



Emission de photons induite par microscopie à effet tunnel sous ultravide. Etude de nanojonctions Au/MoS₂

Christian Maurel

► To cite this version:

Christian Maurel. Emission de photons induite par microscopie à effet tunnel sous ultravide. Etude de nanojonctions Au/MoS₂. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2003. Français. NNT : . tel-00007895

HAL Id: tel-00007895

<https://theses.hal.science/tel-00007895>

Submitted on 3 Jan 2005

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.

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER de TOULOUSE

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité :

NANOPHYSIQUE

par

Christian MAUREL

**EMISSION DE PHOTONS INDUITE PAR MICROSCOPIE A EFFET
TUNNEL SOUS ULTRAVIDE.**

ETUDE DE NANOJONCTIONS Au/MoS₂

Soutenue le 25 septembre 2003 devant le jury composé de :

Mr L. PORTE	<i>Professeur des Universités (Aix-Marseille III)</i>	Rapporteur
Mr J. COUSTY	<i>Directeur de recherches au CEA (Saclay)</i>	Rapporteur
Mr P. GIRARD	<i>Chargé de recherches (Montpellier II)</i>	Examineur
Mr W. BACSA	<i>Professeur des Universités (Toulouse III)</i>	Examineur
Mr J. BEAUVILLAIN	<i>Professeur des Universités (Toulouse III)</i>	Directeur de thèse
Mr R. CORATGER	<i>Maître de Conférences de l'Université Toulouse III</i>	Directeur de thèse

Centre d'Elaboration de Matériaux
et d'Etudes Structurales
29, rue Jeanne Marvig
BP 4347
31055 TOULOUSE Cedex 4



A mes parents Andrée et René MAUREL

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans l'équipe de " Microscopie et Analyse de Surfaces en Champ Proche ", récemment intégrée au groupe " Nanoscience " du CEMES. Je remercie très sincèrement Messieurs H. DEXPERT et J.P. LAUNAY, directeurs successifs de ce laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Monsieur L. PORTE, Professeur à l'Université St Jérôme (Marseille), a accepté d'examiner ce travail et de présider le jury de cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma considération et de ma reconnaissance. Je suis également très sensible à l'honneur qu'il me fait de m'accepter dans son équipe et je le remercie de m'offrir ainsi la possibilité d'enseigner et de pouvoir poursuivre, à ses côtés, mes recherches dans le domaine du champ proche.

Monsieur J. COUSTY, Directeur de recherches au Cea (Saclay) a été rapporteur de ce travail, je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux et lui témoigne ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur P. GIRARD, Chargé de recherches au Lain (Montpellier), d'avoir accepté de participer au jury et surtout de m'avoir conseillé très précieusement sur les perspectives possibles de ce travail. Qu'il trouve également l'expression de ma profonde gratitude pour ses encouragements envers moi à continuer dans ce domaine.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur W. BACSA, professeur à l'Université Paul Sabatier (Toulouse), d'avoir accepté de façon enthousiaste de participer au jury.

Je souhaite maintenant remercier les personnes sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir, et qui m'ont sans cesse encouragé pendant ces trois années. En particulier, Monsieur J. BEAUVILLAIN qui a encadré ce travail. Il en a donné les idées directrices pour le mener à bien, et m'a toujours encouragé à aller plus loin dans mes recherches. Mon admiration est également grande pour sa pédagogie et ses qualités humaines envers les gens qui l'entourent. Je souhaite lui témoigner ma reconnaissance et mon plus grand respect à travers ces quelques mots.

Mes remerciements s'adressent également à R. CORATGER qui m'a également encadré tout au long de cette thèse. Son dynamisme, sa disponibilité, son enthousiasme ont été présent de mes premiers pas " sous vide " jusqu'à la soutenance. Je le remercie de la patience qu'il a eu pour répondre à mes questions de façon toujours très pédagogique, pour m'aider à interpréter les résultats obtenus, pour me corriger " sans Bescherelle " ou tout simplement pour me supporter. Quel réel plaisir cela a été pour moi de travailler avec un enseignant n'épargnant ni son temps ni sa peine pour me faire acquérir tout ce qui va m'être indispensable par la suite.

F. AJUSTRON fait aussi parti des personnes qui m'ont encouragé durant ces trois années. Qu'il trouve ici l'expression du respect que je lui porte pour ses interventions rapides, lorsqu'un souci électrique venait perturber le dispositif et ce jusqu'à des heures tardives. Personne indispensable au bon fonctionnement du dispositif, toujours à l'écoute d'autrui, toujours de bonne humeur, je le remercie également pour son extrême gentillesse et pour tous les conseils et encouragements qu'il m'a prodigué.

Je souhaite remercier R. PECHOU qui, s'étant penché sur le sujet avant moi, m'a aidé par ses conseils très utiles pour mener à bien ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, pour avoir su apporter clarté et précision au manuscrit et à l'oral de soutenance. Je le remercie également pour ses qualités humaines et pour tous les conseils qu'il a pu me prodiguer pendant ces trois années.

Enfin, G. SEINE a été mon confident de " manip ", toujours prêt à me soutenir quand je doutais de l'aboutissement de mes travaux, il a également contribué à vérifier l'exactitude des résultats présentés. Je remercie également Greg " le vrai " d'avoir quotidiennement mis de la bonne humeur dans mon bureau, mais aussi de m'avoir fait travailler mon niveau en tennis de table, qui ne pourra cependant jamais atteindre le sien. Je lui souhaite bonne chance pour la suite.

Mes remerciements vont également à P. GERARD, Maître de conférences à l'Insa de Toulouse, pour les expériences complémentaires ayant contribué à l'interprétation de certains résultats qui sont présentés dans ce manuscrit.

D'autres personnes ont participé, de façon indirecte, à la réussite de ce travail. Croisées devant la machine à café, sur le terrain de foot ou de volley, dans les soirées thésards, les salles de " répets ", mais également au " Passage ", " chez Juanito ", ou au " Dubliner 's ". Certaines de ces personnes ont toujours été présentes quelque soit le lieu ou l'heure, je

remercierai en particulier Grand Fred, Jojo et Jérôme. Grand Fred, pour sa sympathie, son écoute, son soutien, son humour, nos ballades sur l'île de Ré, nos descentes dans la poudreuse et bien évidemment pour m'avoir suivi jusqu'aux sommets. Jojo, pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa joie de vivre, mais aussi pour les sentiers (et pas toujours les plus courts) que l'on a parcouru ensemble. Et Jérôme, pour son amitié, ses conseils, sa bonne humeur, pour nos parties de pétanques ou de rugby, nos soirées en ville, nos fêtes de la musique, pour toutes ses idées qui ont permis d'agrémenter notre quotidien. Merci à tous les trois, la partie n'est pas terminée...

Je souhaite également remercier Greg " le faux ", qui a commencé l'aventure en même temps que moi et terminé un jour après, entre autres pour sa bonne humeur constante et pour avoir su interpréter " New Born " d'aussi belle façon. Merci également à Nono qui a été mon frère de dea, et le moteur de notre groupe de musique. Bonne chance à vous deux pour la suite.

Enfin, dans le désordre, merci à Christophe, Cécile, Ti-Fred, Camille, Thomas, Martiane, Auguste, Nathalie, Pierre, Emmanuelle, Samuel, Delphine, Benjamin, Bénédicte, Gérard, Suzel, Alexandre, Laure, Pierre Baules, Anne-Marie, Pascal, Claude, Marc, Christine, Sonia, Hubert... mais aussi Yannick le réunionnais, et Florence, qui a toujours été à mon écoute.

La réussite de ce travail est évidemment en partie liée aux encouragements sans cesse prodigués par ma famille. Je souhaite remercier tout particulièrement ma soeur Lucie, responsable de ma passion pour les Pyrénées, mais également mes nièces Jeanne, Louise, Cécile et Sophie pour l'immense bonheur et le tendre réconfort qu'elles ont pu m'apporter.

Enfin, que mes parents trouvent ici les marques de ma plus profonde affection. Le soutien et la confiance qu'ils ont su me témoigner pendant toutes ces années me rendent fier d'avoir des parents aussi exemplaires, et j'espère pouvoir leur apporter en retour autant d'amour qu'ils m'en ont donné.

Table des matières

Introduction générale	13
1 L'émission de photons induite par STM	15
Introduction	17
I Le microscope à effet tunnel	19
I.1 Travail de sortie et effet tunnel	19
I.2 Courant tunnel et STM	20
II Principes de l'émission photonique par microscopie à effet tunnel	25
II.1 Emission de lumière dans des jonctions tunnel	25
II.2 Emission de lumière en STM	26
II.3 Les plasmons	28
II.4 Modèles théoriques et émission de photons	35
II.5 Observations expérimentales de l'émission de photons sur surfaces métalliques . .	43
II.6 Emission de photons sur semiconducteur	47
II.7 Emission de photons sur molécules	49
III Dispositif expérimental	53
III.1 Dispositif ultravide	53
III.2 Microscope	55
III.3 Système de détection	56
III.4 Méthodes de fabrication des pointes et des échantillons	61
Conclusion	65
2 Emission de photons sur surfaces d'or : Comparaisons air - ultravide	67
Introduction	69

IV Préparation des objets	71
IV.1 Dépôt d'or sur ITO	71
IV.2 Dépôt d'or sur MoS ₂	71
V Corrélations Topographie-Image Photon	73
V.1 Sur échantillon polycristallin	73
V.2 Sur échantillon monocristallin	74
VI Influence des conditions tunnel sur l'émission	75
VI.1 Rôle de la pointe	75
VI.2 Rôle du courant tunnel	77
VI.3 Rôle de la tension de polarisation	79
VII Discussion	91
VII.1 Rôle de la pointe	91
VII.2 Rôle du courant tunnel	92
VII.3 Rôle de la tension de polarisation sur le rendement émissif	93
VII.4 Rôle de la tension de polarisation sur les spectres	94
VII.5 Gain en énergie	95
Conclusion	99
 3 Influence de la géométrie de la jonction sur l'émission de photons	 101
Introduction	103
VIII Rôle de la surface sur le processus émissif	105
VIII.1 Etude d'un grain d'or	105
VIII.2 Comparaison plateau-calotte sphérique	108
VIII.3 Etude de marches monoatomiques	112
VIII.4 Résolution atomique	115
IX Rôle de la pointe sur le processus émissif	119
IX.1 Pointe simple	119
IX.2 Pointe formée de deux apex	121
IX.3 Pointe multiple en un même point de la surface	124

X	Discussion	129
X.1	Rôle de la surface	129
X.2	Rôle de la pointe	134
	Conclusion	139
4	Application de l'émission de photons à la caractérisation de nanostructures d'or déposées sur MoS₂	141
	Introduction	143
XI	Préparation des échantillons	145
XI.1	Elaboration des échantillons	145
XI.2	Morphologie des échantillons obtenus	145
XII	Méthode d'acquisition des caractéristiques $I_t(V_i)$	149
XII.1	Etude de décalage sur spectres	149
XII.2	Evolution de V_i avec la tension de polarisation V_p	151
XII.3	Evolution de V_i avec le courant tunnel	152
XII.4	Enregistrement des courbes $I_t(V_i)$	152
XIII	Caractéristiques $I_t(V_i)$	157
XIII.1	Dépôts épais	157
XIII.2	Domaines étendus	158
XIII.3	Domaines restreints	168
XIII.4	lots isolés de petite taille	177
XIII.5	Evolution des courbes $I_t(V_i)$ avec le vieillissement de l'échantillon	179
XIV	Discussion	183
XIV.1	Bilan général	183
XIV.2	Contact métal semi-conducteur	184
XIV.3	Application aux contacts Au/MoS ₂	186
	Conclusion	193
	Conclusion générale	197

Introduction générale

Le microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope) est aujourd'hui un instrument très performant permettant à la fois de réaliser la topographie d'une surface à l'échelle atomique, mais également d'observer ses propriétés électroniques locales. Sa découverte au début des années 80, par G. Binnig et H. Rohrer a ouvert la voie aux nanosciences, domaine de recherche dont l'objectif est d'étudier les propriétés physiques, chimiques ou biologiques d'objets de taille nanométrique. De même la miniaturisation des composants a montré l'importance du microscope à effet tunnel et plus généralement des microscopes à champs proches (AFM, SNOM, PSTM...), comme outil de nano-caractérisation.

D'autre part, la résolution spatiale du microscope optique classique étant limitée par la diffraction, ce dernier ne peut être utilisé pour l'étude d'objets dont la taille est inférieure à $\lambda/2$. Parmi les techniques qui ont permis de dépasser cette limite de résolution, nous pouvons citer l'émission de photons induite par microscopie à effet tunnel. La pointe du STM est alors utilisée comme source locale d'électrons provoquant la luminescence de surfaces métalliques ou semi-conductrices avec une résolution inférieure au nanomètre. La détection des photons émis permet de corréler les propriétés optiques et électroniques de la surface étudiée avec une résolution inférieure au nanomètre.

Le travail de recherche exposé dans ce manuscrit présente une étude expérimentale de l'émission de photons induite par STM sous ultraviolette sur des surfaces métalliques. Nous décrirons, dans un premier chapitre, les principes de l'émission de photons ; de l'origine du phénomène physique aux modèles permettant de l'expliquer. Enfin, nous présenterons le dispositif expérimental qui a été mis en place. Nous verrons que ce dispositif permet d'obtenir trois informations simultanées : la topographie, la cartographie photon et la répartition spectrale des photons émis. La corrélation entre ces informations permet d'envisager la réalisation d'une spectroscopie locale sur des objets de taille nanométrique.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des paramètres tunnel sur l'énergie des photons émis sur des surfaces d'or polycristallines ou planes d'orientation [111]. Nous montrerons comment le matériau constituant la pointe, le courant tunnel circulant dans la jonction ou la tension de polarisation appliquée modifient les spectres. Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans d'autres milieux sera réalisée.

Le troisième chapitre montrera le rôle de la géométrie de la jonction tunnel sur le phénomène lumineux. Nous montrerons, grâce à l'utilisation de surfaces de morphologies différentes, comment la géométrie de l'échantillon mais également celle de la pointe peuvent modifier les spectres obtenus. Cette étude soulignera l'importance de la longueur de confinement de la jonction, longueur qui détermine l'énergie des pics d'émission.

Enfin, une application originale de ce dispositif concernant l'étude de nano-contacts métal/semi-conducteur sera présentée dans le dernier chapitre. Nous montrerons qu'il est possible d'avoir une information sur les propriétés électriques des nano-jonctions Au/MoS₂ avec des comportements comparables à ceux de jonctions macroscopiques métal/semiconducteur. Enfin, un modèle permettant d'expliquer le comportement de ces nano-jonctions sera présenté. Les propriétés électriques de ces nano-objets déduites des expériences en émission de photons seront confirmées par des résultats de spectroscopie tunnel $I(V)$ obtenus sur les mêmes échantillons.

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit ont engendré la publication de trois articles cités dans la bibliographie.

Chapitre 1

L'émission de photons induite par STM

Introduction

Dans ce chapitre, le phénomène d'émission de photons induite par microscopie à effet tunnel va être présenté afin de situer le contexte théorique et expérimental dans lequel se déroulera cette étude. Le microscope à effet tunnel représente l'outil indispensable à la réalisation de nos travaux, et sera donc brièvement évoqué dans la première partie.

La deuxième partie présentera le phénomène d'émission de lumière stimulée par STM, de sa découverte en 1988 par Coombs et al. jusqu'aux récents résultats expérimentaux obtenus sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices. L'interprétation du phénomène d'émission de photons dans la jonction tunnel, nécessite d'expliquer la notion de plasmon d'interface, de l'excitation de ce dernier par des électrons tunnel inélastiques jusqu'à sa désexcitation radiative. D'autre part, les avancées théoriques permettant d'expliquer et de modéliser le phénomène seront présentées et serviront de base à l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Enfin, la troisième partie concernera la description du dispositif expérimental mis en place. Un photomultiplicateur et un spectroscope ont été installés afin d'analyser la lumière émise dans la jonction tunnel. Une détection par fibres optiques a été privilégiée pour acheminer la lumière entre la jonction et les systèmes analyseurs.

Le microscope à effet tunnel

I.1 Travail de sortie et effet tunnel

Dans un métal, les électrons des couches externes, appelés électrons de conduction, sont très peu liés au noyau et peuvent se déplacer quasi librement. Les électrons ayant la plus forte énergie sont au niveau de Fermi, et ne peuvent s'échapper du solide qu'après franchissement d'une marche de potentiel représentée sur la figure I.1, de hauteur égale au travail de sortie ϕ . La valeur de ϕ est de l'ordre de 4 eV pour les métaux usuels.

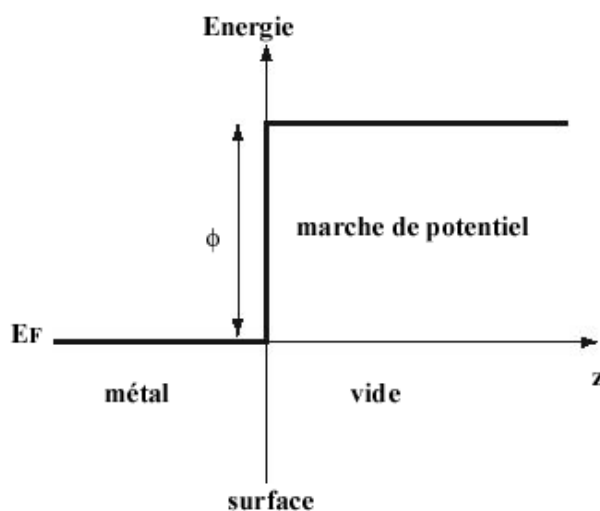


FIG. I.1 – Représentation de l'énergie potentielle d'un électron en fonction de la distance z à la surface. D'après [1]

Ainsi, d'un point de vue classique, une particule n'ayant pas assez d'énergie pour franchir une barrière de potentiel comparable à celle de la figure I.1 restera indéfiniment confinée dans le solide. En mécanique quantique, par contre, toute particule peut-être décrite par une fonction d'onde (figure I.2), et possède une certaine probabilité de franchir une barrière de potentiel rectangulaire, même si son énergie est inférieure à la hauteur de cette barrière. Tout se passe

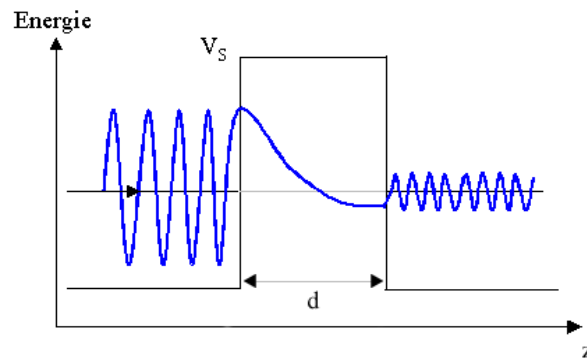


FIG. I.2 – L'onde associée à un électron se déplaçant selon Oz va être atténuée dans la barrière et pourra traverser si d est de l'ordre de quelques Angström.

comme si la particule empruntait un "tunnel" sous la barrière.

