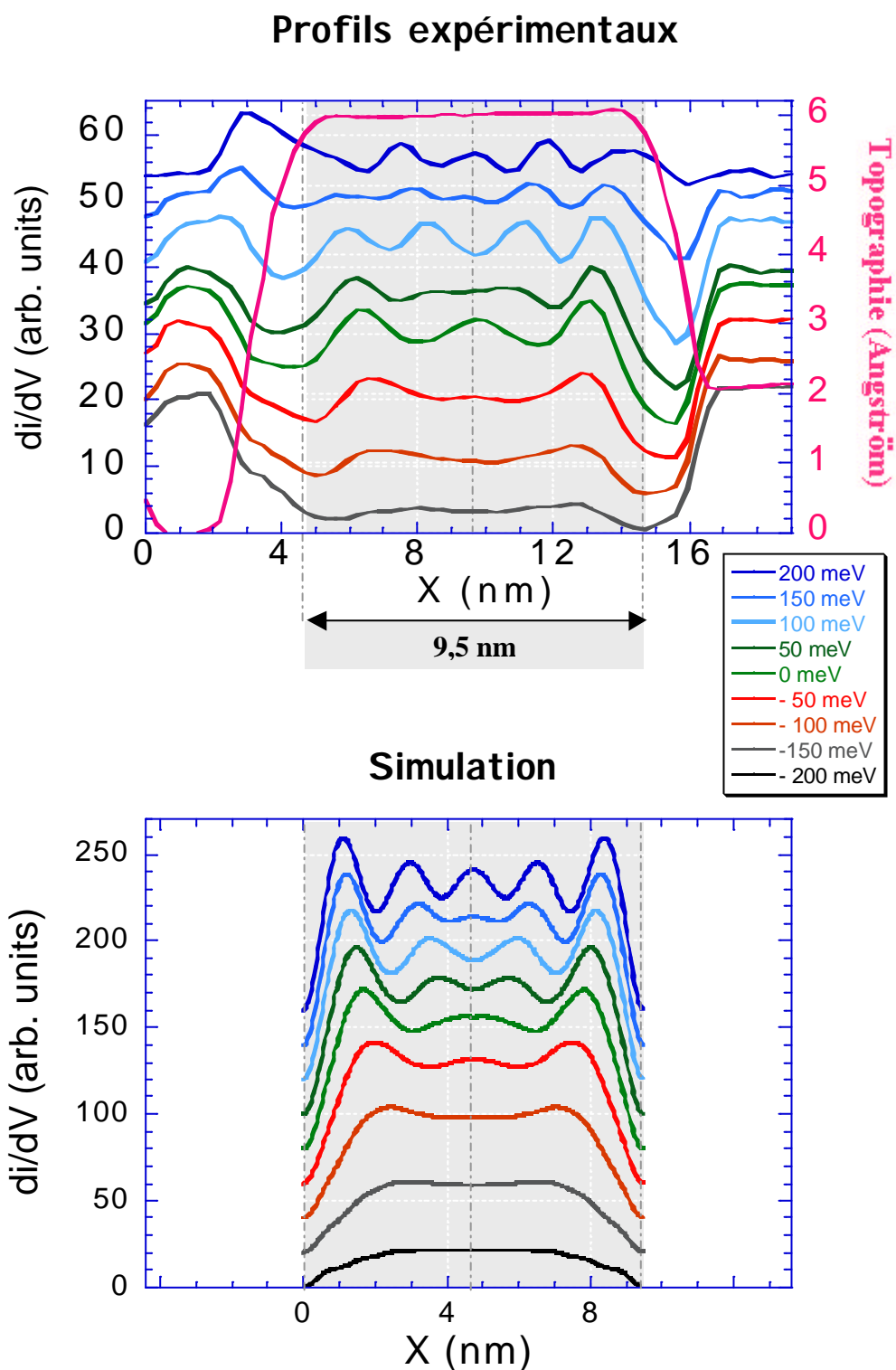


Figure V.19 : Comparaison simulation de LDOS et imagerie de conductance tunnel (extraite d'une CITS) sur un résonateur b de 9,5 nm de largeur

Paramètres de calcul : $E_0^{2D} = -140 \text{ meV}$, $m^* = 0,32 m_e$, $\Delta^{\text{gaussien}} = 85 \text{ meV}$

En grisé est représenté la limite du résonateur b , les pointillés sont des guides pour les yeux

Stabilisation de la CITS : $V_{\text{échantillon}} = 400 \text{ mV}$, $I = 2,0 \text{ nA}$

Pour un résonateur parfait et pour un élargissement des structures nul nous devrions voir apparaître les maxima dans la LDOS de façon discontinue. Ici, nous observons à la fois sur les données expérimentales et sur les simulations que la position des maxima de conductance (ou LDOS) semble varier continûment avec l'énergie.

4.c CITS d'un troisième îlot b : a = 8,3 nm

Pour illustrer ce phénomène nous présentons une compilation d'images de conductance tunnel (en boucle ouverte) où la tension tunnel est incrémentée de 16 mV d'une image à la suivante. Une fois ces images juxtaposées, nous obtenons une image montrant la variation quasi-continue de la conductance tunnel en fonction de l'énergie. Cette compilation est comparée à une simulation (figure V.20) où sont visibles de façon continue l'apparition des maxima de LDOS en fonction de l'énergie et leur évolution ultérieure. Les énergies théoriques des niveaux du résonateur calculées avec les paramètres de la simulation sont aussi indiquées sur la figure et recensées dans le tableau V.21.