L'effet tunnel est une des découvertes surprenantes de la mécanique quantique. Mentionné dès 1926 par R. Oppenheimer, il n'est apparu dans la littérature qu'en 1928, dans une note en bas de page [2]. Les électrons tunnel ont été par la suite, mis en évidence par exemple dans les expériences de Giaever au début des années 60.

Puis, l'évolution des techniques dans le domaine de la caractérisation des matériaux a permis d'étudier expérimentalement le phénomène. Le dispositif mis en place par Young et al. [3], appelé "Topographiner" et fonctionnant en régime d'émission de champ, a été le précurseur du microscope à effet tunnel inventé par Binnig et Rohrer en 1982 ¹ [4, 5]. Ce microscope a été l'outil de base dans notre travail, et il est nécessaire d'en décrire brièvement le fonctionnement.

I.2 Courant tunnel et STM

Microscope à effet tunnel

Le fonctionnement du microscope à effet tunnel (STM, pour Scanning Tunnelling Microscope) est lié au phénomène décrit précédemment puisque les électrons transitent entre une pointe et la surface d'un échantillon par effet tunnel.

En effet, si l'on se place dans le cas d'une jonction constituée par deux électrodes métalliques dont l'une est une pointe et qui sont séparées par un intervalle de vide de largeur d , une barrière de potentiel de hauteur ϕ apparaît entre ces électrodes (les travaux de sortie étant pris identiques). Dans le cas où d est suffisamment faible (une dizaine d'Angström), des électrons peuvent se

¹Attribution du Prix Nobel en 1986

déplacer par effet tunnel d'une électrode à l'autre. Le courant résultant est alors nul comme le montre la figure I.3a. En polarisant la jonction tunnel à une tension V , l'injection des électrons se fera dans le sens déterminé par le signe de la tension de polarisation (figure I.3b). Dans le cas

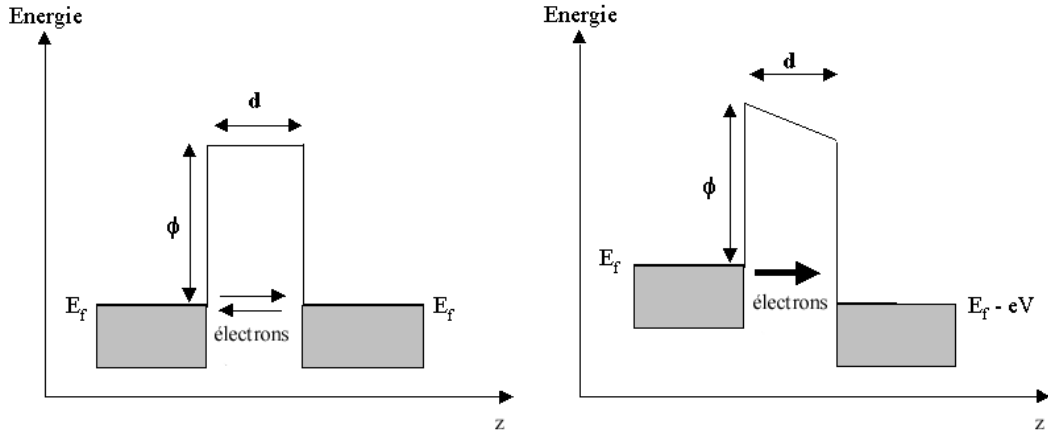


FIG. I.3 – Barrière de potentiel dans le cas de 2 électrodes de même nature et séparées par une distance d . (a) Aucune différence de potentiel n'est appliquée. (b) Une tension de polarisation V est appliquée, les électrons sont alors injectés dans le sens de la flèche

d'une faible tension de polarisation, au voisinage du zéro absolu et en utilisant l'approximation WKB [6], le courant tunnel peut s'écrire pour la barrière trapézoïdale de la figure I.3b [7] :

$$I \propto AV \exp(-B\sqrt{\phi}d) \quad (\text{I.1})$$

où A et B sont des constantes. Cette expression montre que le courant tunnel décroît de façon exponentielle avec la distance entre les deux électrodes et est proportionnel à la tension de polarisation.

Le courant qui s'établit sert de signal de consigne pour maintenir la pointe à une distance constante lors du balayage de la surface, car une modification de $0,1\text{\AA}$ de d conduit à une variation de 20 % de l'intensité du courant I . Une boucle d'asservissement électronique permet en effet de maintenir ce courant constant, et ainsi, dans les cas simples, le déplacement de la pointe sur la surface décrit les variations topographiques de la surface. Pour une tension de polarisation V , une pointe et une surface données, la distance entre la pointe et la surface est alors constante. Lors du déplacement de la pointe sur la surface, les variations verticales de la position de la pointe sont enregistrées en chaque point (x,y) de la surface.

Ce mode de fonctionnement, principalement utilisé par la suite, est appelé **mode à courant constant**. Un autre mode de fonctionnement consiste à déplacer la pointe à une distance z

constante, les variations du courant tunnel sont alors enregistrées en chaque point (x,y) de la surface. Ce mode dit **à distance constante**, n'est pas sans danger pour la pointe et son utilisation est moins fréquente.

Modèle de Tersoff et Hamann

L'expression I.1 permet de comprendre de façon simple le phénomène mis en jeu dans la jonction formée par la pointe et la surface du STM. En revanche, l'interprétation des images à l'échelle atomique n'est pas concevable à l'aide de cette expression et il convient d'utiliser une modélisation plus réaliste du courant tunnel.

Pour calculer le courant tunnel, Tersoff et Hamann [8, 9] utilisent le formalisme de Bardeen [10]. Partant de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps par une méthode perturbative du premier ordre, le courant entre la pointe et l'échantillon (représentées respectivement par μ et ν) s'écrit :

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

où $f(E)$ est la fonction de Fermi, V la tension appliquée, $M_{\mu\nu}$ est l'élément de matrice tunnel entre les états ψ_μ et ψ_ν respectivement de la pointe et de la surface, et E_μ est l'énergie de ψ_μ . Dans la limite des faibles tensions et des faibles températures, l'expression I.2 se simplifie et donne :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (\text{I.3})$$

où E_F est l'énergie de Fermi.

L'hypothèse faite par Tersoff et Hamann a consisté à prendre une fonction d'onde localisée pour la pointe (assimilée à un puits de potentiel sphérique dans lequel interviennent uniquement des orbitales s). Les éléments de la matrice de transition sont alors proportionnel à ψ_ν à la position $\vec{r}_t$ de la pointe. L'équation I.3 se réduit à :

$$I \propto V \cdot \sum_{\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_t)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (\text{I.4})$$

soit :

$$I \propto V \cdot \rho(\vec{r}_t, E_F) \quad (\text{I.5})$$

où $\rho(\vec{r}_t, E_F)$ est la densité d'états électroniques locale de la surface (LDOS) au point $\vec{r}_t$ et au niveau de Fermi E_F

Ainsi, la topographie des images enregistrées à courant constant correspond à des courbes d'isodensité de la densité d'états électroniques locale de la surface. Ce modèle prouve que la géométrie de l'échantillon n'est pas seule responsable des images expérimentales mais que la densité d'états électroniques intervient. Il a également pour inconvénients de négliger le couplage pointe-échantillon, d'imposer des tensions de polarisation faibles et de ne prendre en compte que des orbitales s pour la pointe.

L'expression I.5 montre également que la courbe $\frac{dI}{dV}$ est directement proportionnelle à la LDOS et ceci a ouvert la voie à un autre domaine d'application du STM : la spectroscopie tunnel.

Dans la technique que nous présenterons par la suite, la pointe du STM va jouer un double rôle, celui d'établir le courant tunnel et de permettre ainsi d'imager la surface, mais également celui d'induire une émission locale de photons. Les informations acquise grâce à cette émission, nous renseignent sur les processus tunnel inélastiques présents dans la jonction tunnel, et complètent celles apportées par l'utilisation classique du microscope.

Principes de l'émission photonique par microscopie à effet tunnel

II.1 Emission de lumière dans des jonctions tunnel

La première expérience relatant une émission de lumière dans des jonctions tunnel date de 1976 [11]. Elle a été effectuée par Lambe et McCarthy dans une jonction plane de type métal-Al-Al₂O₃-métal. Le passage des électrons par effet tunnel entre les deux électrodes sous l'effet d'une tension de polarisation V_p , produit une émission de lumière dans le visible. Le spectre de la lumière émise présenté sur la figure II.1, possède une largeur spectrale importante et présente une fréquence de coupure liée à l'énergie injectée dans la jonction eV_p vérifiant ainsi la relation :

$$h\nu \leq |eV_p| \quad (\text{II.1})$$

où ν est la fréquence de la lumière émise.

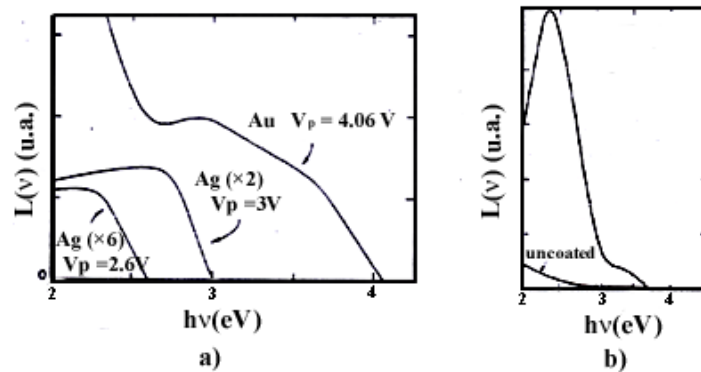


FIG. II.1 – Emission de lumière dans le cas d'une contre électrode en or ou en argent (a), avec et sans rugosité (b). D'après [11, 12].

Lambe et McCarthy expliquent cette émission de lumière par l'excitation de modes plasmons

de surface dans la jonction par des électrons tunnel inélastiques. Ils montrent également que le rendement émissif (rapport entre le nombre de photons émis et le nombre d'électrons injectés) augmente avec la rugosité, en introduisant des particules métalliques dans la jonction [12].

II.2 Emission de lumière en STM

Les expériences d'émission lumineuse par microscopie à effet tunnel sont réalisées pour la première fois en 1988 par Gimzewski et al. [13] sur des surfaces de Silicium(111) reconstruites 7×7 . Ces résultats sont présentés sur la figure II.2. Le microscope fonctionne sous ultravide (UHV : Ultra High Vacuum) en régime d'émission de champ (avec $V_p \geq 9.5$ V). Les photons sont

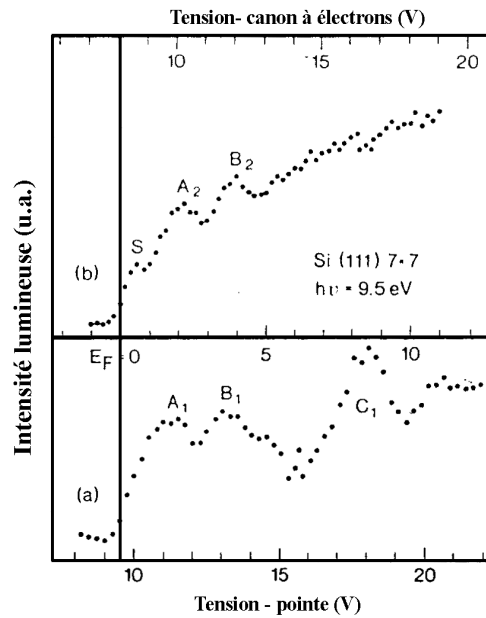


FIG. II.2 – Comparaison entre deux spectres d'émission réalisés sur un substrat de Si(111) 7×7 . (a) obtenu par STM en émission de champ et (b) par photoémission inverse conventionnelle. D'après [13].

détectés par un compteur Geiger (opérant à 9.5 eV) placé à proximité de la jonction tunnel du microscope et le rendement émissif est de l'ordre de 10^{-5} photons par électron. Par comparaison des spectres réalisés en STM, avec ceux obtenus en Photoémission inverse conventionnelle¹, les auteurs obtiennent des informations supplémentaires grâce à cette nouvelle technique. Il est notamment possible de sonder différents états libres de la surface à l'échelle atomique et de visualiser des états induits par le confinement de la jonction tunnel.

¹l' IPS est une technique de spectroscopie permettant de sonder les états inoccupés d'une surface [14, 15]

L'émission de photons en régime tunnel (avec $V_p < 5V$) est observée la même année par Coombs et al. [16], en positionnant la pointe en point fixe au dessus d'une surface d'argent, et en détectant l'émission lumineuse à l'aide d'un photomultiplicateur fonctionnant dans une gamme d'énergie comprise entre 1.8 et 4 eV. Le rendement obtenu est alors de 10^{-3} photons par électrons, et les auteurs constatent que l'émission croît jusqu'à 3 V, puis diminue au delà. Ils retrouvent en régime d'émission de champ les pics correspondant aux états stationnaires présents dans la jonction. L'émission de photons se situe sous la fréquence de coupure liée à V_p par la loi quantique $h\nu = eV_p$ et les spectres obtenus présentent des résonances dans le visible. Deux pics sont présents sur les spectres de la figure II.3, le premier à 1.9 eV et le second plus important à 2.4 eV. Ils apparaissent lors d'une élévation de la tension de polarisation et leur intensité

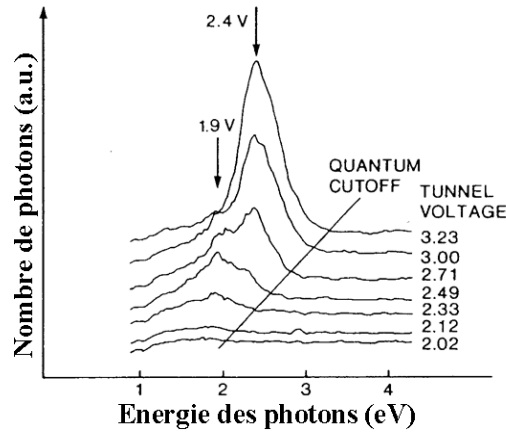


FIG. II.3 – Spectres obtenus par émission de photons induite par STM sous ultraviolette avec une pointe en Iridium sur une surface d'argent. Deux pics sont observés à 1.9 eV et 2.4 eV. D'après [16].

augmente avec cette dernière. Leur découverte ne s'arrête pas là, puisqu'ils observent également une variation de l'intensité lumineuse avec la position de la pointe sur l'échantillon (figure II.4), offrant la possibilité de réaliser des cartographies photons² simultanément à la topographie de la zone étudiée. La complémentarité de ces différents enregistrements permet de corréler des renseignements spectroscopiques et géométriques, et ce, comme nous le verrons par la suite, jusqu'à l'échelle atomique. Les auteurs attribuent cette émission de lumière à la désexcitation de plasmons d'interface localisés entre la pointe et la surface, ces plasmons étant excités par des électrons tunnel inélastiques.

Les études ultérieures sur des surfaces métalliques ont révélé un mécanisme radiatif identique basé sur un plasmon de surface localisé. Aussi, avant de présenter les modèles théoriques utilisés

²Les cartographies photons représentent un enregistrement du nombre de photons en chaque point de la surface

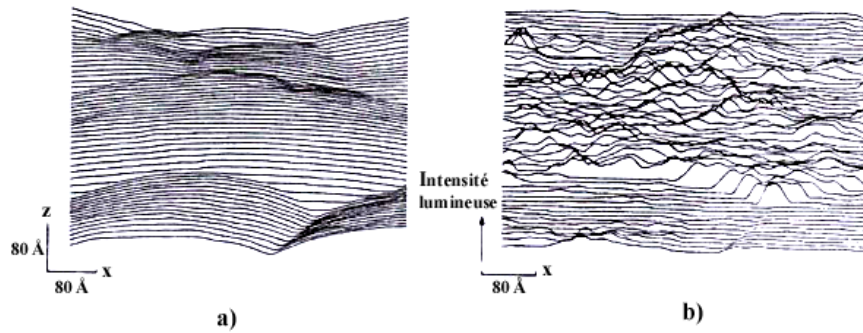


FIG. II.4 – (a) Topographie d'une surface d'argent ($50\text{nm} \times 50\text{nm}$) et (b) cartographie de photons enregistrée simultanément. D'après [16]

pour comprendre le phénomène, il convient de rappeler quelques notions essentielles concernant les plasmons.

II.3 Les plasmons

Notion de plasmon

L'origine du terme "plasmon" provient d'observations réalisées par Rudberg [17] sur la diffusion d'électrons sur une surface. L'expérience a montré qu'une quantité finie d'énergie était perdue par les électrons lors de leur diffusion sur la surface et ceci indépendamment de l'énergie de l'électron incident et de l'angle de diffusion. Ces observations ont été renouvelées en transmission, et expliquées par Bohm et Pines [18], dans un premier temps, puis par Powell et Swann [20] sur l'aluminium. Ces pertes d'énergie sont dues à la création d'oscillations de plasma dans le métal.

Une oscillation de plasma est une oscillation collective d'un gaz d'électrons. L'énergie d'une telle oscillation est quantifiée comme celle d'un oscillateur harmonique. Le quantum d'énergie est appelé plasmon et noté $\hbar\omega$ (ω étant la pulsation plasma). Dans un métal, une oscillation plasma est une oscillation collective du gaz des électrons de conduction [21]. Dans un diélectrique, l'oscillation de plasma est comparable à celle d'un métal, le nuage d'électrons de valence oscille par rapport aux ions positifs.

Il convient alors de distinguer deux types d'oscillations plasma, celles qui ont lieu dans le volume du matériau (métal ou diélectrique) et celles en surface, le quantum d'énergie est alors appelé plasmon de volume ou plasmon de surface [22].

Les plasmons de volume

Dans un métal, les électrons libres sont assimilables à un gaz d'électrons d'une densité voisine de $10^{23} \text{ e}^-/\text{cm}^3$. Une oscillation collective des électrons de conduction peut se propager dans le volume du métal. Le quantum d'énergie de ce plasmon de volume est donné par [19] :

$$\hbar\omega_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{avec :} \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_p : \text{pulsation plasma} \\ n : \text{densité électronique} \\ e : \text{charge de l'électron} \\ m : \text{masse effective de l'électron} \\ \epsilon_0 : \text{permittivité diélectrique du vide } ((36\pi \cdot 10^9)^{-1} F/m) \end{array} \right.$$

Pour un métal, $\hbar\omega_p$ est de l'ordre de 10 eV.