La partie expérimentale de la figure V.20 possède plusieurs caractéristiques qu'il nous faut expliquer. Le résonateur est indiqué par un cadre en pointillés bleus. Les parties adjacentes à l'îlot β sont composées du cuivre du substrat. Les ondes stationnaires sur l'îlot apparaissent nettement, surtout dans la partie des basses énergies. La diminution du contraste pour les énergies supérieures à 300 meV est inhérente à la technique de CITS qui trouve son domaine de prédilection près du niveau de Fermi (cf. : chapitre II). Le contraste sur les images de CITS est ajusté pour chaque «tranche » d'énergie ce qui explique l'existence d'un contraste sur l'image expérimentale aux basses énergies. Le mode d'ordre 0, comportant en principe un seul maximum de LDOS, n'est pas visible sur l'image de conductance tunnel.

Sur cette image reconstruite, nous voyons apparaître les modes propres de façon continue. Entre deux énergies propres, les maxima de conductance se déplacent vers l'extérieur de l'îlot, puis les maxima centraux se scindent pour donner un maximum supplémentaire. Cette observation expérimentale est différente du cas décrit par Bürgi et collaborateurs¹⁴ qui observent un léger rapprochement des maxima de LDOS entre deux énergies propres dans un résonateur linéaire. Dans leur cas, ils présentent aussi un calcul de LDOS, décrivant un résonateur imparfait sans élargissement instrumental. Un coefficient de réflexion faible ($r < 1$) sur les bords introduit dans le calcul de la LDOS une somme continue de vecteurs d'onde aux contributions pondérées, ce qui élargit les structures de densité d'états électroniques et a pour effet de rapprocher les maxima de conductance tunnel (en absence de

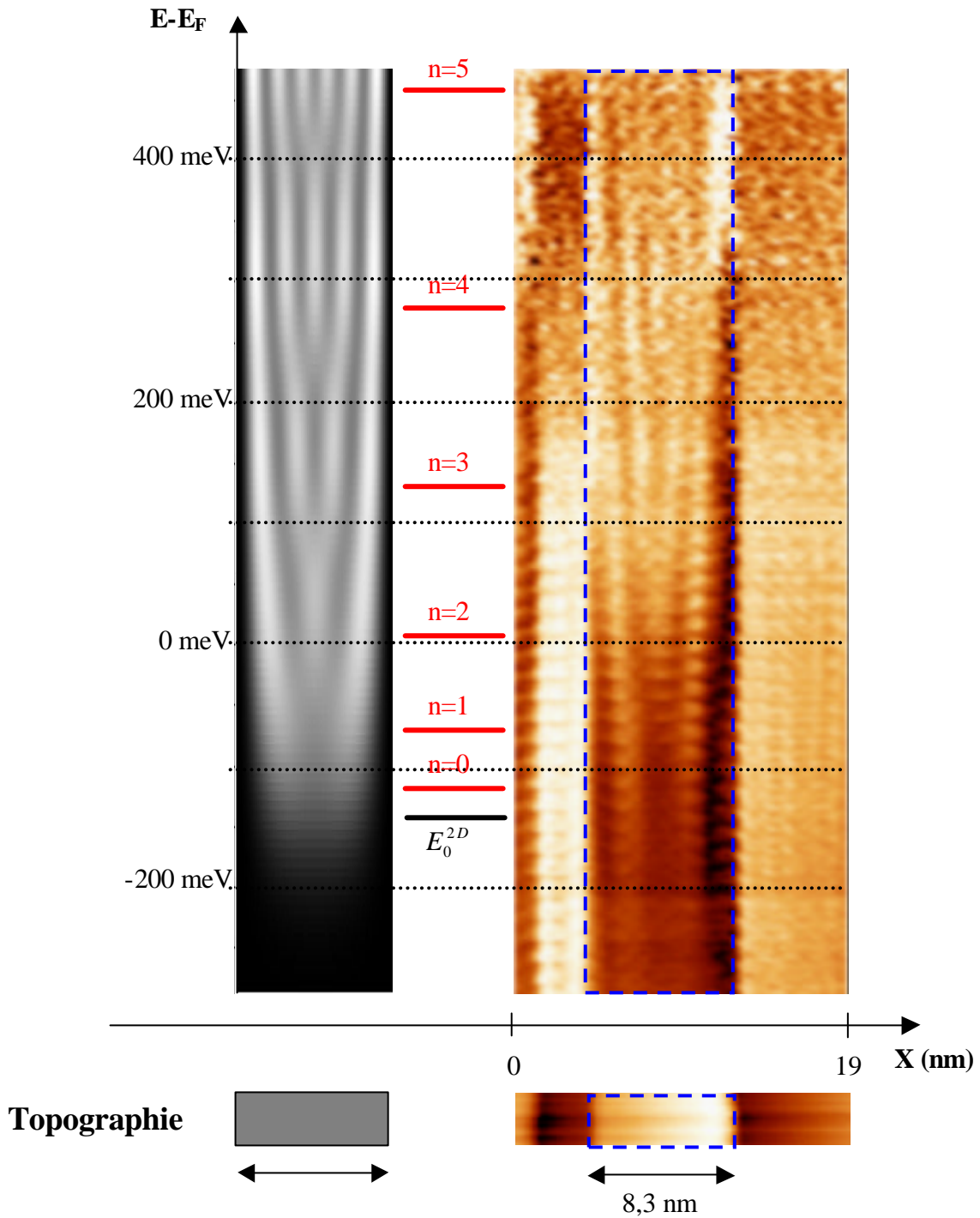


Figure V.20 : comparaison image de conductance tunnel en boucle ouverte (à droite) et simulation de LDOS (à gauche) en fonction de l'énergie

En abscisse : la direction de confinement, en ordonnée : l'énergie en meV par rapport à E_F .
L'image expérimentale est réalisée en empilant des bandes issues d'images tirées d'une CITS ce qui explique l'aspect fractionné, deux images successives sont séparées de 16 meV.

Stabilisation de la CITS [$V_{\text{échantillon}} = 500 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$]

Température : 40 K, taille de l'image de conductance : 19 nm,

En rouge : positions des niveaux discrets du résonateur parfait calculées avec les paramètres de la simulation : $E_0^{2D} = -140 \text{ meV}$, $m^* = 0,33 m_e$, $\Delta^{\text{gaussien}} = 85 \text{ meV}$, $a = 8,3 \text{ nm}$

source d'élargissement instrumental). Dans notre cas, une source importante d'élargissement instrumental (d'origine thermique en partie) conduit à une somme pondérée de valeurs discrètes du vecteur d'onde dans l'expression de la conductance et les maxima de conductance associés s'éloignent continûment du centre de l'îlot.

n	0	1	2	3	4	5
E_{0n}	-123 meV	-73 meV	9 meV	124 meV	273 meV	455 meV

Cette observation expérimentale indique que l'essentiel de l'élargissement des structures électroniques en conductance est dû à un élargissement d'origine instrumental et non pas à un confinement imparfait. Nous validons du même coup notre méthode de simulation.

Après ces précisions, de la comparaison entre les données expérimentales et la simulation de densité d'états «élargie » de la figure V.20 découlent plusieurs observations :

- on retrouve un aspect similaire sur la fenêtre d'énergie complète, ce qui implique qu'il n'y a pas de variation importante de la masse effective en fonction de l'énergie.
- La modélisation de l'élargissement expérimental par une gaussienne se trouve légitimée car l'apparition et le déplacement de la position des maxima en fonction de l'énergie sont qualitativement équivalents.
- Avec la mesure de la largeur de l'îlot : $8,3 \pm 1$ nm nous pouvons proposer les valeurs suivantes :

$$b : \quad E_0^{2D} \approx (-140 \pm 20) meV$$

$$\frac{m^*}{m_e} \approx (0,32 \pm 0,08)$$

Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues à partir des images de conductance à haute tension (jusqu'à 700 meV, figure V.13). Elles permettent aussi de reproduire les spectres tunnel (figure V.18) et les profils de conductance à moyenne et basse tension sur les îlots β (figures V.19 et V.20). On en conclut que la relation de dispersion $E(k_{//})$ est effectivement très proche d'une parabole en bas de bande sur au moins environ 1 eV. Par ailleurs, ces valeurs de E_0^{2D} et m^* placent l'état de surface des îlots β dans la bande d'énergie interdite de la DOS projetée en surface de Cu(111), au moins près du centre de la zone de Brillouin de surface (en effet, ces valeurs correspondent à un état situé en énergie au-dessus de l'état de Shockley intrinsèque de Cu(111) pour $k_{//}$ donné, voir figure I.3 du chapitre D).

En conclusion de cette partie concernant les dépôts de couche ultra-mince de nickel sur Cu(111) nous pouvons résumer les différents points importants.

Nous avons, à travers ce travail, proposé une composition chimique des différentes structures du dépôt à moins d'une monocouche. Nous avons insisté sur le fait que trois types d'îlots existent :

- Un îlot de hauteur monoatomique et un îlot biplan que nous avons nommé α composés majoritairement de nickel.
- Un îlot biplan, nommé β , composé d'un plan de cuivre sur un plan de nickel reposant sur le substrat Cu(111).

Ces compositions chimiques ont été vérifiées expérimentalement par des observations de cinétique de diffusion mais aussi par des déductions prenant en compte l'homogénéité des propriétés électroniques de ces îlots.

En ce qui concerne l'îlot β , nous avons observé sa formation spontanée à température ambiante et proposé un modèle de nucléation pour expliquer sa création par diffusion d'atomes de cuivre du substrat sur les îlots monoplan précédemment cités.

Les deux îlots biplan α et β ont été caractérisés par leurs signatures spectroscopiques constituées de deux structures séparées par un minimum vers -180 meV . La composante à haute énergie a été associée dans les deux cas à un état de surface dispersif dont nous avons proposé les énergies seuil.

Une étude quantitative des propriétés de confinement des îlots β nous a permis de montrer en outre que la dispersion $E(k_{//})$ de l'état en question est sensiblement parabolique jusqu'à une énergie d'au moins 700 meV , avec une masse effective d'environ $0,32 m_0$ en bas de bande. Cet état est situé dans la bande d'énergie interdite de Cu(111) près du centre de la zone de Brillouin de surface.

Rappelons enfin que le spectre tunnel de l'îlot monoplan comporte un seul pic très marqué, situé vers -150 meV . Cet état semble être peu dispersif d'après nos mesures.

Pour terminer ce chapitre, nous proposons une interprétation qualitative de la structure électronique des îlots β telle qu'elle apparaît en spectroscopie tunnel. Cette présentation est largement spéculative, mais elle devrait pouvoir être vérifiée (étayée ou invalidée) par des calculs de structure électronique actuellement en cours au laboratoire. Nous avons montré dans les paragraphes précédents que les îlots β présentent deux états de surface :

- Le premier est situé, pour son maximum de conductance tunnel en spectroscopie, à -420 meV environ, proche de l'énergie de bas de bande de l'état de surface Cu(111) (-450 meV), et il semble être peu dispersif.
- Le second présente une dispersion pratiquement parabolique, avec une énergie de bas de bande vers -140 meV et une masse effective d'environ $0,32 m_e$, proche de celle de l'état de surface de Cu(111).