Les fluctuations de densité électronique associées au plasmon de volume d'un gaz d'électrons libres sont de la forme :

$$\delta n(r, t) \sim \delta n_0 \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)] \quad (\text{II.3})$$

$$\text{avec :} \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta n_0 : \text{densité électronique moyenne.} \\ \vec{k} : \text{vecteur d'onde du plasmon.} \\ \omega_k \approx (\omega_p^2 + \frac{3}{5}v_F^2 k^2)^{\frac{1}{2}} : \text{fréquence propre de l'onde} \\ v_F : \text{vitesse de Fermi dans le gaz d'électron.} \end{array} \right.$$

Si le système est homogène (isotrope), l'onde électrique associée à l'onde de plasma est entièrement dans la direction du vecteur de propagation $\vec{k}$. L'introduction d'une surface brise la symétrie du système et $\vec{k}$ peut prendre des valeurs complexes correspondant aux fluctuations de densités induites par la surface. La propagation n'est plus alors uniquement longitudinale, mais a acquis un caractère transverse. La relation de dispersion de la pulsation ω en fonction du vecteur d'onde est représentée sur la figure II.5.

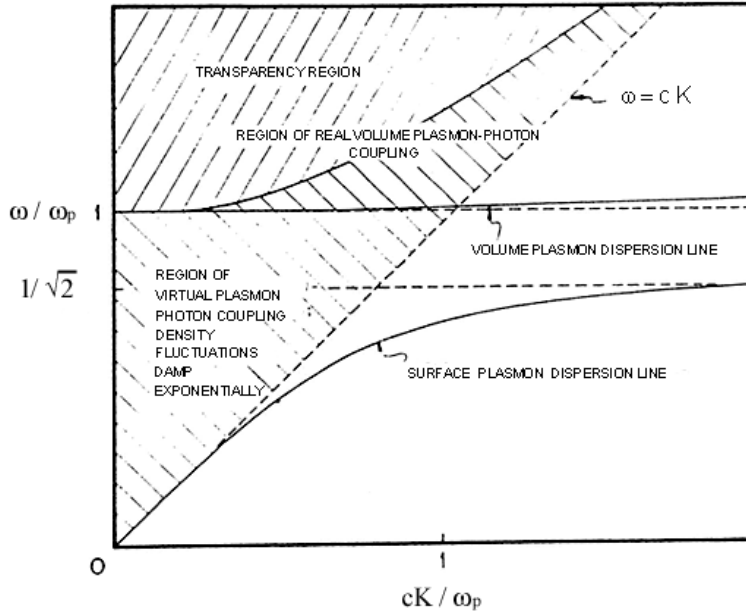


FIG. II.5 – Courbes de dispersion en énergie des modes plasmons de volume et de surface. La droite d'équation $\omega = c.k$ représente la courbe de dispersion de la lumière. D'après [23].

Les plasmons de surface

Seuls les électrons libres de la surface sont concernés dans le terme plasmon de surface. Cette surface sépare deux milieux différents, généralement un métal et un milieu diélectrique. L'oscillation électronique est alors localisée dans une couche d'épaisseur comparable à la longueur de Thomas-Fermi du métal (environ $1\text{\AA}$).

Plasmon de surface dans un plan semi-infini

Soit un gaz d'électron confiné dans une région $z < 0$ et un matériau de permittivité diélectrique égale à l'unité remplissant l'espace $z > 0$. La fluctuation de la densité de charge associée à une onde de charge se propageant le long de l'axe y (perpendiculaire à l'axe z et donc parallèle à la surface du matériau) s'écrit approximativement [24] :

$$\delta n(x, y) \cong \exp\{i[\kappa y - \omega_s(\kappa)t]\} \cdot \exp(-k_s z) \quad (\text{II.4})$$

$$\text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} \kappa : \text{le vecteur d'onde de l'oscillation de surface,} \\ \omega_s(\kappa) : \text{la pulsation propre de l'oscillation de surface,} \\ \frac{1}{k_s} = \sqrt{\frac{\epsilon_F}{6\pi \cdot n_0 \cdot e^2}} \text{ représentant la longueur d'écrantage de Thomas-Fermi } (\sim 1\text{\AA}) \end{array} \right.$$

L'expression II.4 montre que les ondes longitudinales associées au plasmon de surface se propagent dans le plan de surface et s'amortissent exponentiellement dans la direction normale à la surface [25]. Ainsi, les champs électriques associés au plasmon de volume sont confinés dans le matériau, alors que les champs créés par le plasmon de surface s'étendent à l'extérieur des matériaux sur une distance de l'ordre de l'Angström.

A l'aide des équations de Maxwell et de la continuité aux interfaces des différentes composantes des champs, la relation de dispersion suivante est obtenue :

$$\kappa = \frac{\omega_s}{c} \cdot \left(\frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{avec :} \quad \left\{ \begin{array}{l} \kappa = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ (}\lambda \text{ est la longueur d'onde du plasmon),} \\ c : \text{ la vitesse de la lumière,} \\ \epsilon : \text{ la constante diélectrique relative du métal.} \end{array} \right.$$

En prenant le modèle de Drude : $\epsilon(\omega_s) = 1 - (\frac{\omega_p}{\omega_s})^2$, la relation de dispersion devient :

$$\kappa = \frac{\omega_s}{c} \cdot \left(\frac{1 - (\frac{\omega_p}{\omega_s})^2}{2 - (\frac{\omega_p}{\omega_s})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.6})$$

La résonance plasmon se produit quand $\epsilon + 1 = 0$, ainsi $2 - (\frac{\omega_p}{\omega_s})^2 = 0$, ce qui donne une fréquence de résonance telle que $\omega_{so} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$.

La courbe de dispersion du plasmon de surface est également représentée sur la figure II.5. Elle ne coupe jamais la droite de dispersion de la lumière ($\omega = c\kappa$), ainsi, le plasmon ne peut se coupler avec un photon, il est non radiatif.

Dans le cas où $\epsilon_0 \neq 1$, les oscillations apparaissent lorsque $\epsilon + \epsilon_0 = 0$, on doit alors utiliser :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{(1 + \epsilon_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.7})$$

Plasmon de surface sur système sphérique

Dans le cas précédent, un plasmon était localisé à l'interface métal-diélectrique pour une surface plane. Des petites sphères métalliques peuvent être le siège d'oscillations de plasmons de surface [22, 23, 26]. Le gaz d'électrons est confiné dans une cavité dont la taille détermine les fréquences propres d'oscillations des modes ($\ell = 1, 2, 3, \dots$).

Si l'on considère, une sphère de rayon R (extrêmement faible) d'un matériau ayant une permittivité diélectrique $\epsilon(\omega)$, plongée dans un milieu infini de constante diélectrique relative ϵ_0 ,

les fréquences des modes d'oscillation ℓ -polaire sont [27, 28] :

$$\omega_\ell(R \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + \epsilon_0 \left(1 + \frac{1}{\ell}\right)}} \quad (\text{II.8})$$

Les densités de charge multipolaires d'ordre ℓ à la surface de la sphère sont liées à ces modes.

Si la permittivité diélectrique du milieu environnant est égale à l'unité, le mode de plus basse énergie correspondant à $\ell = 1$ tend vers une pulsation propre :

$$\omega_{\ell=1} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (\text{II.9})$$

On retrouve alors la pulsation du mode de plasmon de surface plane ($\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$) lorsque $\ell \rightarrow \infty$.

Plasmon de surface dans une jonction

Dans une jonction plane métal-isolant-métal, deux plasmons de surface peuvent se créer sur chacune des interfaces, générant ainsi deux champs électriques s'étendant légèrement dans la partie isolante. Un couplage peut alors se réaliser entre ces deux plasmons. La résolution des équations de Maxwell appliquées à cette configuration conduit à la relation suivante [25, 29] :

$$\epsilon(\omega) = -\coth(kd) \pm \sqrt{\coth^2(kd) - 1} \quad (\text{II.10})$$

avec k le module du vecteur d'onde et d la distance entre les deux interfaces.

Deux modes sont possibles dans la jonction :

- un mode à basse fréquence pour lequel le champ est perpendiculaire aux interfaces,
- un mode à haute fréquence pour lequel le champ est parallèle aux interfaces.

Ces deux modes sont illustrés sur la figure II.6 ci dessous :

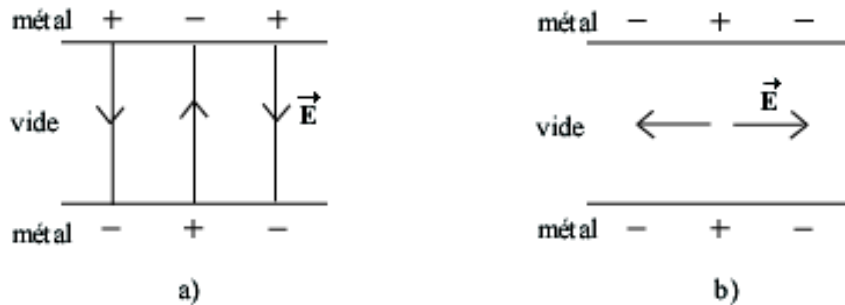


FIG. II.6 – Modes résonants dans une cavité. a) Mode lent, b) Mode rapide. D'après [30].

Lorsque la distance $d \rightarrow \infty$, on retrouve un seul mode de surface défini par $\epsilon(\omega) = -1$, les deux plasmons sont alors découplés

Plasmons d'interface

Dans le cas du microscope à effet tunnel, la proximité de la pointe et de la surface peut permettre un couplage entre les plasmons de surface de la pointe et ceux de la surface.

On utilise alors, le terme de **plasmon d'interface localisé sous la pointe** (TIP : Tip Induced Plasmon). Ce mode plasmon illustré sur la figure II.7 est analogue au mode lent de la figure II.6 décrit par Mills et al. [31] dans les jonctions tunnel planes. Il est excité par les électrons tunnel transitant entre la pointe et la surface.

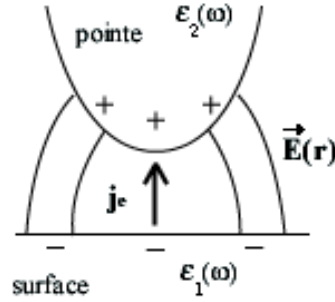


FIG. II.7 – Lignes de champ électrique associées au mode plasmon d'interface entre la pointe et la surface. Le courant j_e excite le plasmon. D'après [32].

Ce plasmon d'interface a été étudié bien avant la découverte de l'émission de photons induite par STM. En 1978, Rendell et al. [33] ont étudié le système constitué d'une sphère de rayon R placée à une distance d d'un plan (voir figure II.8). Cette configuration est comparable à celle utilisée par Tersoff et Haman [8] pour calculer le courant tunnel, la sphère étant assimilable à la pointe du STM. Ce modèle leur a permis de déterminer les fréquences propres des modes localisés à l'interface entre la particule (ou pointe) et la surface métallique. Les modes oscillent donc dans une cavité dont la projection sur le plan de la surface est un cercle de diamètre $L = 2a$ (L représente la longueur de confinement des modes). La définition de ce cercle est donné par les auteurs comme étant le plan de section de la sphère à une distance $2d$ de la surface de l'échantillon. En considérant $d \ll R$, on obtient :

$$a \approx \sqrt{2Rd} \quad (\text{II.11})$$

Le vecteur d'onde du plasmon d'interface vaut $\kappa \sim \frac{1}{a}$ et la pulsation de résonance :

$$\omega = \sqrt{\frac{\omega_{p1}^2 + \omega_{p2}^2}{2}} \cdot \sqrt{(\kappa d)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \quad (\text{II.12})$$

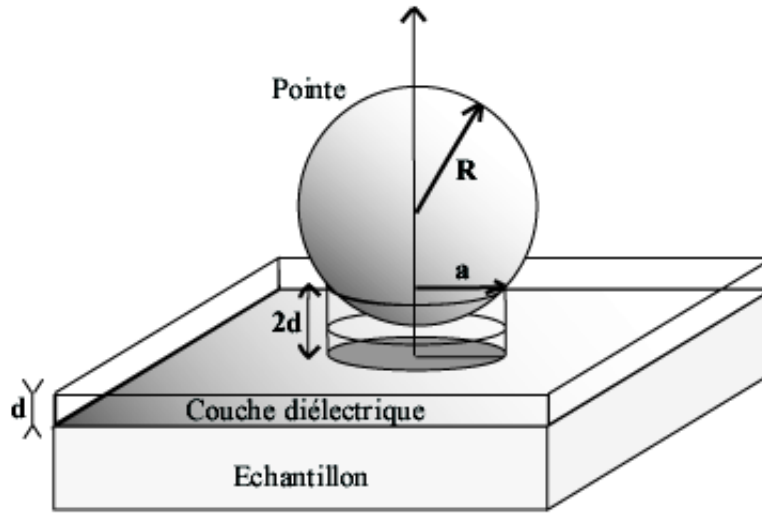


FIG. II.8 – Configuration de la cavité tunnel constitué par une particule sphérique (pointe) de rayon R au dessus d'une surface plane (échantillon), séparée par une couche diélectrique de hauteur d (milieu d'étude). La cavité sous la sphère s'étend sur un cercle de diamètre $L = 2a$.

où ω_{p1} et ω_{p2} sont les pulsations plasmons des matériaux de la jonction.

Ainsi, puisque $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2Rd}}$:

$$\omega \propto \left(\frac{d}{R} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{II.13})$$

Donc, si le rayon de la particule (pointe) diminue, la pulsation du plasmon d'interface augmente. De plus, cette pulsation diminue avec la distance particule-surface (ou pointe-surface).

En microscopie à effet tunnel, le rayon de courbure de la pointe R peut varier de 50 à 10000 Å, la distance entre pointe et échantillon d étant voisine de 10 Å, les modes plasmons localisés peuvent s'étendre sur une zone L telle que :

$$30\text{Å} < L < 450\text{Å}$$

Désexcitation radiative de plasmons de surface

L'excitation des plasmons de surface peut se faire de deux façons différentes, soit par des électrons traversant un film mince métallique [25], soit par des photons (par exemple en microscopie à champ proche optique) .

Ce deuxième cas mérite des précisions car les photons incidents sur une surface idéale ne peuvent exciter de façon directe les plasmons de surface et réciproquement, les plasmons de sur-

face ne peuvent se désexciter en émettant des photons. En effet, comme cela a été montré dans la figure II.5, la courbe de dispersion des plasmons de surface ne coupe jamais la courbe de dispersion d'une onde électromagnétique se propageant parallèlement à une surface métallique. La transition plasmon-photon ne peut conserver en même temps l'énergie et le moment $\vec{k}$ parallèle à la surface. La rugosité de la surface [25] peut cependant permettre l'excitation ou la désexcitation optique du plasmon. Les perturbations apportées par celle-ci peuvent ainsi permettre la conservation de la quantité de mouvement, et provoquer une désexcitation radiative.

L'émission de lumière dans les jonctions tunnel étudiées par Lambe et McCarthy (figure II.1) [11] a été expliquée par ce mécanisme. **Les électrons tunnel excitent les plasmons de surface confinés sous les particules** placées dans la jonction [33]. Le plasmon peut se désexciter en émettant un photon car l'invariance translationnelle suivant la surface est brisée du fait de la présence de la particule.

L'émission de photons induite par microscopie à effet tunnel peut être liée à ce processus. Dans ce cas, les plasmons créés par la présence de la pointe à proximité de la surface métallique, sont excités par les électrons tunnel entre la pointe et la surface métallique. **La désexcitation radiative des plasmons de surface localisés sous la pointe** est ainsi à l'origine des photons émis dans la jonction du STM.

II.4 Modèles théoriques et émission de photons

Plusieurs modèles ont été mis en place afin d'interpréter le phénomène d'émission lumineuse stimulée par microscopie à effet tunnel. La description de ces différents modèles va être réalisée dans ce paragraphe.

Modèle de Persson et Baratoff

L'intérêt de ce modèle [63] est de recenser les différents processus possibles dans le mécanisme d'émission lumineuse et d'estimer leurs probabilités respectives. La représentation géométrique de la jonction est la suivante : la pointe est assimilée à une orbitale atomique de type s à l'apex (elle joue le rôle d'injecteur d'électrons), et la rugosité de la surface à une particule sphérique de rayon R . Le plasmon de surface de cette dernière est assimilé à un dipôle oscillant (de fréquence de résonance donnée par l'équation II.9), qui est excité par les électrons émis par la pointe. Les plasmons se désexcitent ensuite radiativement. La probabilité pour ce mode dipolaire d'émettre

un photon est donnée par la relation :

$$P_{rad} = \frac{p_{rad}}{p_{e-h} + p_{rad}} \quad (\text{II.14})$$

avec : p_{rad} la probabilité que le plasmon se désexcite de façon radiative,
 p_{e-h} la probabilité que le plasmon se désexcite de façon non radiative par
 formation de paires électron-trou.

L'excitation du plasmon peut se faire lors de transitions élastiques ou inélastiques, chaque mécanisme étant caractérisé par une probabilité d'excitation P_{elas} ou P_{inel} . Ainsi, la probabilité d'émettre un photon dans la jonction du STM est fonction de P_{rad} mais surtout de l'une des deux probabilités citées précédemment.

Et la probabilité totale s'écrit :

$$P_{Totale} = P_{elas} \cdot P_{rad} + P_{inel} \cdot P_{rad} \quad (\text{II.15})$$

Dans les deux cas, cette probabilité varie avec le rayon de la particule. Les auteurs ont ainsi montré que pour un rayon égal à 200 Å et une résonance plasmon d'énergie 2.5 eV, la probabilité liée au processus par électron inélastique ($P_{tot\ inel} = P_{inel} \times P_{rad} = 10^{-2} \times 10^{-1} = 10^{-3}$) est 100 fois plus grande que celle liée au processus par électron chaud ($P_{tot\ elas} = P_{elas} \times P_{rad} = 10^{-4} \times 10^{-1} = 10^{-5}$).

Le modèle montre ainsi que **la désexcitation radiative d'un plasmon excité par un électron inélastique** est le mécanisme le plus favorable. Ce modèle, bien que simpliste puisqu'il ne tient pas compte des matériaux et de la configuration de la jonction, pose les bases théoriques du mécanisme d'émission de photons stimulée par STM. Il ne donne cependant pas accès à la répartition des photons émis en fonction de leur énergie.

Modèle de Johansson

Partant des expériences de Gimzewski et al. [35] et du modèle de Persson et Baratoff [63], Johansson et al. [29, 30, 36] ont élaboré en 1990-1991 un modèle qui rend compte de l'émission de lumière produite par les seuls électrons tunnel inélastiques. L'hypothèse de départ est liée aux précédents travaux de Rendell et Scalapino [33, 37], dans lequel le plasmon est localisé dans la cavité existant entre la pointe et la surface. La pointe joue ici un rôle fondamental, puisqu'elle brise l'invariance translationnelle le long de la surface et favorise ainsi la désexcitation radiative du plasmon.

La puissance totale rayonnée par unité d'angle solide et par unité d'énergie est déduite du calcul du champ électromagnétique lié au couplage entre plasmon et électrons tunnel. Un spectre théorique peut ainsi être obtenu en traçant cette puissance en fonction de l'énergie des photons.

Champ électromagnétique local

La puissance totale rayonnée par unité d'angle solide et par unité d'énergie est donnée par l'équation :

$$\frac{d^2 P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{c}{2\pi} \sum_{i,f} r^2 |E(r, \omega)|^2 \quad (\text{II.16})$$

Le champ électromagnétique $\vec{E}(r, \omega)$ représenté sur la figure II.9, correspond au champ rayonné en un point r au voisinage de la jonction et correspondant aux fluctuations de la densité de courant $j(r', \omega)$ en un point r' sous la pointe.