Or, nous avons aussi montré que la structure de l'îlot β peut se déduire de celle de la surface Cu(111) et remplaçant le premier plan de cuivre sous la surface par un plan de nickel. Nous allons donc essayer d'interpréter la présence de deux états de surface sur la structure β en terme de perturbation induite par ce plan de Ni substitutionnel sur l'état de surface de Cu(111).

L'effet d'un plan substitutionnel d'Au enterré sur l'état de Shockley de la face Ag(111) a été étudié en photoémission ultraviolet¹⁰⁴. L'expérience montre qu'il n'apparaît qu'un seul état de surface, quelle que soit la position –en surface ou sous la surface– du plan Au(111). Cet état est décalé en énergie par rapport à celui de Ag(111) propre, le décalage (faible : quelques dizaines de meV) dépendant de la position du plan Au. Cet effet peut être correctement décrit par une théorie de perturbation au premier ordre de l'état de surface Ag(111) par le plan Au. Ce résultat diffère clairement de nos observations sur l'îlot β , où il apparaît **deux états de surface** dans la bande d'énergie interdite des états de volumes projetés de Cu(111). Le modèle de perturbation au premier ordre présenté par Hsieh et collaborateurs¹⁰⁴ appliqué à l'état de surface Cu(111) n'explique pas non plus la présence de ces deux états.

Si on considère la structure de bande tridimensionnelle du cuivre et du nickel dans la direction ΓL (perpendiculaire à la surface (111)), on note que les positions en énergie des bandes à caractère principalement «sp » est très semblable dans les deux cas. En particulier, le point L_2' qui marque la limite inférieure de la bande d'énergie interdite de Shockley en bord de zone est situé vers $-0,9$ eV et le point Γ_1 (bas de bande « sp ») vers $-9,5$ eV dans les deux cas. La limite supérieure de la bande d'énergie interdite en bord de zone se trouve à plusieurs eV au-dessus du niveau de Fermi pour le cuivre et le nickel. Il est donc peu probable qu'un état de

type « puits quantique » à caractère «sp » dû au nickel soit responsable de l'état à basse énergie de la structure électronique de surface. En fait, l'examen des structures de bande montre que la différence principale entre Ni et Cu (au moins dans la direction ΓL) est la position des bandes «3d », qui sont situées au voisinage du niveau de Fermi pour le nickel alors qu'elles se trouvent vers $-2,0$ eV pour le cuivre. Ceci nous amène à considérer le rôle des états «Ni-3d » dans la structure électronique des îlots β .

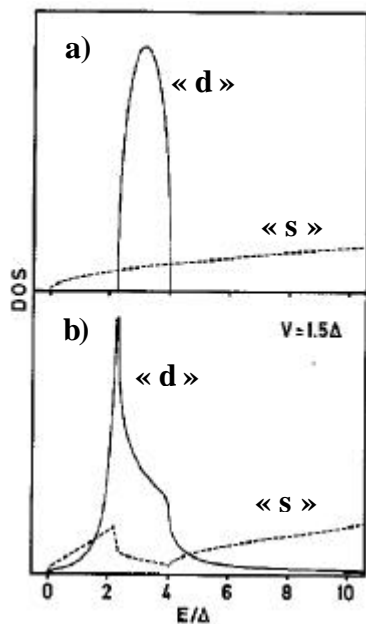


Figure IV.22 : Représentation schématique des modifications apportées aux densités d'états « s » et « d » par l'hybridation s-d¹⁰⁶

- a) densités d'états sans couplage
- b) densités d'états avec couplage.

Comme mentionné dans le chapitre I, les états de surface de type Shockley ont un caractère essentiellement «sp », et ils sont délocalisés dans le plan de la surface. Le couplage entre des bandes dispersives (type «s » ou «sp ») et des bandes étroites («d ») a été largement étudié pour les métaux et alliages en volume ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Nous nous intéressons ici aux modifications apportées par les états «d » à la structure de la bande dispersive, car ce sont les états «sp » qui contribuent principalement à la LDOS de surface des îlots β (le Cu n'a pas d'états «d » dans la gamme d'énergie étudiée, et les états «3d » du Ni sont situés sous le plan de surface). Le couplage avec les états «d » (hybridation «s-d ») introduit une redistribution de la densité des états dispersifs pour des énergies voisines de celles de la bande «d ». Il y a une augmentation de la DOS «sp » au-dessous et une diminution de la densité d'états «sp » au sommet de la bande «d », créant une (pseudo)-bande d'énergie interdite d'hybridation. Ce phénomène est représenté sur la figure IV.22 ci-dessous^{105,106} :

Ce schéma d'hybridation «s-d » suggère une interprétation de l'allure des spectres des îlots β à partir du spectre de l'état de surface de Cu(111) en terme d'état de Shockley perturbé par les états «d » du plan de nickel substitutionnel. En particulier, il permettrait d'attribuer le minimum de la LDOS apparaissant en spectroscopie tunnel vers -180 meV à la bande

d'énergie interdite d'hybridation. Ce modèle suppose l'existence de bandes d'états «Ni-3d» au niveau du minimum. Les calculs de structure électronique montrent effectivement un pic de densité d'états «Ni-3d» juste au-dessous du niveau de Fermi ($\hat{a} \sim -0,5$; $\sim -0,6$ eV) pour la structure correspondant à l'îlot β (un plan de Ni substitutionnel sous le plan de surface Cu). De plus, la décomposition orbitale de cette bande montre que les états qui pointent en dehors du plan Ni («dxz», «dyz» et «d3z²-r²»), et qui sont donc les plus susceptibles de s'hybrider avec les états du cuivre donnent un pic étroit situé juste sous le niveau de Fermi dans la DOS «Ni3d»⁹⁷. Ceci pourrait justifier la faible largeur du minimum de la LDOS à -180 meV. Dans cet esprit, nous pouvons alors envisager que le pic observé dans les spectres pris sur les îlots monoplan³ soit la signature de ces états «Ni3d-hors plan», et donc corresponde à un état de surface «3d» (par exemple «d3z²-r²») comme celui que nous avons observé sur Fe(001) au chapitre III. Sa position en énergie, proche de celle du minimum de la LDOS des îlots β , serait cohérente avec le schéma d'hybridation «s-d».