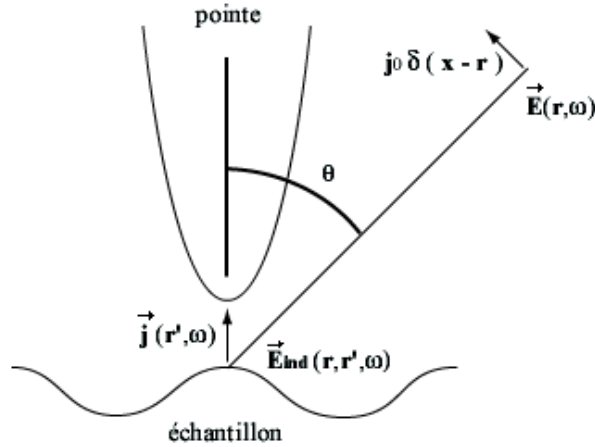


FIG. II.9 – Illustration de la jonction tunnel et du théorème de réciprocité. D'après [30].

Ce champ est calculé grâce au théorème de réciprocité de l'électrodynamique indiquant que la mesure d'un champ électromagnétique reste inchangée lorsque le point source et le point de mesure sont permutés. La détermination de ce champ se fait à partir du champ $\vec{E}_{ind}(r, r', \omega)$ induit sous la pointe par une densité de courant ponctuelle $j_0 \cdot \delta(r)$ au voisinage de la pointe :

$$E(r, \omega) = \frac{1}{j_0} \int d^3 r' E_{ind}(r, r', \omega) j(r', \omega) \quad (\text{II.17})$$

La puissance rayonnée dépend de la densité de courant j et du champ électromagnétique induit sous la pointe $\vec{E}_{ind}$. Ces deux termes sont explicités ci dessous :

- La densité de courant $j(r', \omega)$ due à la transition d'un électron de l'état initial $|i\rangle$ de la

pointe vers un état final $|f\rangle$ dans la surface s'écrit :

$$j(r', \omega) = -i \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) \left(\frac{\partial \psi_f^*}{\partial z'} \psi_i - \psi_f^* \frac{\partial \psi_i}{\partial z'} \right) \quad (\text{II.18})$$

- Le champ induit $\vec{E}_{ind}(r, r', \omega)$ est le produit de deux facteurs exprimés comme tel :

$$E_{ind}(r, r', \omega) = i \frac{\omega j_0}{c^2} \frac{\exp(ikr)}{r} \times G(r, r', \omega) \quad (\text{II.19})$$

Le premier terme correspond à l'amplitude de l'onde sphérique générée par la densité de courant et le deuxième terme, appelé "facteur d'exaltation" ou "facteur d'amplification", est la fonction réponse électromagnétique de la jonction.

Facteur d'exaltation $G(r, r', \omega)$

Le facteur G qui représente l'amplification du champ électromagnétique local sous la pointe est responsable du phénomène d'accroissement de l'intensité émise. Il correspond à un champ électrique induit sous la pointe par une onde plane incidente d'amplitude unité. Le calcul de ce terme dépend de la configuration géométrique de la jonction pointe-surface : le cas d'une pointe sphérique et d'un échantillon plan est considéré par Johansson [32].

La valeur de $G(r, r', \omega)$ est donnée par la résolution numérique d'équations décrivant le couplage des modes plasmons à la surface de la pointe avec ceux présents sur l'échantillon [33, 37]. Les résultats montrent que le facteur d'amplification dépend du rapport $\frac{d}{2R}$ (où d est la distance pointe-surface et R le rayon de la sphère), et que $G(\omega)$ passe par un maximum. Le champ situé sous la pointe peut ainsi être amplifié d'un facteur 100. Ce facteur dépend à la fois de la géométrie de la jonction, mais aussi des constantes diélectriques des matériaux utilisés.

Puissance rayonnée

La puissance ainsi obtenue à l'aide de la relation II.16 est représentée dans une direction θ donnée ($\theta = 45^\circ$), par unité d'angle solide et d'énergie, en fonction de l'énergie des photons émis. Des spectres théoriques ont été obtenus pour une jonction tunnel constituée d'une pointe en Iridium et d'une surface en Argent, par des calculs utilisant les méthodes retardée et non retardée [32], et en fonction des dimensions du système (rayon de la sphère et distance sphère-plan) par rapport à la longueur d'onde du mode plasmon. La figure II.10 permet d'une part de comparer les deux méthodes utilisées pour calculer le champ local, et d'autre part de voir l'évolution des spectres en fonction de la géométrie de la pointe dans le cas non retardé.

La comparaison des spectres théoriques avec les spectres obtenus expérimentalement par Coombs et al (voir figure II.3) [16] montre que pour le pic principal, la méthode retardée est la

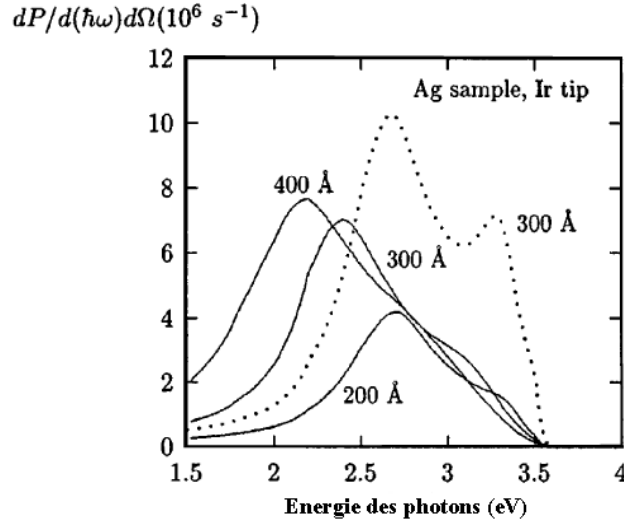


FIG. II.10 – Puissance totale rayonnée par unité d'angle solide et unité d'énergie en fonction de l'énergie des photons émis. La pointe est en Iridium et la surface en Argent ($V_p = 4V$ et $I_t = 10nA$). Courbe en pointillé calculée par la méthode non retardée ($R = 300 \text{ Å}$). Courbes en traits pleins calculées par la méthode retardée ($R = 200 \text{ à } 400 \text{ Å}$). D'après [32]

plus adaptée pour le calcul du champ. De plus, lorsque le rayon de la pointe varie de 200 à 400 Å, un décalage du pic de 0.5 eV est observé.

En conclusion, ce modèle montre que la présence de la pointe à proximité de la surface induit une amplification du champ localisé dans la cavité. Il prédit de façon correcte la valeur des énergies de résonance des spectres, et a permis d'évaluer le rendement émissif de la jonction tunnel ($\approx 10^{-4}$ photons par électrons). L'importance de la géométrie de la pointe est également mise en valeur par le décalage des pics d'émission avec le rayon de courbure de la pointe.

Modèle d'Aizpurua

Dans la forme géométrique utilisée par Johansson et al. [32], seul le paramètre R lié au rayon de courbure de la sphère symbolisant la pointe, peut varier. Dans le modèle mis en place par Aizpurua et al. [38], la pointe est un hyperboloïde de révolution, dont le rayon de courbure est caractérisé par le rapport $\frac{b}{d}$ où d est la distance pointe-surface représentée sur la figure II.11. Un autre paramètre est pris en compte pour décrire la forme de la pointe, il s'agit de l'angle d'ouverture ϕ . La densité de courant tunnel utilisée par les auteurs provient du modèle de Tersoff et Hamann étendu aux hautes tensions [39] prenant en compte la géométrie de la pointe.

Aizpurua et al. ont ensuite calculé l'évolution des différents modes oscillant dans la cavité en fonction du rayon de courbure et de l'angle d'ouverture de la pointe. Les résultats sont représentées sur la figure II.12.

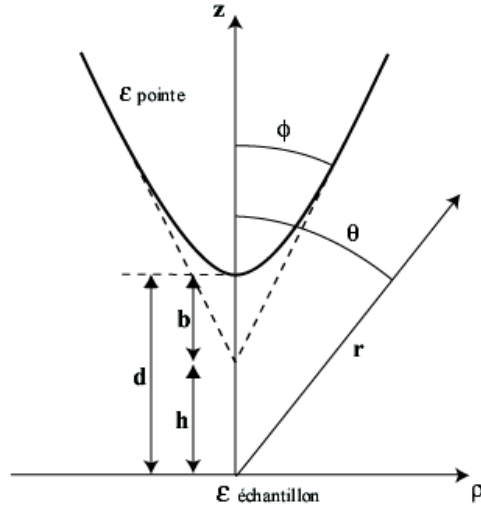


FIG. II.11 – Géométrie de la jonction tunnel adoptée dans le modèle d'Aizpurua. La pointe, modélisée par un hyperboloïde de révolution, est modélisée par un angle d'ouverture ϕ et un rayon de courbure définis par le rapport $\frac{b}{d}$. D'après [38].

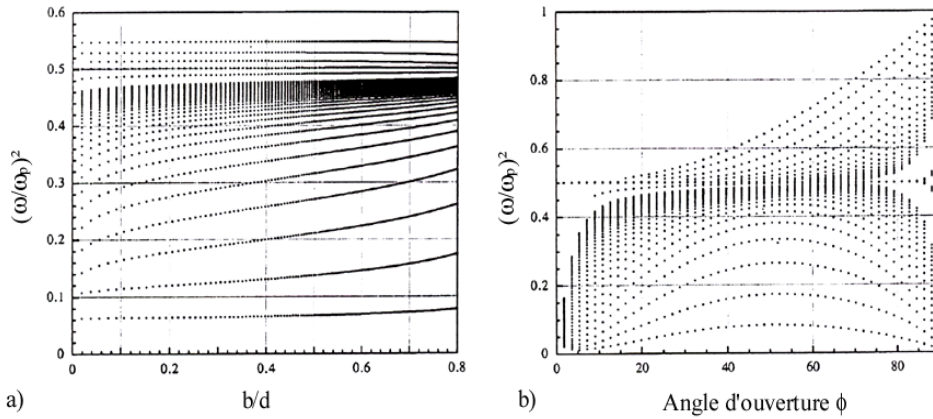


FIG. II.12 – a) Modes plasmons dans la cavité pointe-surface en fonction du rapport $\frac{b}{d}$, et b) Modes plasmons dans la cavité pointe-surface en fonction de l'angle d'ouverture ϕ pour $\frac{b}{d} = \frac{2}{3}$. Les énergies des modes dépendent fortement de l'angle d'ouverture, mais peu du rayon de courbure de l'apex. D'après [38].

Celle-ci montre dans un premier temps, que les énergies des modes plasmons ne dépendent pratiquement pas du rapport $\frac{b}{d}$, puisque chaque mode est représenté par une ligne pratiquement horizontale sur la figure II.12a. D'autre part, la figure II.12b, montre que l'angle d'ouverture joue un rôle fondamental sur l'énergie des modes.

Une étude comparative de spectres théoriques en fonction des deux paramètres $\frac{b}{d}$ et ϕ est mis en évidence sur la figure II.13.

La première (a), réalisée dans le cas d'une jonction Ag-Ag avec d et ϕ fixé, montre le rôle

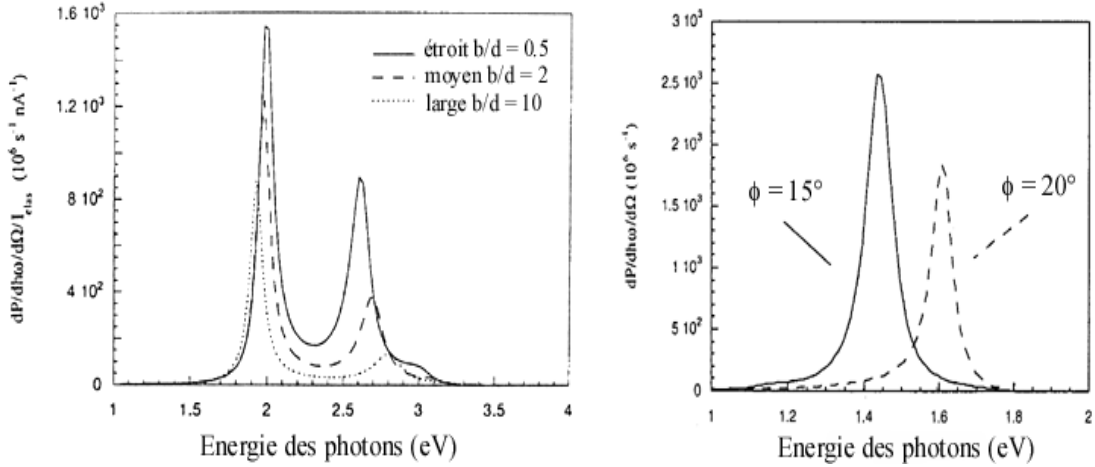


FIG. II.13 – Evolution des spectres calculés avec les deux paramètres : a) le rayon de courbure (pour une jonction Ag-Ag) et b) l'angle d'ouverture (pour une jonction Au-Au). L'intensité lumineuse est liée au rayon de courbure alors que la position des pics en énergie, varie fortement en fonction de ϕ . D'après [38].

du rayon de courbure sur l'intensité des spectres. Les résultats montrent une augmentation de l'intensité lumineuse avec b , alors que la position des pics en énergie ne varie pas. Les calculs ont également été réalisés (b) en faisant varier ϕ dans le cas d'une jonction Au-Au où b est fixé et $d = 4.3$ ou $4.75 \text{ \AA}$. Ils montrent que la position des pics dépend de l'angle d'ouverture et qu'une augmentation de cet angle de 5° entraîne un décalage du pic de 0.2 eV vers les hautes énergies. Ce modèle traduit ainsi l'influence de l'angle d'ouverture de la pointe sur l'allure des différents spectres et en particulier sur la position des pics en énergie, alors que le rayon de courbure est responsable des variations d'intensité lumineuse.

Modèle d'Uehara

Partant d'une géométrie différente pour la jonction tunnel, Uehara et al. [40, 41] ont étudié le rôle de la forme de la pointe sur le rendement émissif de la jonction. Ceci, afin d'interpréter le désaccord entre les expériences d'Iwami [42], montrant une baisse du rendement lorsque le rayon de courbure croît, et la théorie diélectrique qui affirme l'inverse [36].

La géométrie adoptée est celle représentée sur la figure II.14 a, la forme de la pointe est caractérisée par l'angle θ et la largeur L du sommet de la pointe. La pointe est ainsi un parallélépipède si $\theta = 0$ et une pyramide avec sommet plat pour $\theta \neq 0$. L'échantillon est supposé plan comme dans les modèles précédents. Le calcul est ensuite basé sur l'utilisation de la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [43]. Cette méthode est utilisée afin de résoudre

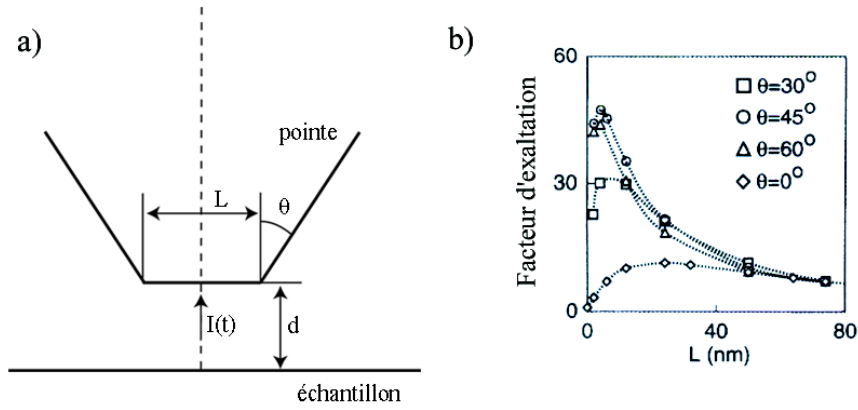


FIG. II.14 – (a) géométrie de la jonction pointe-surface utilisée avec la méthode FDTD et (b) dépendance du facteur d'exaltation avec la largeur L du sommet de la pointe pour différents θ . d'après [40].

les équations de Maxwell sans tenir compte des simplifications de la théorie diélectrique concernant la localisation du dipole excité par le courant tunnel dans une zone de taille nanométrique autour de la source d'excitation.

Les calculs du facteur d'exaltation en fonction de la largeur L réalisés pour différents θ , montrent (figure II.14b), que l'intensité rayonnée décroît avec le rayon de courbure au delà d'un rayon critique. L'intensité maximale a été obtenue pour une largeur de pointe $L = 4$ nm et un angle $\theta = 45^\circ$. Le modèle est en accord avec les résultats expérimentaux d'Iwami obtenus pour un rayon de courbure de pointe supérieur au rayon critique. La vérification du modèle pour des L petits repose sur la difficulté de mesurer expérimentalement le rayon de courbure.

Modèle de Downes

Dans les modèles cités jusqu'à présent, l'échantillon était supposé plan et seule l'influence de la pointe sur la spectroscopie des photons émis était étudiée. Downes et al. [44] ont élaboré un modèle permettant de calculer les spectres dans le cas où la surface n'est plus considérée comme plane, mais granuleuse. La pointe et la surface sont représentée géométriquement par deux sphères en vis à vis respectivement de rayon R_1 et R_2 et de propriétés optiques ϵ_1 et ϵ_2 (voir figure II.15a). La distance entre les deux sphères d est prise égale à $5\text{\AA}$.

Leur calcul consiste à résoudre les équations de Laplace afin d'obtenir le potentiel de plasmon localisé, puis le taux de radiation de ce plasmon à ce potentiel. Il est alors possible de déterminer le taux d'émission de photons. Les spectres peuvent être calculés pour n'importe quelle combinaison

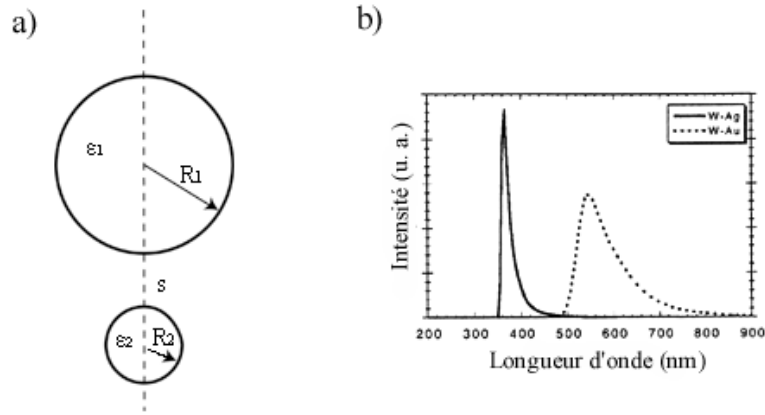


FIG. II.15 – a) Géométrie de la jonction tunnel utilisée par Downes et al. et b) spectres d'émission calculés avec une pointe en tungstène (rayon $73\text{\AA}$ et des particules d'or et d'argent de rayon $10\text{\AA}$, avec $V_p = -4V$) (Ici, $V_p < 0$ signifie que les électrons sont injectés de la pointe vers la surface). D'après [44].

métallique de pointe et de surface pourvu que les fonctions diélectriques, les énergies de Fermi et les fonctions de sortie soit connues. Deux exemples de spectres sont donnés sur la figure II.15b, ils ont été calculés pour une pointe en tungstène de rayon $73\text{\AA}$ et des particules d'or et d'argent de rayon $10\text{\AA}$. L'efficacité quantique calculée dans les deux cas est de 2.6×10^{-4} (pour W-Ag) et de 3×10^{-4} (pour W-Au) photons par électrons tunnel.