L'interprétation des résultats en terme d'hybridation «s-d» fournit donc une piste sérieuse pour expliquer nos résultats sur les îlots monoplans et β . Cependant, nous attendrons l'achèvement des calculs de structure électronique pour être plus affirmatifs. Il faut en effet préciser la position et la symétrie des états «Ni-3d» sous le niveau de Fermi pour les deux géométries, et voir si la dispersion des bandes en surface est compatible avec cette image.

³ Rappelons que la structure β est un monoplan Ni recouvert d'un plan de Cu.

Conclusion

Dans ce travail nous avons montré la spécificité du microscope à effet tunnel pour l'étude des états de surface des métaux et plus particulièrement des états de Shockley des métaux de transition. Nous avons vu que de tels états de surface permettent d'accéder à des propriétés physiques intéressantes et/ou fondamentales comme l'étude du magnétisme de surface ou des effets de confinement de gaz bidimensionnels d'électrons. Le microscope à effet tunnel s'impose dans ce dernier cas en offrant la possibilité de faire des mesures locales, qui permettent d'étudier des objets nanométriques individuels.

Notre étude a souligné les difficultés de mise en œuvre de la microscopie tunnel sensible au spin. Nous avons choisi l'échantillon test Fe/Ag(001) présentant un état de surface magnétique scindée en deux composantes par interaction d'échange, que nous avons caractérisé par STS. Nous avons mentionné l'exploitation possible de la composante en spin minoritaire comme filtre à spin dans des mesures de magnétorésistance tunnel, sous réserve de maîtriser une technique de préparation reproductible de la surface de l'échantillon.

Ce travail nous a conduit à l'étude d'un monocristal de nickel, métal magnétique présentant des états de Shockley sur sa face (111) qui n'avaient jamais été mis en évidence par microscopie tunnel. Après avoir identifié par spectroscopie tunnel ces deux états de surface, nommés S et S_1 , nous avons caractérisé la dispersion parabolique (positive) de la structure électronique à haute énergie (S_1). Pour ce faire nous avons dû exalter le signal en confinant l'état de surface dans des nanostructures triangulaires créées par indentation locale. Les modulations de la densité d'états locale dans ces objets ont été simulées par un modèle de confinement parfait ce qui nous a permis, en comparant simulations d'images, spectres tunnel calculés et données expérimentales, de proposer une valeur pour l'énergie du bas de bande de l'état de Shockley ainsi que pour la masse effective. L'atténuation rapide des ondes stationnaires au voisinage d'un bord de marche et la signature spectroscopique de l'état S_1 de Ni(111) traduisent une faible longueur de cohérence de phase (durée de vie) que nous avons attribuée aux fortes interactions de l'état de Shockley avec les états de volumes, dont les états « d », présents aux mêmes énergies.

Pour modifier le caractère résonant de cet état de surface, nous avons étudié le dépôt d'un film de Ni sur Cu(111), car ce substrat possède une bande d'énergie interdite aux énergies d'existence de l'état de surface S_1 du Ni(111). L'échantillon Ni/Cu(111), pour des dépôts

inférieurs à la monocouche, présente trois structures différentes en surface : des îlots monoplan et deux variétés îlots biplan nommés α et β . A ces trois types d'îlots nous avons associé une composition chimique et une signature spectroscopique distinctes. Les îlots monoplan sont composés d'une couche de nickel sur le substrat de Cu(111), l'îlot α se compose de deux plans de nickel sur Cu(111) et l'îlot β est construit par diffusion d'un plan d'atomes de cuivre sur un îlot monoplan. La spectroscopie tunnel des îlots α et β montre une structure à deux pics dont la composante proche du niveau de Fermi est située à une énergie différente. Les images de conductance tunnel des îlots α et β présentent des ondes stationnaires pour des énergies associées à cette structure électronique. Un traitement qualitatif des îlots α nous a permis de montrer une dispersion positive pour cet état de surface et de proposer une énergie de bas de bande compatible avec l'apparition des effets de confinement. Dans le cas des îlots β nous avons pu étudier quantitativement le confinement de l'état de surface dans des îlots linéaires. Pour cela, nous avons calculé, d'abord par un modèle simple, puis par une simulation numérique plus complète, la densité d'état locale dans de tels résonateurs. Nous avons ensuite comparé les mesures de spectroscopie tunnel à la densité d'état locale calculée et les images de conductance tunnel à des cartographies de densité d'état locale simulées. Cette comparaison nous a permis de mettre en évidence une dispersion parabolique pour l'état de surface des îlots β sur une gamme d'énergie d'environ 1 eV et nous en avons déduit une masse effective ainsi qu'une énergie de bas de bande. Ensuite nous avons discuté la forme et la position en énergie des structures électroniques apparaissant dans la spectroscopie tunnel de l'îlot monoplan et de l'îlot β et proposé une interprétation cohérente de leurs signatures spectroscopiques en terme d'hybridation «s-d » entre l'état de Shockley du Cu(111) et les états «d » du plan de nickel enfoui.

Ce travail a ouvert la voie à des études actuellement en cours au laboratoire. Des calculs ab-initio permettront d'affiner l'interprétation de la structure électronique des îlots β et des monoplans, en particulier de préciser le rôle qu'y joue l'hybridation «s-d ». Au plan expérimental, une activité a démarré sur le système Cu/Ni(111), en mettant l'accent sur l'évolution de l'état de surface de Cu(111) et de la longueur d'atténuation des ondes stationnaires électroniques qui lui sont associées avec l'épaisseur du dépôt, dans le but d'analyser le couplage de l'état de Shockley avec le substrat Ni(111).

Il ressort de notre étude que la microscopie à effet tunnel, dans ses différents modes de fonctionnement, est un outil versatile pour l'étude des propriétés électroniques, voire magnétiques, des nanostructures et des systèmes confinés. Nous avons identifié et caractérisé plusieurs types d'états de surface, dispersif ou non, et nous avons pu faire le lien entre structure atomique et électronique en surface. Ces données constituent une base solide pour le développement des projets de recherche du groupe. Ceux-ci se placent dans le prolongement de ce travail de thèse, mais ils nécessitent – pour certains d'entre eux au moins – une amélioration des performances du microscope en terme de résolution en énergie. Citons parmi les sujets envisagés :

- L'existence d'une éventuelle séparation due à l'interaction d'échange de l'état de surface de Ni(111).
- L'étude fine de la largeur en énergie des niveaux électroniques sur des nano-objets zéro- ou uni-dimensionnels afin d'analyser les effets inélastiques et les propriétés des barrières de confinement.
- L'étude du couplage entre un adsorbat et un gaz bidimensionnel d'électrons confinés. Il s'agira principalement de déterminer l'influence de la modulation de la densité d'état de la surface du substrat sur la structure électronique des adsorbats, la stabilité de leurs sites d'adsorption et l'interaction entre adatoms.

Pour mener à bien ces études, la construction d'un microscope entièrement à basse température est en cours.

Références

- ¹ I. Tamm, *Physik. Z. Sowjetunion* **1**, 733 (1932).
- ² P. O. Garland and B. J. Slagsvold, *Phys. Rev. B* **12**, 4047 (1975).
- ³ William Shockley, *Phys. Rev.* **56**, 317 (1939).
- ⁴ Neil W. Ashcroft, Mermin N. David, *Solid State Physics*, Harcourt ed. (1976).
- ⁵ A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press ed. (1988).
- ⁶ H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and thin films*, Springer ed. (2001).
- ⁷ Norbert Memmel, *Surf. Sci. Rep.* **32**, 91 (1998).
- ⁸ N. V. Smith, *Phys. Rev. B* **32**, 3549 (1985).
- ⁹ R. Schneider, H. Dürr, Th. Fauster, V. Dose, *Phys. Rev. B* **42**, 1638 (1990).
- ¹⁰ M. Donath, M. Clöbl, B. Senftinger, V. Dose, *Solid State Commun.* **60**, 237 (1986).
- ¹¹ K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess, W. Steinmann, N.V. Smith, *Phys. Rev. B* **35**, 975 (1987).
- ¹² S. D. Kevan and R. H. Gaylord, *Phys. Rev. B* **36**, 5809 (1987).
- ¹³ S. D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 526 (1983).
- ¹⁴ L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5370 (1998).
- ¹⁵ F. Stern, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 546 (1967).
- ¹⁶ M. F. Crommie, *Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **109**, 1 (2000).
- ¹⁷ L. Bürgi, H. Brune, O. Jeandupeux, K. Kern, *Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **109**, 33 (2000).
- ¹⁸ O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, and H. Brune, K. Kern, *Phys. Rev. B.* **59**, 15926 (1999).
- ¹⁹ G. Hörmandinger, *Phys. Rev. B* **49**, 13897 (1994).
- ²⁰ M.F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993).
- ²¹ J. Kuntzmann, *Mathématiques de la physique et de la technique*, Hermann Paris ed. (1961).
- ²² H. Ishida, A. Liebsch *Phys. Rev. B.* **46**, 7153 (1992).
- ²³ L. Bürgi, O. Jeandupeux, H. Brune, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4516 (1999).
- ²⁴ L. C. Davis, M. P. Everson, R. C. Jaklevic, and W. Shen, *Phys. Rev. B* **43**, 3821 (1991).
- ²⁵ Y. Hasegawa and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993).
- ²⁶ M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).
- ²⁷ P. Avouris, I. W. Lyo, R. E. Walkrup and Y. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1447 (1994).
- ²⁸ Claude Cohen Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann ed. (1996).
- ²⁹ Jiutao Li and Wolf-Dieter Schneider, Richard Berndt, S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3332 (1998).