La comparaison des données expérimentales avec le modèle a permis aux auteurs de confirmer la validité de leurs travaux sur des particules sphériques d'argent et d'or de rayon 1 nm déposé sur une surface de Si(111).

II.5 Observations expérimentales de l'émission de photons sur surfaces métalliques

Après la présentation du phénomène à l'origine de l'émission lumineuse, et des modèles permettant de l'expliquer, nous allons présenter quelques résultats marquants obtenus sur des surfaces métalliques. Nous avons choisis les résultats réalisés sur ce type de surface afin d'introduire notre étude future qui portera sur des surfaces d'or sous forme de films minces ou nanostructurés.

Résolution atomique

L'observation de la résolution atomique par émission de photons induite par STM a été réalisée pour la première fois par Berndt et al. [45]. Les variations d'intensité lumineuse à cette échelle ont été obtenues sur une surface d'Au(110) reconstruite 1×2 , sous ultravide et pour des températures de 5 à 50 K. La topographie de la figure II.16 présente les rangées d'atomes d'or séparées par une distance de $8,16 \text{ \AA}$, les variations d'intensité lumineuse sont représentées au dessous. L'expérience montre que le contraste de l'émission de photons est inversé par rapport à la topographie, le sommet des atomes est moins émissif que l'espace entre atomes.

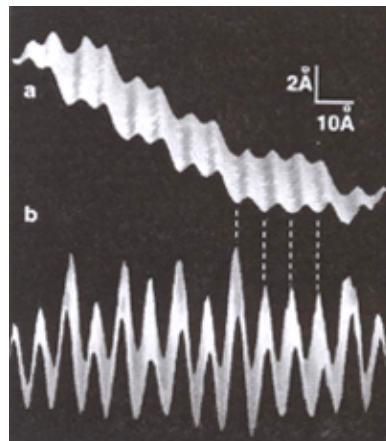


FIG. II.16 – a) Résolution atomique obtenue par STM sur une surface (1×2) d'or (110) et b) émission de photons correspondante. D'après [45].

L'interprétation du phénomène est basée sur la variation locale de l'interaction électromagnétique entre la pointe et le substrat. En effet, le mode plasmon s'étend sur quelques nanomètres et le facteur d'exaltation traduisant l'intensité du mode de plasmon, ne fait pas intervenir seulement les atomes sous la pointe, mais aussi ceux des rangées les plus proches. Le facteur d'exaltation étant sensible à la distance pointe-échantillon, entre deux rangées, la pointe est proche du substrat et le confinement du mode de plasmon d'interface est fort. Au dessus d'une rangée, la pointe a reculé et le confinement du mode est plus faible.

Ainsi, une variation locale de distance affecte le couplage électromagnétique entre les deux électrodes provoquant les variations de l'intensité lumineuse observées.

Spectroscopie à l'échelle atomique

Le même type de surface d'Au(110) reconstruite 2×1 , a été observé en 1999 et 2002, par Uehara et al. [46, 47]. Les expériences ont été réalisées sous ultravide, à une température de 80 K.

Les auteurs ont étudié la répartition en énergie des photons émis en fonction de la position de la pointe sur la surface et ont démontré que cette répartition variait à l'échelle atomique.

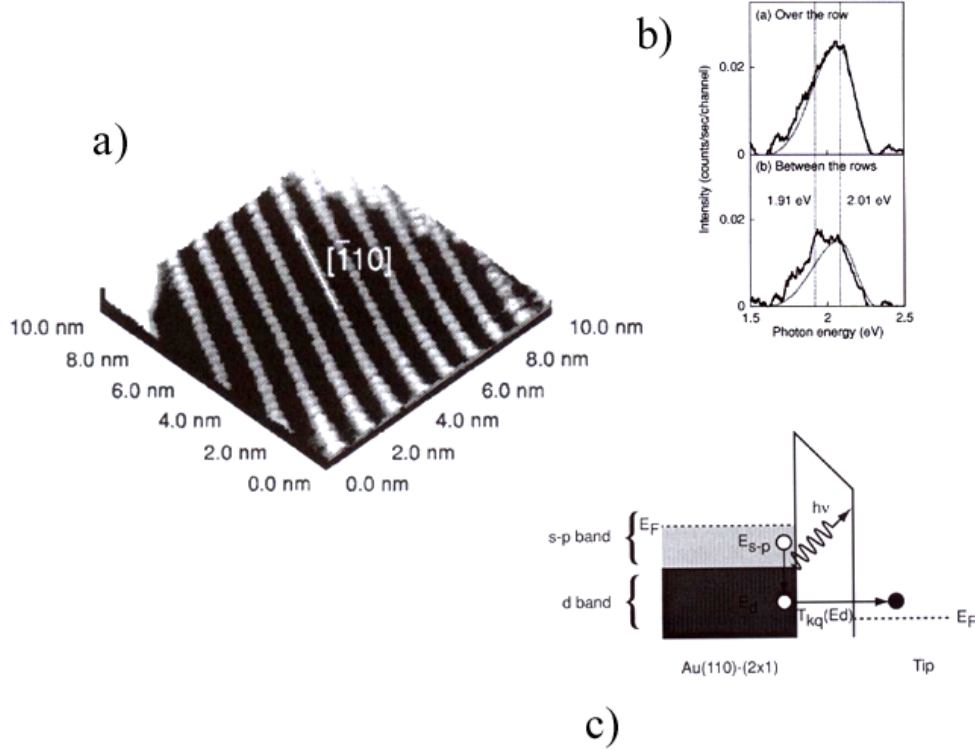


FIG. II.17 – a) Résolution atomique par STM sur une surface d'Au(110)-(2×1); b) Spectre enregistré sur et entre les rangées d'atomes de la surface pour une tension de +2.3 V; c) Illustration du mécanisme d'émission par les électrons de la bande d. D'après [46, 47].

Les spectres présentés sur la figure II.17b ont été obtenus avec la pointe positionnée sur et entre les rangées d'atomes de la surface imagée sur la figure II.17a. Ces spectres acquis à une tension de polarisation de 2.3 V présentent des différences selon la position de la pointe. Un seul pic à 2.09 eV est présent lorsque la pointe est positionnée sur un rang d'atomes, alors qu'un deuxième pic à 1.91 eV apparaît lorsque celle-ci se trouve entre deux rangées. Dans le premier cas, le pic est attribué à un mode de plasmon de surface localisés entre la pointe et la surface. Le deuxième pic à 1.91 eV semble provenir d'un autre mécanisme car l'extension latérale des modes plasmons localisés est supérieure à la distance séparant le haut d'une rangée d'atomes et d'une dépression ($\approx 4\text{\AA}$).

Récemment, Uehara et al. [47] ont montré que la lumière émise à cette énergie pouvait être provoquée par recombinaison de trous de la bande d avec des électrons s-p de l'or; la description du mécanisme est donnée sur la figure II.17c. Lorsque la tension est positive (électrons injectés

dans l'échantillon), les trous de la bande d sont créés par ionisation par impact. Lorsque la tension est négative, les trous de la bande d sont créés par des électrons d passant par effet tunnel de l'échantillon vers la pointe.

Les auteurs ont également montré que le mécanisme de recombinaison des trous de la bande d avec des électrons s-p était deux fois plus important que celui basé sur la désexcitation de modes plasmons localisés.

Analyse chimique de surfaces métalliques

Les différents spectres d'émission obtenus pour des surfaces planes d'argent, d'or et de cuivre observés par Berndt et al. [49] suggèrent que les propriétés émissives de ces différents matériaux peuvent être utilisées pour effectuer une analyse chimique locale de l'échantillon.

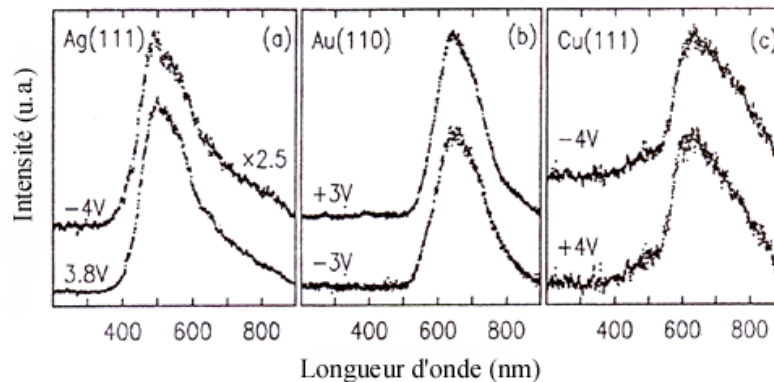


FIG. II.18 – Spectres acquis avec des pointes en tungstène sur des surface d'Ag(111), Au(110) et Cu(111). D'après [49].

Théoriquement, l'analyse chimique de différentes particules est possible car le spectre d'émission dépend de la fonction diélectrique de chaque métal présent sur l'échantillon, mais aussi du métal constituant la pointe. Il faut de plus considérer les effets géométriques de la pointe sur la forme des spectres, effets qui peuvent être minimisés par l'utilisation d'une pointe possédant un rayon de courbure faible (proche de 10 nm).

La possibilité de distinguer différentes particules métalliques par émission de photons induite par STM a été mise en évidence par Downes et al. en 1998 [44] puis en 2002 [48]. Ces expériences ont consisté à enregistrer les spectres d'émission en chaque pixel de la surface et à les convertir en une cartographie couleur de la surface.

L'échantillon, dont la topographie tunnel est présentée sur la figure II.19a, est formé de clusters sphériques d'argent et de cuivre (de diamètre compris entre 5 à 20 nm) évaporés sur

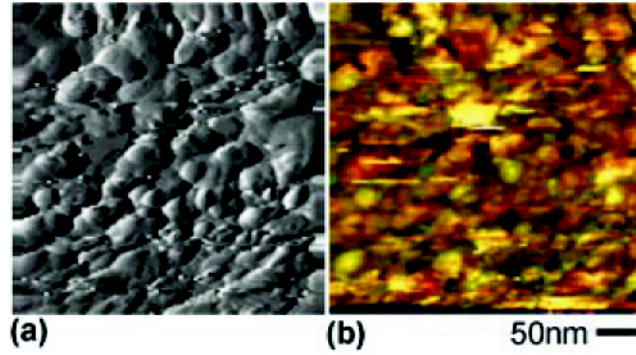


FIG. II.19 – a) Topographie tunnel de clusters d'argent et de cuivre ($V_p = -10V$ et $I_t = 100nA$) et b) Cartographie couleur correspondante convertie à partir des spectres enregistrés en chaque pixel de l'image ($V_p < 0$ signifie que les électrons sont injectés de la pointe vers la surface). D'après [48].

un substrat de silicium. La pointe utilisée est en argent et possède un rayon de courbure estimé à 25 nm. Un exemple de cartographie couleur est donnée sur la figure II.19b. Les variations de couleurs indiquent la présence des deux métaux. Ces couleurs sont liées aux décalages entre les spectres de l'argent (dont le maximum est centré vers 500 nm) et du cuivre (autour de 600 nm). Les clusters d'argent apparaissent vert à jaune, alors que les clusters de cuivre sont plutôt rouge à marron.

Cette technique offre ainsi la possibilité d'identifier chimiquement des métaux présents sur une surface alors qu'aucune différence ne peut être mise en évidence sur la topographie.

II.6 Emission de photons sur semiconducteur

Une émission de photons peut également être détectée sur un substrat semi-conducteur. Le processus n'est plus provoqué par une désexcitation radiative de plasmons de surface. L'émission est due ici à une recombinaison radiative des porteurs minoritaires qui sont générés par injection directe ou ionisation par impact.

L'exemple que nous avons choisi pour illustrer les caractéristiques de l'émission sur semi-conducteur est l'expérience réalisée par Berndt et al. [50] en 1992 concernant l'étude de la luminescence sur un semiconducteur de type II -VI : CdS (11 $\bar{2}$ 0). Les photons recueillis s'étendent sur une gamme allant de 340 à 890 nm (voir figure II.20), les spectres présentant deux pics caractéristiques nommés G et C.

Le premier pic G à 2.5 eV s'explique par des recombinaisons radiatives bande à bande c'est à

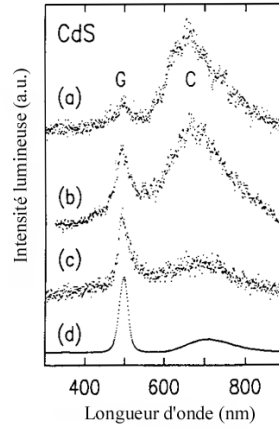


FIG. II.20 – Spectres de la lumière émise en différents points d’une surface de CdS dopée n pour des tensions de polarisation de -7 V pour a) b) et d) et de +10V pour c), le courant tunnel est de 10 nA. Deux pics sont présents C à 1.8eV et G à 2.5eV. D’après [50].

dire entre électrons de la bande de conduction et trous de la bande de valence. Le deuxième pic C à une énergie plus faible concerne des recombinaisons radiatives mettant en jeu des niveaux de défauts. Le rendement émissif observé (rapport entre le nombre de photons émis et le nombre d’électrons injectés) observé est plus faible que pour des métaux ($\approx 10^{-6}$ photons par électron).

Pour stimuler une émission lumineuse dans le semiconducteur fortement dopé n, il faut injecter des trous dans la bande de valence. Deux mécanismes (représentés sur la figure II.21) peuvent alors être identifiés selon que la tension de polarisation appliquée entre la pointe et la surface change.

- Si la pointe est polarisée positivement (II.21a) par rapport à l’échantillon, les électrons quittent les états pleins du semiconducteur et remplissent les états vides de la pointe. Des recombinaisons radiatives ont lieu entre électrons de la bande de conduction et trous de la bande de valence. Les photons émis ont pour énergie E_g (largeur énergétique de la bande interdite du semiconducteur).

- Si la pointe est polarisée négativement (II.21b) par rapport à l’échantillon, les électrons de la pointe remplissent les états vides du semiconducteur. Le processus est alors plus compliqué que dans le cas précédent et peut être résumé ainsi. Dans un premier temps, un électron fortement énergétique (électron chaud) est injecté dans la bande de conduction du semiconducteur. Il cède par la suite de l’énergie à un électron de la bande de valence qui transite dans la bande de conduction. L’électron chaud ayant perdu une partie de son énergie se retrouve au bas de la bande de conduction et un trou est créé dans la bande de valence. Finalement, une recombinaison radiative bande à bande peut avoir lieu.

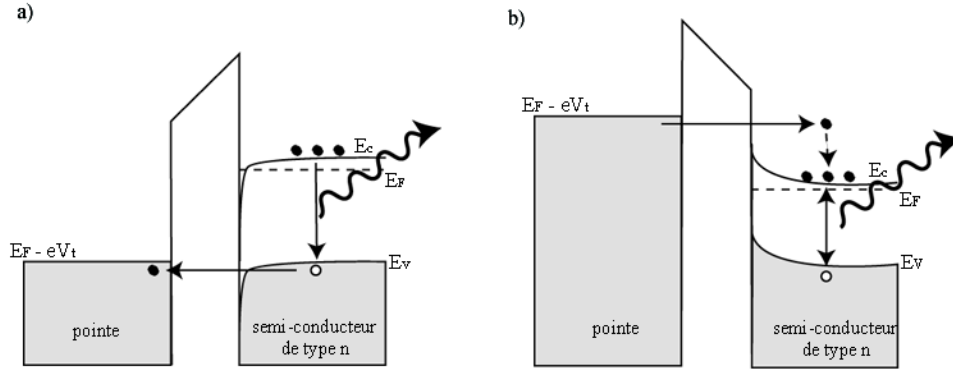


FIG. II.21 – Représentation des diagrammes énergétiques de la jonction tunnel dans le cas d'une tension de polarisation positive a) ou négative b), le semi-conducteur étant dopé n. D'après [50].

II.7 Emission de photons sur molécules

Le processus d'émission de photons sur des molécules a été observé en 1993 par Berndt et al. [51], sur des molécules de fullerène C_{60} organisées en réseau hexagonal et déposées sur Au(110). Plus récemment, d'autres systèmes ont été étudiés, tels que des films constitués d'un mélange de molécules amphiphiles [52]. Dans les deux cas, des contrastes optiques sur les cartographies photons laissent penser que les photons captés résultent en partie de la désexcitation de plasmons d'interface, mais que les molécules contribuent également au phénomène d'émission.

Ceci est confirmé par des études portant sur la répartition spectrale des photons émis, par exemple sur des agrégats de molécules de cyanine sur Ag [53]. Les spectres d'émission de photons ne montrent pas un signal liée à la molécule étudiée. La modification des caractéristiques d'émission est alors attribuée à des variations de distance pointe-substrat métallique lorsque la pointe est située sur la molécule [54].

La détection de la fluorescence d'une seule molécule par la technique présentée dans ce manuscrit a été mise en évidence par Qiu et al. [55]. Selon les auteurs, la fluorescence de molécules est difficilement observables sur des surfaces métalliques à cause des interactions entre la molécule et la surface métallique. Dans leur expérience, l'utilisation d'un film d'oxyde (Al_2O_3) réduit l'interaction entre la molécule de porphyrine et la surface de NiAl(110) permettant ainsi l'excitation de la fluorescence de la molécule découplée du substrat.

La figure II.22a montre une topographie, de la surface de NiAl(110) oxydée contenant des molécules de ZnEtiol adsorbées. Les molécules sont observables sur le substrat de NiAl (zone basse) ou sur le film d'oxyde (zone haute). La structure moléculaire du ZnEtiol a été représentée

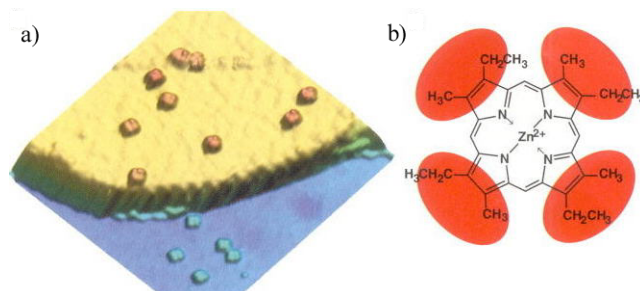


FIG. II.22 – a) Topographie STM de la surface de NiAl(110) oxydée montrant les molécules de ZnEtiol adsorbées. b) Structure moléculaire du ZnEtiol. D'après [55].

sur la figure II.22b. Les 4 lobes de la molécule apparaissent sur les images STM. Différentes conformations moléculaires ont été étudiées et des spectres ont été acquis sur les molécules dont la conformation est favorable à la luminescence. La figure II.23a présente trois spectres acquis avec trois pointes différentes sur une même conformation de molécule. La comparaison de ces spectres, présentée sur la figure II.23c, avec ceux acquis directement sur le substrat de NiAl (respectivement avec la même pointe)(voir II.23b), montre qu'il est possible d'avoir un spectre dont les pics sont entièrement liés à la molécule étudiée.