- 30 Y. S. Chan, “Theories and Applications of Multiple Scattering of S-wave scatterers” , Harvard University, September 1997.
- 31 J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, S. Crampin, *Science* **288**, 1399 (2000).
- 32 K. J. Engel, M. Wenderoth, N. Quaas, T. C. G. Reusch, K. Sauthoff, and R. G. Ulbrich, *Phys. Rev. B* **63**, 165402 (2001).
- 33 K.-F. Braun and K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 96801 (2002).
- 34 Jörg Kliewer, Richard Berndt and S. Crapmin, *New Journal of Physics* **3**, 22.1 (2001).
- 35 Jiutao Li and Wolf-Dieter Schneider, Richard Berndt, O. R. Bryant and S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4464 (1998).
- 36 G. Binnig, H Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- 37 J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- 38 J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- 39 G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- 40 N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **34**, 5947 (1986).
- 41 A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen, *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- 42 R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, and A. P. Fein, *Surf. Sci.* **181** 295 (1987).
- 43 William Sacks, *Phys. Rev. B* **61**, 7656 (2000).
- 44 A. L. Vázquez de Parga, O. S. Hernán, and R. Miranda, A. Levy Yeyati, N. Mingo, A. Martín-Rodero, and F. Flores, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 357 (1998).
- 45 P. T. Sprunger, L. Petersen, E. W. Plummer, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Science* **275** 1764 (1997).
- 46 L. Petersen, Ph. Hofmann, E.W. Plummer, F. Besenbacher, *Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **109**, 97 (2000).
- 47 J. I. Pascual, Z. Song, J. J. Jackiw, K. Horn, and H.-P. Rust, *Phys. Rev. B* **63**, 241103 (2001).
- 48 F. Reinert, G. Nicolay, S. Shmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (2001).
- 49 J. A. Knapp, F. J. Himpsel, A. R. Williams, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **19**, 2844 (1979).
- 50 B. A. McDougall, T. Balasubramanian, and E. Jensen, *Phys. Rev. B* **51**, 13891 (1995).
- 51 Jiutao Li and Wolf-Dieter Schneider, Richard Berndt, *Phys. Rev. B* **56**, 7656 (1997).
- 52 P. Mallet, K. M. Zimmermann, Ph. Chevalier, J. Marcus, and J. Y. Veuillen, J. M. Gomez Rodriguez, *Phys. Rev. B* **60**, 2122 (1999).
- 53 Nanotec Electrónica S.L., Universidad Autónoma de Madrid, <http://www.nanotec.es> .
- 54 M. Jullière, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- 55 P. M. Tedrow and R. Meservey, *Phys. Rep.* **238**, 173 (1994).
- 56 R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey, *Science* **85**, 282 (1998).
- 57 H.-J. Drouhin, C. Hermann and G. Lampel, *Phys. Rev. B* **31**, 3872 (1985).
- 58 M. W. Prins, R. Jansen and H. van Kempen, *Phys. Rev. B* **53**, 8105 (1996).
- 59 S.F. Alvarado, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 513 (1995).
- 60 M. Bode, M. Getzlaff and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4256 (1998).

- 61 W. Wulfhekel, H. F. Ding and J. Kirschner, *J. Appl. Phys.* **87**, 6475 (2000).
- 62 M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder and J. J. de Vries, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1409 (1996).
- 63 P. Pouloupoulos and K. Baberschke, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 9495 (1999).
- 64 U. Gradmann, *Handbook of Magnetic Materials*, K. H. J. Buschow ed. (1993).
- 65 J. Shen, M.-T. Lin, J. Giergiel, C. Schmidthals, M. Zharnikov, C. M. Schneider and J. Kirschner, *J. Magn. Magn. Mater.* **156**, 104 (1996).
- 66 J. Giergiel, J. Shen, J. Wolstersdorf, A. Kirilyuk, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **52**, 8528 (1995).
- 67 R. Wiesendanger, M. Bode, *Solid State Commun.* **119**, 341 (2001).
- 68 M. Pratzner and H. J. Elmers, M. Bode, O. Pietzsh, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127201 (2001).
- 69 M. Kleiber, M. Bode, R. Ravlic, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4606 (2000).
- 70 Joseph A. Stroscio, D.T. Pierce, A. Davies and R.J. Celotta, M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2960 (1995).
- 71 P. D. Johnson, Y. Chang, N. B. Brookes and M. Weinert, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 95 (1998).
- 72 A. M. Turner and J. L. Erskine, *Phys. Rev. B* **28**, 5628 (1983).
- 73 N. B. Brookes, A. Clarke, P. D. Johnson and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **41**, 2643 (1990).
- 74 D. E. Bürgler, C. M. Schmidt, D. M. Schaller, F. Meisinger, R. Hofer, and H.-J. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **56**, 4149 (1997).
- 75 Z. Q. Qiu, J. Pearson and S. D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1006 (1993).
- 76 T. Kawagoe and E. Tamura, Y. Suzuki and K. Koike *Phys. Rev. B* **65**, 24406 (2001).
- 77 F. Passek and M. Donath, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2122 (1993).
- 78 F. J. Himpsel, J. A. Knapp and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **19**, 2919 (1979).
- 79 F. Mittendorfer, A. Eichler, J. Hafner, *Surf. Sci* **423**, 1 (1999).
- 80 F. J. Himpsel and D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 507 (1978).
- 81 J. Kutzner, R. Paucksch, C. Jabs, and H. Zacharias, J. Braun, *Phys. Rev. B* **56**, 16003 (1997).
- 82 M. Donath, F. Passek and V. Dose, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2802 (1993).
- 83 G. Hörmandinger, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 910 (1994).
- 84 H. R. Krishnamurthy, H. S. Mani and H. C. Verma, *J. Phys. A. : Math. Gen.* **15**, 2131 (1982).
- 85 E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Nature* **369**, 464 (1994).
- 86 N. Memmel, *Phys. Rev. B* **55**, 5634 (1997).
- 87 T.-C. Chiang, *Surf. Sci. Rep.* **39**, 181 (2000).
- 88 M. Zheng, J. Shen, J. Bartel, P. Ohresser, Ch.V. Mohan, J. Kirschner, *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 783 (2000).
- 89 J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, *Phys. Rev. B* **47**, 13043 (1993).
- 90 S. Speller, S. Degroote, J. Dekoster, G. Langouche, J.E. Ortega, A. Närmann, *Surf. Sci.* **405**, L542 (1998).
- 91 D.W. Gidley, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 811 (1989).
- 92 F. Huang, M.T. Kief, G.J. Mankey, R.F. Willis, *Phys. Rev. B* **49**, 3962 (1994).