Ainsi, ces résultats démontrent la possibilité de se servir du microscope à effet tunnel pour induire la fluorescence de molécules individuelles. Si l'on ajoute à cette technique les informations données par la spectroscopie tunnel, il devient possible de déterminer la relation entre les différentes conformations, les niveaux d'énergie et les propriétés optiques d'une seule molécule.

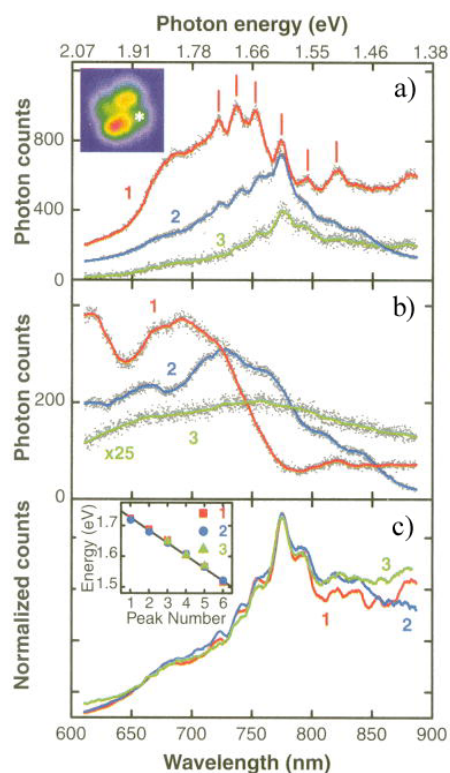


FIG. II.23 – a) Spectres réalisés avec des pointes différentes sur une molécule présentant la même conformation, b) spectres acquis sur le substrat de NiAl avec les mêmes pointes et c) Spectres "moléculaires" déduit de la comparaison des spectres acquis sur la molécule et sur le substrat. D'après [55].

Dispositif expérimental

L'objectif de cette partie va être de présenter le dispositif expérimental que nous avons mis en place afin d'étudier le phénomène émissif. Une description du microscope à effet tunnel sera faite, ainsi qu'une présentation des différents systèmes analyseurs permettant d'obtenir, à la fois une information sur la localisation des zones émissives, mais également sur la répartition spectrale des photons émis.

III.1 Dispositif ultravide

Afin de s'affranchir des impuretés présentes dans l'atmosphère, l'étude des surfaces est entièrement réalisée sous ultravide (10^{-10} Torr). Le dispositif est un assemblage de trois chambres pompées séparément par trois pompes ioniques qui peuvent être isolées par des vannes étanches (voir photographie III.1). Le pompage se réalise selon les étapes suivantes : dans un premier temps un pompage primaire est réalisé à l'aide d'une pompe mécanique, suivi d'un pompage cryogénique, puis turbomoléculaire et enfin par pompage ionique. Les deux dernières étapes se font simultanément avec un étuvage des parois de l'enceinte afin de désorber les impuretés.

Chambre de préparation des surfaces et des pointes

Cette chambre est équipée d'un dispositif d'élaboration des surfaces par épitaxie par jets moléculaires, dispositif constitué d'une cellule d'évaporation pouvant atteindre une température voisine de 1500°C et permettant d'obtenir une vitesse maximale d'évaporation proche de $0.3\text{\AA}/\text{s}$ pour l'or. Une balance à quartz permet de mesurer cette vitesse ainsi que l'épaisseur déposée.

Un canon à électrons utilisé pour la diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (RHEED) permet le contrôle de la structure épitaxiée. Les échantillons peuvent également être nettoyés sous vide grâce à un système de porte-objet chauffant. Le nettoyage des pointes peut se faire de deux manières différentes :

- soit par émission de champ face à une contre électrode en molybdène avec une tension pouvant atteindre 6kV,

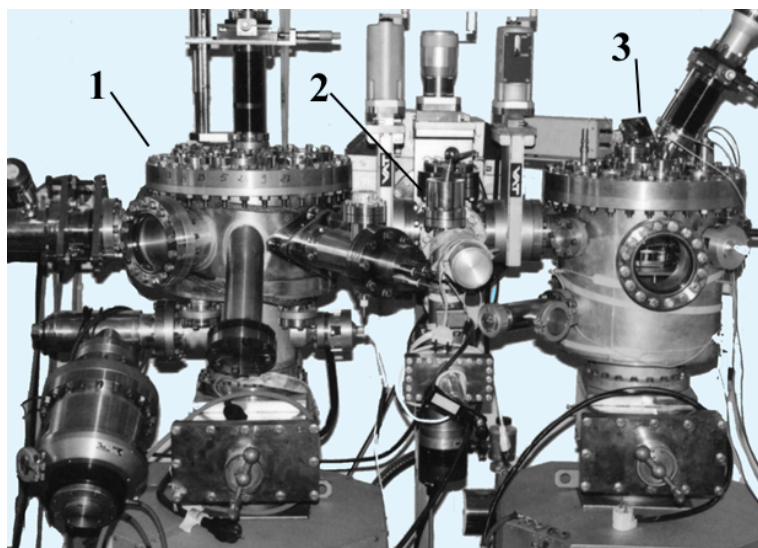


FIG. III.1 – Photographie du dispositif ultravide (1 : chambre de préparation, 2 : sas, 3 : chambre d'analyse)

- soit par chauffage de la pointe par effet Joule en plaçant la pointe en contact avec un fil de tungstène de diamètre 0.5 mm, porté à haute température par un courant voisin de 5A.

Chambre d'analyse

La chambre dite d'analyse contient le microscope à effet tunnel (représenté sur la figure III.2), placé sur une plaque isolée du bâti par des ressorts.

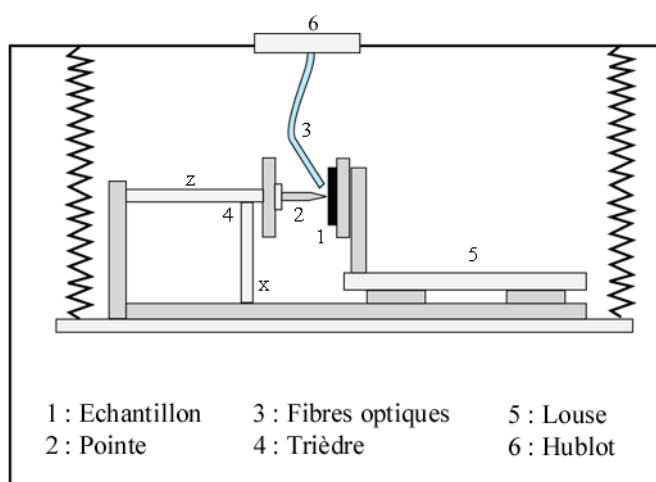


FIG. III.2 – Schéma de la chambre d'analyse et des principaux éléments du microscope à effet tunnel

La description du microscope est donnée dans le paragraphe suivant. Les fibres optiques inté-

rieures permettant de capter la lumière émise au niveau de la jonction, sont solidaires d'un bras manipulateur et peuvent être approchée à moins d'1 mm du lieu de l'émission. Le préamplificateur de courant a été placé sur cette enceinte afin de limiter les parasites.

Sas

C'est une chambre permettant à la fois le transfert d'objets entre les deux autres chambres, mais également le stockage d'objets en attente d'étude. L'ensemble constitué des trois éléments précédents est placé sur des ressorts afin d'amortir les vibrations parasites extérieures au dispositif expérimental, et isolé du reste du bâtiment par une dalle en béton.

III.2 Microscope

Il possède une partie mécanique schématisée sur la figure III.2 et une partie électronique.

Partie mécanique

Elle est constituée essentiellement par un trièdre de céramiques piézo-électriques, la pointe, le "louse" et le système d'amortissement.

- Le trièdre permet le déplacement de la pointe dans les trois directions de l'espace. La pointe est solidaire de ce trièdre grâce à une partie métallique adaptée.
- Le "louse" ou platine porte-objet permet des approches grossières de l'échantillon vers la pointe. Cette platine est constituée d'une céramique piézo-électrique triangulaire qui est posée sur trois rondelles métalliques pouvant glisser librement sur des bobines magnétiques.
- Le système d'amortissement des vibrations permet d'isoler le microscope des vibrations provenant de l'activité extérieure. Pour cela, la platine porte-objet et le trièdre de céramiques sont posés sur une plaque métallique, l'ensemble étant suspendu dans la chambre d'analyse par des ressorts.

Partie électronique

Les éléments essentiels du dispositif électronique sont : la tension de polarisation, le préamplificateur, la boucle d'asservissement et le dispositif permettant l'acquisition du signal pour la réalisation de l'image.

- La tension de polarisation est fournie par une pile délivrant une tension maximale de 9 volt. Elle est directement appliquée sur l'échantillon.

- Le préamplificateur, placé le plus près possible du microscope sur l'enceinte ultravide, permet de convertir le courant tunnel en tension au moyen d'un convertisseur courant-tension. Un préamplificateur logarithmique prend le logarithme de cette tension de façon à compenser la dépendance exponentielle du courant en fonction de la distance et rendre ainsi l'asservissement linéaire.

- La boucle d'asservissement constitue le lien entre les parties mécaniques et électroniques. Dans la boucle, la tension de sortie du préamplificateur est comparée à une tension fixée par l'utilisateur, appelée tension de consigne et correspondant au courant tunnel demandé. La hauteur de la pointe z est ainsi comparée à une hauteur z_0 fixée par l'utilisateur (en fait, ce sont deux valeurs de courant qui sont comparées). Après un intégrateur, le signal d'erreur agit par l'intermédiaire d'un amplificateur haute tension sur la céramique Pz pour corriger la hauteur de la pointe sur la surface.

- L'acquisition de l'image se fait grâce à l'acquisition du signal z en fonction de x et y au moyen d'une carte analogique-numérique 12 bits munie de deux convertisseurs et gérée par un micro-ordinateur. La représentation de l'image lors de la saisie se fait sous forme de lignes de balayage tracées sur l'écran puis sous forme de niveaux de gris. Le fichier constitué des coordonnées (x, y, z) de chacun des points de l'image peut être stocké pour être retraité plus complètement ensuite.

III.3 Système de détection

Positionnement

Les photons émis au niveau de la jonction pointe-surface sont collectés par trois fibres représentées sur la figure III.3, orientées à 45° de la normale à la surface et dont l'axe converge vers le même point de l'échantillon.

Les fibres utilisées sont de type silice/silice à saut d'indice et possède un diamètre de cœur $D = 0.6$ mm. Leur ouverture numérique est de 0.4, ce qui donne un cône d'acceptance de demi angle au sommet égal à $23,6^\circ$. L'angle solide de détection est ainsi estimé à $\pi/7$ sr. L'autre extrémité des fibres est placée contre un hublot de l'enceinte faisant la liaison avec trois autres fibres placées dans l'air en vis à vis des premières et acheminant les photons vers les deux détecteurs. La lumière est transportée à travers ces fibres sur une distance d'environ 3,50 m jusqu'aux deux systèmes analyseurs : photomultiplicateur et spectroscopie.

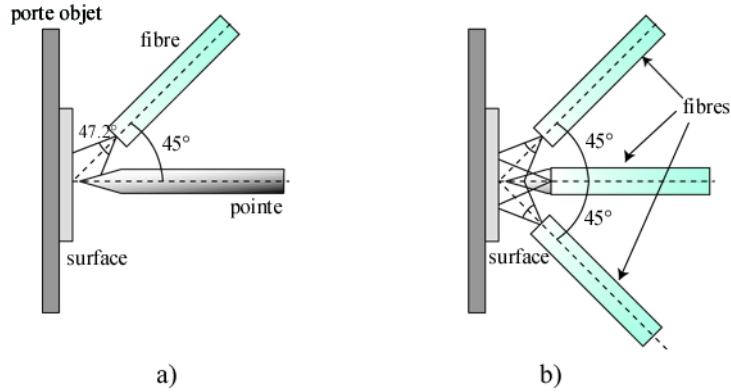


FIG. III.3 – Positionnement des fibres optiques permettant la détection de lumière dans la jonction. Vue de profil a) et de dessus b). L’apex de la pointe et les fibres sont séparés d’une distance inférieure à 1 mm. Le cône d’acceptance de chaque fibre est voisin de 47.2° .

Photomultiplicateur

Le photomultiplicateur (PM) est de type Hamamatsu R2949 fonctionnant en mode comptage de photons et possédant un bruit de 300 coups/s à 25°C . La réduction de ce bruit à 2 coups par seconde, a été obtenue en plaçant le PM dans un congélateur à -20°C .

La réalisation de la cartographie photonique se fait par intégration du nombre de coups sur la durée correspondant à l’intervalle de temps entre deux pixels pendant l’acquisition d’une ligne de l’image. Ce nombre est associé à chaque pixel de l’écran lors du balayage, et l’image photon (ou cartographie photonique) est donc acquise simultanément avec la topographie de l’échantillon. Les images sont ensuite traitées en niveau de gris, le point le plus bas sur la cartographie photon étant représenté par la couleur la plus sombre.

Le choix de ce type de détecteur a été fait pour sa sensibilité, son faible niveau de bruit, mais également pour sa réponse spectrale. La courbe de réponse du PM est présentée sur la figure III.4. Cette figure présente les deux caractéristiques spectrales essentielles d’un PM :

- la sensibilité au rayonnement : rapport du courant photoélectrique sur la puissance du rayonnement incident à une longueur d’onde donnée (en mA/W).
- l’efficacité quantique : rapport du nombre de photoélectrons émis par la photocathode sur le nombre de photons incidents (en %).

Le rendement émissif du dispositif peut être brièvement estimé dans la jonction or/or. Un courant de 10 nA ($6.25 \cdot 10^{10}$ électrons par seconde) permet d’observer environ 5000 photons par seconde. La détection par une fibre se faisant avec un angle solide de $\frac{\pi}{7}$ sr, le rendement émissif

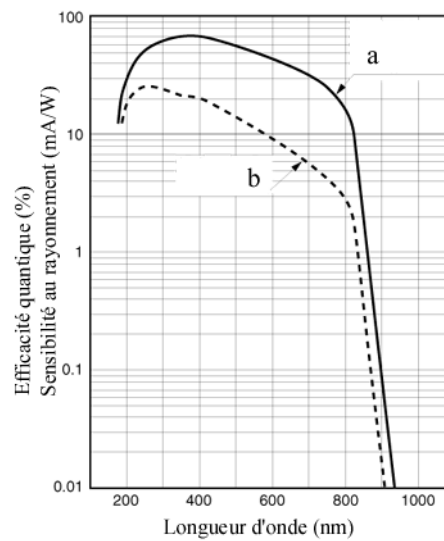


FIG. III.4 – Caractéristiques spectrales du photomultiplicateur R2949. Deux courbes sont représentées, la sensibilité au rayonnement a) et l'efficacité quantique b).

mesuré est de l'ordre de 2×10^{-6} photons/électrons. Le rendement réel pour chaque longueur d'onde va dépendre de l'efficacité quantique du photomultiplicateur.

La figure III.4 montre que le PM est sensible de 300 à 900 nm, l'atténuation étant toutefois importante au delà de 850 nm. Ce domaine spectral de sensibilité devra donc être pris en compte dans l'interprétation des cartographies de photons obtenues.

Spectroscopie

Le second système analyseur est un analyseur optique multicanal (Princeton Instrument) constitué :

- d'un système dispersif formé de deux réseaux de 150 et 300 traits/mm et blazés respectivement à 800 et 500 nm,
- d'une matrice CCD 1340×400 pixels refroidie à l'azote liquide, et dont la réponse spectrale présentée sur la figure III.5, s'étend de 400 à 1100 nm avec une efficacité quantique maximale à 700 nm (de l'ordre de 50%). Le courant de bruit est de l'ordre de 1 électrons/pixel/heure à -100°C

Les spectres obtenus grâce à ce système permettent de visualiser la répartition des photons émis en fonction de la longueur d'onde (en nm) ou en fonction de l'énergie des photons (en eV) après conversion. Le temps d'acquisition des spectres varie de 30 à 300 secondes en fonction du rendement émissif de la jonction étudiée. Diverses corrections doivent ensuite être apportées

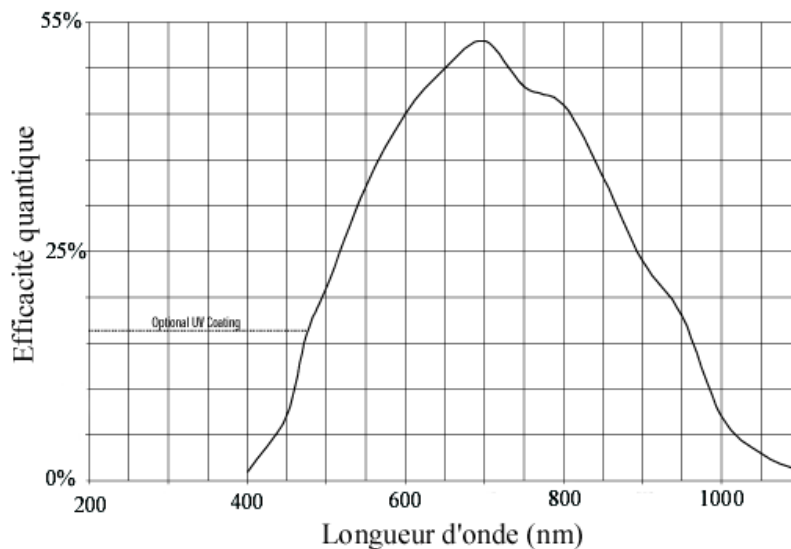


FIG. III.5 – Courbe de sensibilité de la matrice CCD. L'efficacité quantique est maximale pour la longueur d'onde 700 nm (1.77 eV).

aux spectres afin d'éliminer les perturbations causés par la chaîne de mesure (réseau, courant de bruit, fibres optiques,...).

La calibration du spectroscope en longueur d'onde a été réalisée à l'aide d'une lampe étalon à vapeur de mercure. La précision en longueur d'onde est de l'ordre du nanomètre.

Une fonction de correction a été calculée à partir de la courbe de sensibilité du détecteur CCD.