- 93 S. Yang, M. Yu, G. Meigs, X.H. Feng, E. Garfunkel, Surf. Sci. **205**, L777 (1988).
- 94 Y.-R. Tzeng, H.-T. Wu, K.-D. Shiang, T. T. Tsong, Phys. Rev. B **48**, 5549 (1993).
- 95 L. Gómez, C. Slutzky and J. Ferrón, J. de la Figuera, J. Camarero, A. L. Vásquez de Pargua, J. J. Miguel, and R. Miranda, Phys. Rev. Lett. **84**, 4397 (2000).
- 96 S. Pons, P. Mallet and J.Y. Veuillen, Phys. Rev. B **64**, 193408 (2001).
- 97 L. V. Pourovskii, N.V. Skoromova, Yu.Kh. Vekilov, B. Johansson, I.A. Abrikosov, Surf. Sci. **439**, 111 (1999).
- 98 M. Ø. Petersen, I.A. Bönicke, E.lægsgraard, I. Stensgaard, A. Ruban, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, Surf. Sci. **387**, 86 (1997).
- 99 A. Rabe, N. Memmel, A. Steltenpohl, Th. Fauster, Phys. Rev. Lett. **73**, 2728 (1994).
- 100 J. de la Figuera, J.E. Prieto, G. Kostka, S. Müller, C. Ocal, R. Miranda, K. Heinz, Surf. Sci. **349**, L139 (1996).
- 101 H.L. Skriver, N.M. Rosengaard, Phys. Rev. B **48**, 7157 (1992).
- 102 D.C. Schlößer, L.K. Verheij, G. Rosenfeld, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **82**, 3843 (1999).
- 103 M. Giesen, G. Schulze Icking-Konert, K. Ibach, Phys. Rev. Lett. **82**, 3101 (1999).
- 104 T. C. Hsieh, T. Miller and T. -C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **55**, 2483 (1985).
- 105 D. Mayou, “Contribution à l'étude de la structure électronique et du transport dans des systèmes métalliques désordonnés” Physique, Université Joseph Fourier, 1987.
- 106 J. F. van Acker, E. W. Lindeyer and F. C. Fuggle, J. Phys. Condens. Matter **3**, 9579 (1991).
- 107 W. A. Harrison, *Solid State Theory*, Dover Publication INC. ed. (New York, 1979).
- 108 S. Pons, P. Mallet, L. Magaud, J.-Y. Veuillen, Surf. Sci. **511**, 449 (2002).
- 109 S. Pons, P. Mallet, L. Magaud, J.-Y. Veuillen, Soumis à Europhysics Letters (2002).

Résumé

Ce manuscrit présente une étude par microscopie à effet tunnel de surfaces de métaux de transition, dont les propriétés électroniques sont remarquables près du niveau de Fermi. Ces surfaces de métaux nobles, de nickel et de fer, possèdent des états électroniques localisés en surface, magnétiques ou non, fortement ou faiblement dispersifs. Pour ce travail nous avons utilisé la grande résolution spatiale du microscope pour analyser la structure atomique de surface, et également pour repérer et/ou créer des objets uniques nanométriques afin d'en étudier les propriétés électroniques par des mesures de conductance tunnel. Les nanostructures qui sont présentées ici sont souvent le siège d'un confinement électronique qui se traduit par la présence d'interférences quantiques observables sous forme d'ondes stationnaires électroniques par un microscope à effet tunnel.

Dans un premier temps, nous présentons du point de vue théorique les propriétés physiques des états électroniques de surface dits de « Shockley » des métaux nobles et leur interaction avec les défauts statiques. Ensuite, nous exposons la méthode de mesure locale des propriétés magnétiques qui nous semble très performante et les résultats préliminaires que nous avons obtenus avec un système de film mince de Fe/Ag(001). La recherche d'échantillon magnétique présentant un état de surface nous a conduit à nous intéresser à un autre type de surface : Ni(111). Nous montrons comment nous pouvons nous servir des effets d'interférences quantiques observées dans des nanostructures de nickel créées par nano-indentation pour caractériser les propriétés électroniques de Ni(111). L'étude suivante concerne le dépôt de couches ultra-minces de Ni/Cu(111). Nous y étudions la chimie de la surface, des effets de diffusion d'atomes, et surtout les propriétés électroniques de nanostructures de nickel et de cuivre. Nous y discutons aussi de l'influence de la présence de Ni et Cu dans ces objets sur leurs propriétés électroniques.

Abstract

This work is devoted to an experimental study of metallic surfaces by scanning tunneling microscopy (STM). Some surfaces of noble metals and iron or nickel exhibit electronic states, localized near the surface, which may be either spin-split or non-magnetic and strongly or weakly dispersive. We take advantage of the spatial resolution of the STM to analyse the atomic structure of the surfaces as well as to locate and/or to create a unique nanoscale structure in order to study its electronic properties by tunneling conductance measurements. Eventually, this kind of nano-islands shows up electronic confinement that leads to quantum interferences detected by STM as electronic standing waves.

First, the theoretical physical properties of the surface states (known as "Shockley Surface States") are presented including a description of their scattering process with static surface defects. Then, we apply a method that seems to be the most efficient to perform local magnetic measurements and we present some preliminary results on the system made of a thin iron film on Ag(001). Another magnetic surface, Ni(111), is studied. Its electronic properties are characterized by analysing the quantum interference patterns associated to a nanoscale island of Ni on Ni(111) fabricated by indentation. The last part is dedicated to the deposition of Ni on Cu(111). This study is related to the chemical composition of the surface and mainly to the electronic properties of nanoscale nickel and copper structures. Finally, we discuss the effect of the chemical composition of these nanostructures on their electronic properties.

Mots-clefs

Nanostructures métalliques
Microscopie tunnel
Etat de Shockley

Confinement électronique
Spectroscopie tunnel locale
Microscopie tunnel sensible au spin

Densité d'états locale
Etat de surface
Ondes stationnaires électroniques