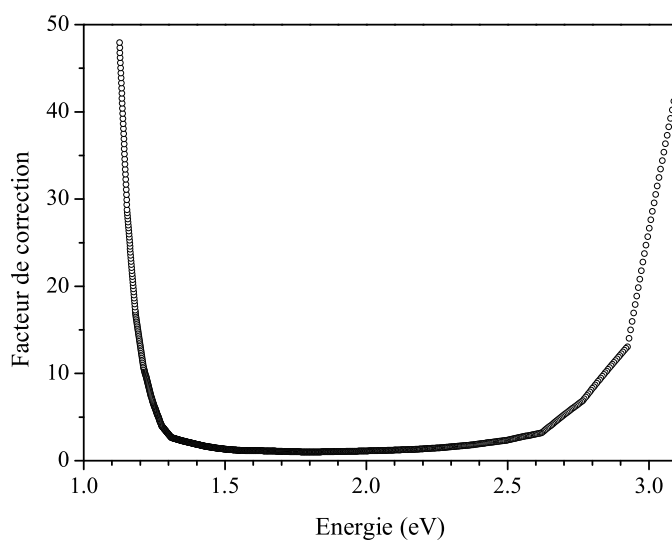


FIG. III.6 – Fonction de correction déduite de la courbe de sensibilité de la matrice CCD représentée sur la figure III.5.

Cette courbe est représentée en énergie sur la figure III.6. Elle montre un facteur de correction supérieur à 10 entre 1.15 et 1.2 eV. Ceci entraîne, lors de la correction des spectres, une dispersion des points expérimentaux dans ce domaine spectral de faible sensibilité. Tous les spectres de ce manuscrit seront présentés après correction à l'aide de cette fonction et au delà de 1.2 eV.

Enfin, une absorption de lumière apparaît sur chaque spectre au voisinage de 940 nm (voir fig.III.7) ; elle est provoquée par les molécules d'eau présentes à l'intérieur des fibres en silice.

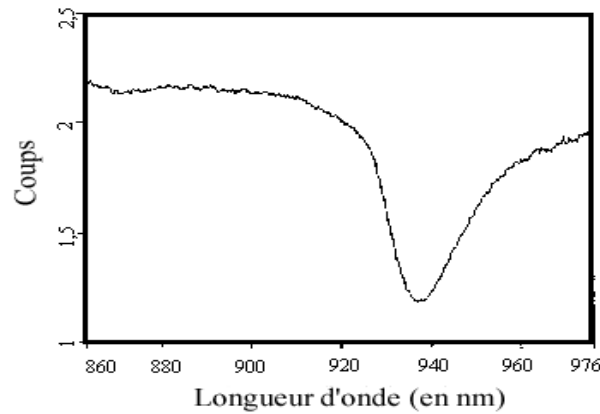


FIG. III.7 – Spectre en transmission de la fibre optique montrant l'absorption à 940 nm. (D'après [56]).

En effet, lors de la fabrication des fibres optiques, des impuretés peuvent se glisser à l'intérieur des matériaux, et ainsi, la lumière transmise par ces fibres présente une absorption liée à ces impuretés. Il suffit de comparer un spectre de référence réalisé à l'aide d'une lampe à filament de tungstène, avec et sans fibre à l'entrée du spectroscopie, pour localiser ces absorptions en longueur d'onde et en déduire une courbe de correction applicable aux spectres réalisés avec fibre. La courbe de correction que nous avons utilisée, a été obtenue par interpolation linéaire d'un spectre de référence afin de supprimer l'absorption. La valeur de cette fonction est égale à 1 en dehors de l'intervalle d'absorption, le spectre mesuré coïncide alors avec le spectre corrigé. Cette fonction a été représentée sur la figure III.8.

Ainsi, tous les spectres présentés dans ce manuscrit ont été corrigés à l'aide de cette fonction. Un exemple de spectre corrigé est présenté sur la figure III.9. Il a été obtenu avec une jonction or/or, pour une tension de polarisation et un courant tunnel respectivement égaux à 2 V et 5 nA. Ce spectre montre en particulier l'absorption de lumière due à la fibre (proche de 1.31 eV) qui disparaît, après correction (les spectres ont volontairement été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité).

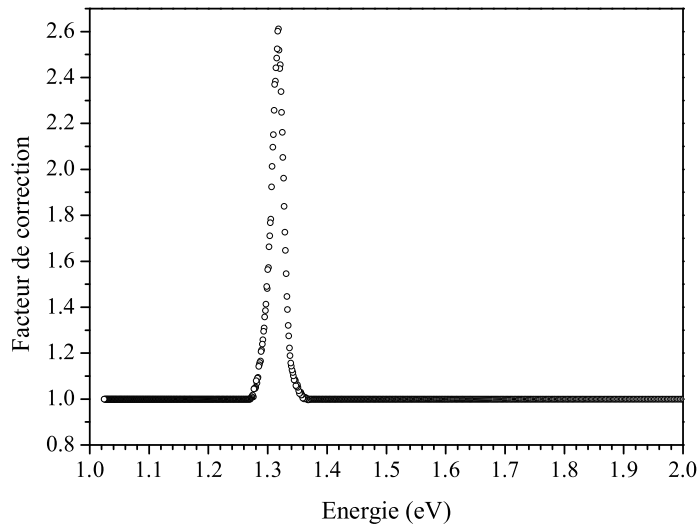


FIG. III.8 – Fonction de correction de l'absorption de la fibre optique

III.4 Méthodes de fabrication des pointes et des échantillons

Les pointes

Diverses pointes ont été utilisées dans l'étude présentée par la suite. Ce paragraphe a pour but de présenter les matériaux choisis ainsi que les différentes techniques de préparation.

Les images topographiques obtenues à l'aide du STM dépendent de l'effet de "convolution" entre l'objet présent sur la surface et la forme de la pointe utilisée. La forme de la pointe peut également induire des perturbations sur le phénomène lumineux. Deux techniques ont été utilisées pour la réalisation des pointes :

Arrachage

Les pointes en or, argent et platine-iridium, ont été obtenues par section en biseau d'un fil de 0.2 mm de diamètre, à l'aide d'une pince coupante. Lors de l'arrachage, la pointe peut se terminer par un apex qui servira à l'établissement du courant tunnel. Les pointes obtenues par cette méthode simpliste possèdent un rayon de courbure macroscopique variable, souvent inférieur à 100 nm.

Après arrachage, les pointes sont placées sous vide et peuvent être éventuellement nettoyées par chauffage ou émission de champ dans la chambre de préparation. Lors de l'acquisition des images, ces pointes très stables pour des tensions classiques utilisées en microscopie à effet tunnel (inférieures à 1V), deviennent la plupart du temps instable pour des tensions supérieures à 2 V.

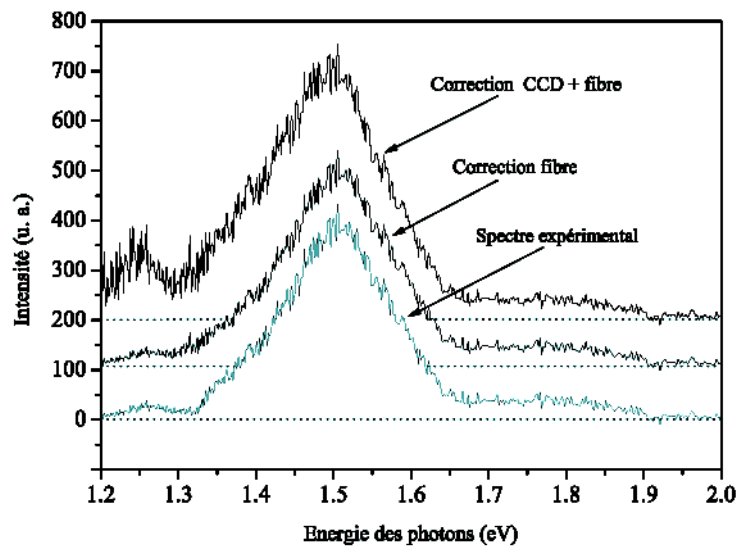


FIG. III.9 – Spectre obtenu pour une jonction or/or ($V_p = 2\text{V}$; $I_t = 5\text{ nA}$) puis corrigé avec les fonctions des figures III.6 et III.8. Les spectres ont volontairement été décalés en intensité pour une meilleure lisibilité.

Elles peuvent être également régénérées par émission de champ face à l'échantillon, (application d'une tension de 9.5 V et un courant de 50 nA). Dans le cas d'une jonction or-or, un léger contact de la pointe avec l'échantillon peut également induire le renouvellement de l'apex et une meilleure stabilité de celui-ci.

Ces pointes, fréquemment utilisées car elles sont simples à réaliser, donnent de bons résultats tant que l'étude ne porte pas sur la géométrie de la jonction.

Attaque électrochimique

La maîtrise du rayon de courbure peut être réalisée par attaque électrochimique de pointes en tungstène. L'attaque d'un fil de 0.2 mm de diamètre est obtenue à l'aide du dispositif présenté sur la figure III.10.

Le fil en tungstène est maintenu dans un porte pointe et placé verticalement au centre de deux anneaux *a* et *b* de faible diamètre, parallèles entre eux, et en or. Une goutte de solution NaOH de concentration 1 mole/l est placée sur les deux anneaux et une tension continue est appliquée entre ces derniers. Le courant est stabilisé entre 5 et 12 mA. Sur la partie haute du dispositif l'anneau *a* représente la cathode et le fil de tungstène l'anode. Au cours de l'électrolyse, la partie du fil plongée dans l'électrolyte s'amincit progressivement et finit par se séparer de sa partie inférieure. Un poids en plomb *p* permet d'accélérer la rupture du fil, afin d'éviter une

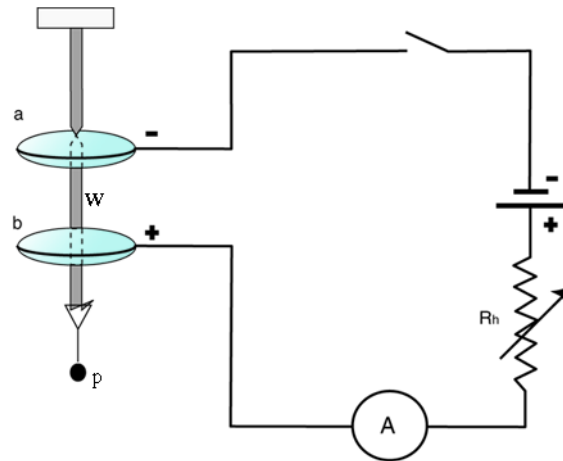


FIG. III.10 – Dispositif d'attaque électrochimique des pointes en tungstène. Le fil s'amincit dans la goutte de l'anneau a.

pointe trop fine et trop longue, pouvant donner un courant instable.

Un compromis entre le diamètre des anneaux et l'intensité du courant permet d'obtenir des pointes de forme géométrique reproductible. Les pointes sont ensuite rincées dans des bains successifs d'eau déminéralisée et d'éthanol sous ultrasons, puis introduites sous vide. Elles subissent ensuite dans l'enceinte un nettoyage par chauffage, et éventuellement par émission de champ, avant d'être métallisées avec de l'or (épaisseur déposée de l'ordre de 100 nm).

Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir des pointes ayant un rayon de courbure reproductible, ce qui est confirmé par des observations en microscopie électronique à balayage. Elles sont également très stables pour des conditions tunnel classiques, mais possèdent la même instabilité que les pointes fabriquées par arrachage lorsque la tension de polarisation devient supérieure à 2V. De plus, l'instabilité liée au dépôt d'or réalisé impose des durées d'expérimentation très courtes.

Cependant, la non connaissance de la forme de l'apex des pointes fabriquées ne permet pas de garantir une "bonne méthode" pour leur réalisation. Dans tous les cas, les pointes sont stables jusqu'à 2 V et le rayon de courbure peut être optimisé par attaque électrochimique, mais la taille du rayon reste macroscopique par rapport à la taille de la zone dans laquelle se localise le plasmon d'interface.

Les échantillons

Différents échantillons constitués par des dépôts d'or polycristallin ou nanostructurés ont été élaborés, et les différentes conditions de réalisation de chacun d'entre eux seront présentées ultérieurement. L'élaboration est faite par évaporation de films minces d'or sur divers substrats de graphite, MoS₂ ou ITO, dans deux dispositifs différents :

- soit un évaporateur Edwards, puis transfert rapide et étude sous ultravide,
- soit directement dans la chambre de préparation de l'enceinte ultravide.

Conclusion

L'origine du phénomène d'émission et les modèles théoriques permettant de l'interpréter ont été représentés. Le processus responsable de l'émission de photons sur les métaux, est basé sur la désexcitation radiative de plasmons d'interface localisés dans une cavité formée entre la pointe et la surface. Les modèles permettent de montrer que la géométrie de la jonction joue un rôle important sur l'énergie des modes excités.

L'intérêt que nous allons porter par la suite à l'étude de surfaces métalliques (en particulier des films d'or), nous a encouragé à montrer les résultats marquants observés sur ce type de surface. La résolution des cartographies photons a permis d'observer des contrastes lumineux à l'échelle atomique et d'étudier la répartition en énergie des photons émis à la même échelle. Nous avons évoqué également le fait qu'il était possible d'utiliser cette émission pour effectuer une reconnaissance chimique des matériaux présents en surface.

Enfin, une description du dispositif expérimental utilisé dans notre étude a été donnée. Les informations obtenues grâce à celui-ci permettent de corréler trois informations : la topographie tunnel, la cartographie photon et la répartition en énergie des photons émis. Nous allons voir dans les prochains chapitres que ces trois informations ne peuvent être découplées lors de l'interprétation des variations des résultats obtenus.

Chapitre 2

Emission de photons sur surfaces d'or : Comparaisons air - ultravide

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'émission de photons sur des surfaces d'or possédant des structures cristallographiques différentes. Ces surfaces seront dans un premier temps présentées afin de montrer leurs caractéristiques en terme de topographie et de rendement émissif.

Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus précédemment dans d'autres milieux (air, liquide ou ultravide) sera réalisée. Nous verrons que le milieu d'étude n'apporte que des différences minimales sur la spectroscopie des photons émis.

Nous discuterons également l'influence des paramètres fondamentaux pouvant varier dans la jonction pointe-surface tel que le courant tunnel ou la tension de polarisation. Nous montrerons également que des écarts énergétiques perceptibles apparaissent sur certains spectres. Enfin, le rôle de la pointe sur l'intensité lumineuse et la répartition spectrale des photons émis sera mis en évidence.

Préparation des objets

La comparaison de nos travaux avec ceux réalisés à l'air [56, 57] a nécessité la fabrication de plusieurs dépôts. Deux objets vont être utilisés dans ce chapitre, ils diffèrent par leurs propriétés cristallographiques et leur étude nous permettra d'évaluer l'influence de ces dernières sur la répartition énergétique des photons émis. Avant cela, il est nécessaire de présenter les conditions d'élaboration de ces échantillons.

IV.1 Dépôt d'or sur ITO

Le premier échantillon est constitué d'un dépôt d'or sur ITO (Indium Tin Oxyde). Le substrat a été préalablement nettoyé à l'air suivant un processus de nettoyage mis en place par M. Matuszczyk [58]. Ce processus consiste à laver le substrat dans des bains successifs d'eau désionisée puis d'éthanol sous ultra-sons, puis à le sécher sous flux d'azote. Après nettoyage, le substrat est immédiatement placé sous vide afin de l'observer ou de réaliser le dépôt.

L'observation de la surface d'ITO par microscopie à effet tunnel présentée sur la figure IV.1, montre que la surface de l'échantillon est granulaire, composée de grains sphériques de diamètre moyen égal à 20 nm. La rugosité d'une telle surface est proche de 13 nm.

Un dépôt de 40 nm d'or est ensuite réalisé à une vitesse d'évaporation égale à 0.3 Å/s, dans la chambre de préparation du STM qui atteint alors un vide proche de 10^{-8} Torr. L'or déposé recouvre entièrement le substrat et une structure granulaire avec un diamètre de grain plus important, voisin de 35 nm. Cet échantillon polycristallin présente une rugosité maximale atteignant 25 nm.

IV.2 Dépôt d'or sur MoS₂

Le deuxième échantillon a été obtenu par évaporation de 50 nm d'or sur MoS₂ dans l'enceinte ultravide. Ce substrat lamellaire comparable au graphite pour sa cristallisation en feuillets, est facilement clivable. Sa structure cristallographique est une structure hexagonale avec un para-

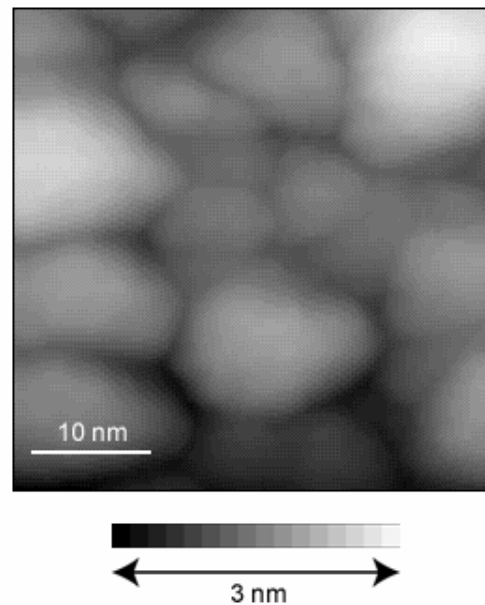


FIG. IV.1 – Topographie tunnel de la surface d'ITO [$V_p = 1\text{V}$; $I_t = 0.3\text{nA}$]

mètre de maille $a_0 = 3.16\text{ \AA}$. Lors du clivage, la molybdénite présente une surface (0001) plane sur plusieurs micromètres carrés, formée d'une couche de soufre, le plan inférieur étant constitué d'une couche de molybdène (voir figure IV.2)

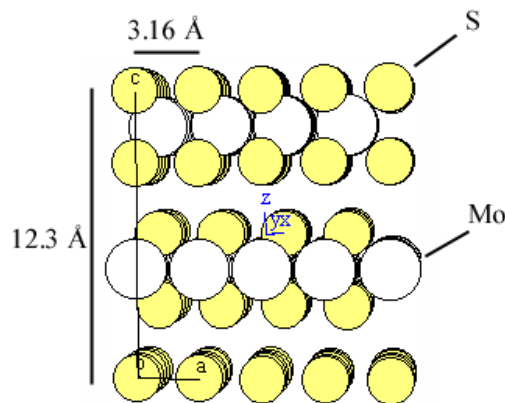


FIG. IV.2 – Face (10 $\bar{1}$ 0) du MoS₂

Lors de l'élaboration, le substrat est préalablement clivé à l'air, puis immédiatement introduit sous vide où il est chauffé à 300°C avant et durant le dépôt. La vitesse d'évaporation est égale à 0.3 Å/s. L'échantillon monocristallin obtenu est constitué de plans d'or orientés selon une direction [111].

Corrélations Topographie-Image Photon

V.1 Sur échantillon polycristallin

La figure V.1 présente un exemple d'image obtenue sur la surface d'or sur ITO avec une pointe en or. La topographie a) montre les grains sphériques décrits précédemment. L'image photon b) montre les variations de l'intensité liées à cette topographie. Les différents grains sont visibles sur

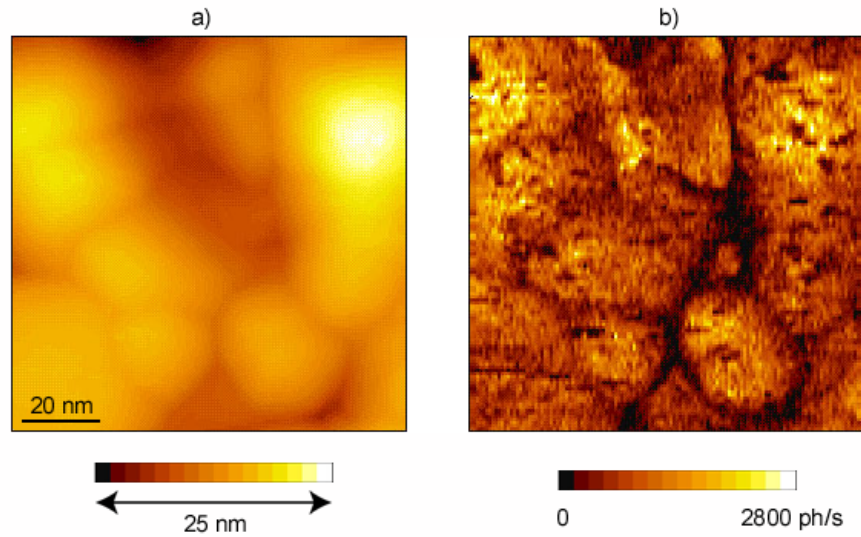


FIG. V.1 – a) Topographie tunnel de la surface d'Au/ITO, et b) Image photon obtenue simultanément [$V_p = 2V$, $I_t = 2nA$]

l'image photon, car l'intensité lumineuse n'est pas constante sur la surface de l'échantillon. Un contraste lumineux apparaît entre les joints de grains, dont l'intensité est faible, et les sommets des grains.

V.2 Sur échantillon monocristallin

L'étude de l'échantillon monocristallin (Au/MoS_2) à l'aide d'une pointe en or, montre que la topographie de la figure V.2a est moins rugueuse que la surface précédente et qu'elle est surtout cristallographiquement mieux organisée. Des marches de hauteur moyenne égale à $2.35 \text{ \AA}$, confirmant l'orientation de type $[111]$, sont observées entre deux plateaux. L'image photon révèle une intensité lumineuse relativement constante sur chacun des plateaux. Des contrastes lumineux entre plateaux sont toutefois visibles, mais les contrastes les plus importants apparaissent sur les marches ou dans les creux de la surface.

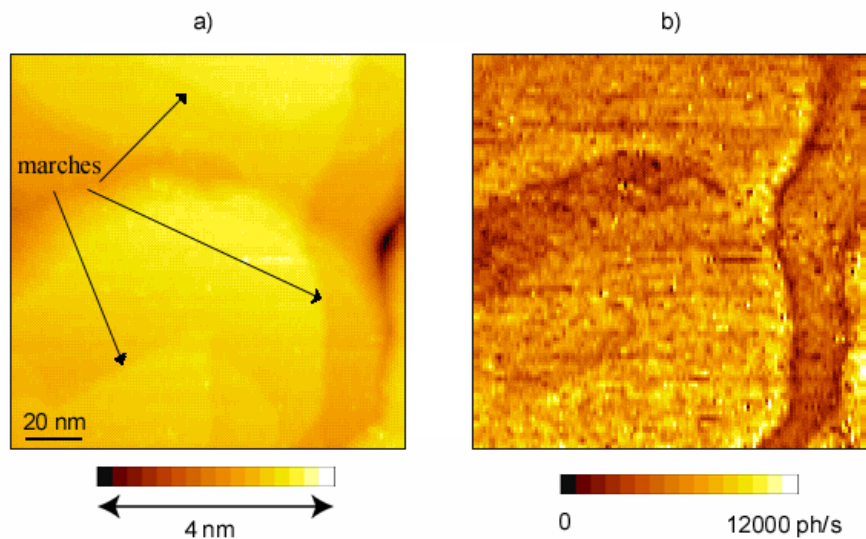


FIG. V.2 – a) Topographie tunnel de la surface d' Au/MoS_2 , et b) Image photon associée [$V_p = 1.75\text{V}$, $I_t = 50\text{nA}$]

Les précédents résultats obtenus à l'air [57] ont montré le même type de comportement sur des échantillons polycristallin et monocristallin. Ainsi, sur les cartographies photons, le même type de contraste apparaît dans les deux milieux d'étude sur les surfaces rugueuses. Cependant, le contraste lumineux présent sur les marches sous UHV n'a pu être facilement mis en évidence sur les images réalisées à l'air. La présence de contaminants sur les sites en bord de marche peut expliquer cette absence de contraste. Enfin, une instabilité de la jonction apparaît lorsque la tension de polarisation devient supérieure à 2V . Des modifications de surface peuvent intervenir provoquant une perturbation locale à la fois sur la topographie et sur la cartographie photon.

Influence des conditions tunnel sur l'émission

En tenant compte de la cristallographie des différents échantillons élaborés, nous allons maintenant évaluer l'importance de la pointe, du courant tunnel et de la tension de polarisation sur la répartition spectrale des photons émis. Nous comparerons également les spectres obtenus à ceux précédemment réalisés à l'air.

VI.1 Rôle de la pointe

Evolution de l'intensité lumineuse avec le matériau de la pointe

Le rendement émissif mesuré de la jonction or-or a été évalué à 2×10^{-6} photons/électron dans le chapitre 1. Ce rendement est principalement lié au matériau constituant la jonction et plus précisément, à la constante diélectrique de celui-ci.

Les spectres de la figure VI.1 montrent une étude réalisée avec différentes pointes sur les deux échantillons précédents. Ces spectres ont tous été obtenus avec un temps d'acquisition de 150 s, une tension de polarisation de 2 V, et sont représentés en coups/nA. Ils ont été acquis sur les deux échantillons Au/ITO et Au/MoS₂ présentés précédemment avec la pointe en position fixe. Les intensités les plus importantes ont été obtenues avec des pointes en or sur les deux surfaces. Des rendements plus faibles sont observés avec les pointes en platine-iridium. Les pointes en tungstène possèdent une intensité maximale faible, ceci est lié au fait que le facteur d'exaltation du champ électromagnétique est faible pour des matériaux dont la partie réelle de la fonction diélectrique est positive [59, 60], ce qui est le cas pour le tungstène au delà de 1.5 eV. Ce facteur d'exaltation peut cependant être augmenté par un dépôt d'or à l'apex, mais les intensités observées avec ces pointes restent toutefois plus faible que dans le cas de pointes en or. Ainsi, le film mince d'or déposé sur le tungstène accroît les propriétés d'émission de la jonction, malgré les propriétés diélectriques du tungstène.

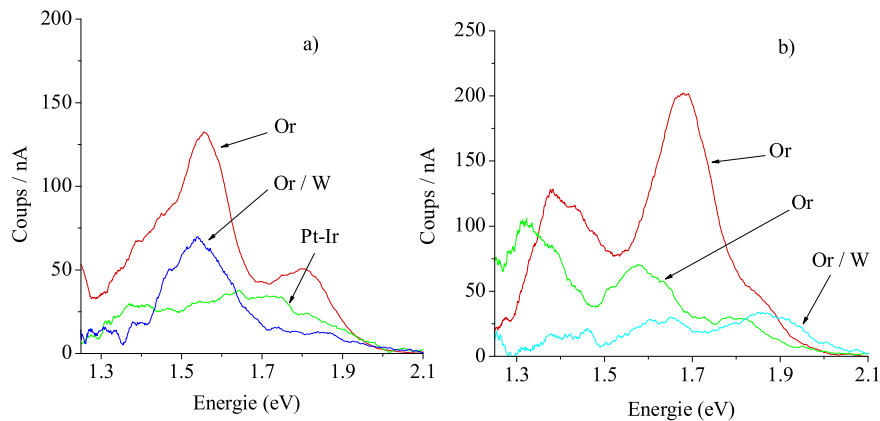


FIG. VI.1 – Evolution des spectres avec différentes pointes sur a) Au/ ITO et b) Au/ MoS₂. Les spectres ont été réalisés avec un temps d'acquisition $t = 200$ s, une tension de polarisation de 2 V, et représentés en coups/nA.

La figure VI.1 b, montre également que deux pointes en or peuvent avoir, comme à l'air [66], une intensité maximale très différente, et cela ajoute une difficulté à la comparaison des intensités. De plus, le rendement émissif peut dépendre de la géométrie de la jonction ou de l'échantillon mais aussi de l'alignement des fibres optiques sur la zone émissive. Tout ces paramètres renforcent la difficulté à quantifier et à comparer cette intensité. Nous retiendrons seulement la tendance générale, c'est à dire le fait que certains matériaux comme l'or génèrent plus facilement une émission lumineuse que d'autres tels que le platine-iridium ou le tungstène. Ainsi, afin d'avoir un rendement en photons élevé, nous utiliserons généralement par la suite des pointes en or.

Evolution de la répartition spectrale avec la pointe

Les différentes pointes testées permettent de voir l'importance de la pointe sur la répartition spectrale des photons émis. D'après les figures VI.1, et quelque soit la pointe, les photons émis se répartissent dans une gamme d'énergie comprise entre 1.25 eV (proche de la limite de détection du CCD) et le seuil haute énergie du spectre lui même dépendant de la tension appliquée (2 V pour les spectres présentés).

Cependant, dans le cas des pointes en or, les spectres sont composés de plusieurs pics ou épaulements, et l'énergie associée à chaque pic diffère d'un échantillon à l'autre, mais surtout d'une pointe à l'autre (voir figure VI.1b). Un comportement similaire se produit avec les pointes en tungstène métallisées. Par contre, le faible rendement obtenu avec des pointes en platine-iridium ne permet pas de discerner un maximum dans les spectres.

Ces résultats, comparables à ceux mis en évidence à l'air, montrent que le phénomène émissif c'est à dire à la fois l'intensité et la répartition spectrale des photons émis dépendent fortement de la pointe utilisée, et en particulier des propriétés diélectrique du matériau la constituant. Il faudra tenir compte par la suite de l'importance de la pointe dans le phénomène lumineux. Nous montrerons, en accord avec le modèle d'Aizpurua [38], que la géométrie de la pointe joue un rôle fondamental dans le processus émissif.

VI.2 Rôle du courant tunnel

Evolution de l'intensité lumineuse avec le courant tunnel

Le rôle du courant tunnel sur l'intensité lumineuse n'est plus à prouver, l'électron étant le principal responsable de l'émission de photons, une augmentation du courant va induire une augmentation du nombre de désexcitations radiatives dans la jonction. L'enregistrement des spectres se faisant sur une durée pouvant atteindre 200 s, il est nécessaire de connaître la "stabilité" de l'intensité lumineuse pour des conditions tunnel fixées. La figure VI.2 montre deux histogrammes

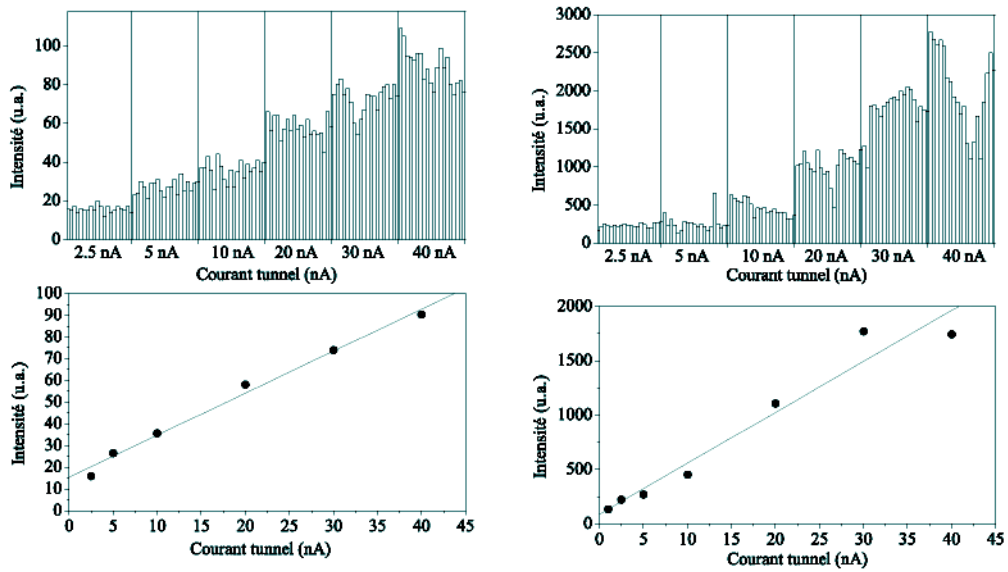


FIG. VI.2 – Evolution de l'intensité lumineuse avec le courant tunnel. a) histogramme obtenus pour différents courants tunnel entre 2.5 et 40 nA, la tension étant fixée à 1.5 V. b) Histogramme réalisé pour une tension de 1.9 V. c) et d) montrent les intensités moyennes calculées à partir des histogrammes pour chaque valeur de courant et respectivement pour les tensions égales à 1.5 et 1.9 V.

représentant l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction du courant (variant de 2.5 à 40 nA)

et pour deux tensions différentes a) 1.5 V et b) 1.9 V. Pour chacun des courants imposés, 20 valeurs de l'intensité lumineuse ont été mesurées pendant un temps d'acquisition constant égal à 2.3 s.

Les graphes c) et d) représentent l'évolution de l'intensité avec le courant, chaque point représentant la moyenne des 20 valeurs à courant tunnel fixé et respectivement pour les deux tensions 1.5 V et 1.9 V. Ces graphes ont été réalisés avec une pointe en or et sur l'échantillon Au/MoS₂ dont les plateaux offrent une meilleure stabilité du courant tunnel pour ce type de mesures.

Le bilan montre une intensité lumineuse stable dans le temps pour chaque valeur du courant tunnel jusqu'à 40 nA et pour une tension de 1.5 V. Le graphe c) montre en particulier une évolution linéaire de l'intensité avec le courant. Lorsque la tension est de 1.9 V, l'intensité lumineuse est plus importante. Elle est homogène pour des courants faibles, seul des décrochements importants peuvent apparaître lorsque le courant avoisine 40 nA. Ces perturbations se répercutent sur les points de plus forte intensité du graphe d).

Evolution des spectres avec le courant tunnel

L'étude précédente a montré l'augmentation globale de l'intensité lumineuse avec le courant tunnel et va être à présent étendue à la spectroscopie des photons émis. Pour cela, deux séries de spectres ont été enregistrées sur les surfaces précédentes, avec des pointes en or positionnées en point fixe sur la surface. La série VI.3a a été obtenue sur l'échantillon d'Au/ITO pour une tension de polarisation de 1.7 V. Elle présente deux pics à 1.27 et 1.52 eV. La deuxième série VI.3b, réalisée sur l'échantillon d'Au/MoS₂ à une tension de 1.6 V, montre deux pics à 1.31 et 1.36 eV, et une large décroissance jusqu'à 1.72 eV.

L'effet du courant tunnel est d'augmenter l'intensité lumineuse de chaque composante du spectre, par exemple le pic à 1.36 eV de la figure VI.3b voit son intensité multiplié par 40 entre 1 et 40 nA. En revanche, la répartition spectrale n'est pas modifiée par l'augmentation du courant tunnel. Enfin, lors de la modification de la jonction (par changement de pointe par exemple), la répartition spectrale va être perturbée mais l'évolution de l'intensité émise en fonction du courant tunnel sera identique. Les résultats sont donc en plein accord avec ceux précédemment obtenus à l'air.

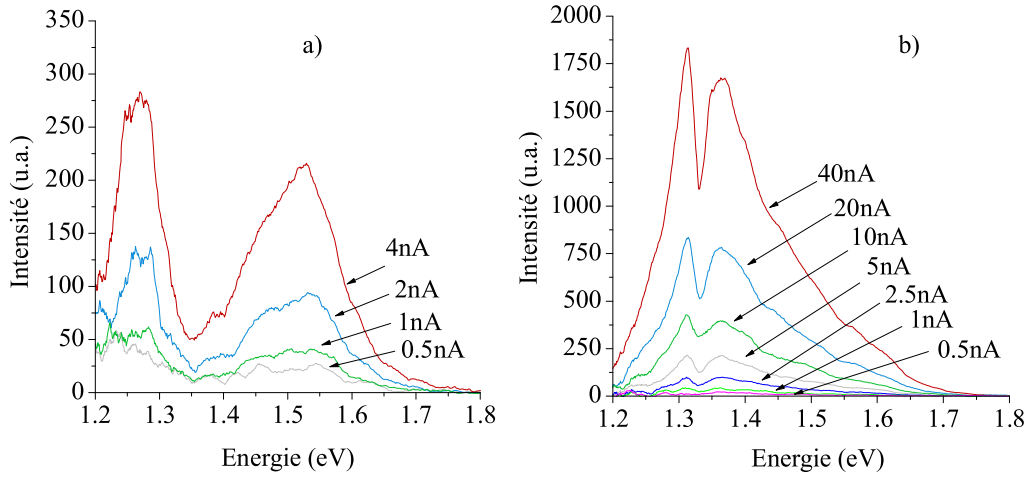


FIG. VI.3 – Evolution des spectres avec le courant tunnel. a) sur une surface d'Au/ITO à 1.7 V [$t = 250$ s] et b) sur une surface d'Au/MoS₂ à 1.6 V. [$t = 100$ s]

VI.3 Rôle de la tension de polarisation

Evolution de l'intensité lumineuse avec la tension de polarisation

Tension positive

L'étude du nombre de photons émis dans la jonction lorsque la tension de polarisation augmente, a été réalisée avec une pointe en or sur l'échantillon Au/MoS₂. Le courant tunnel a été fixé à 20 nA et la tension de polarisation est positive. Les électrons sont alors injectés de la pointe vers l'échantillon.

Un histogramme (figure VI.4a) a été réalisé par enregistrement de l'intensité lumineuse pour différentes tensions appliquées entre 1.4 et 2 V et pour un courant tunnel fixé à 20 nA. Pour chacune des tensions imposées, 20 valeurs de l'intensité lumineuse ont été mesurées pendant un temps égal à 2.3 s. Cet histogramme montre que le seuil de l'émission se situe vers 1,35 eV qui représente le seuil de sensibilité de notre photomultiplicateur. Nous pouvons remarquer que des fluctuations importantes de l'intensité commencent à apparaître lorsque la tension dépasse 1.75 V (pour cette jonction). Pour chaque tension, la valeur moyenne a été calculée, et les points sont représentés sur le graphe.

La courbe obtenue montre une croissance de forme parabolique entre 1.4 et 1.75 V ; au delà l'intensité fluctue et peut s'interrompre lorsque la tension dépasse 2 V. La tension pour laquelle les fluctuations prennent naissance, dépend sensiblement de la pointe utilisée, et donc de la

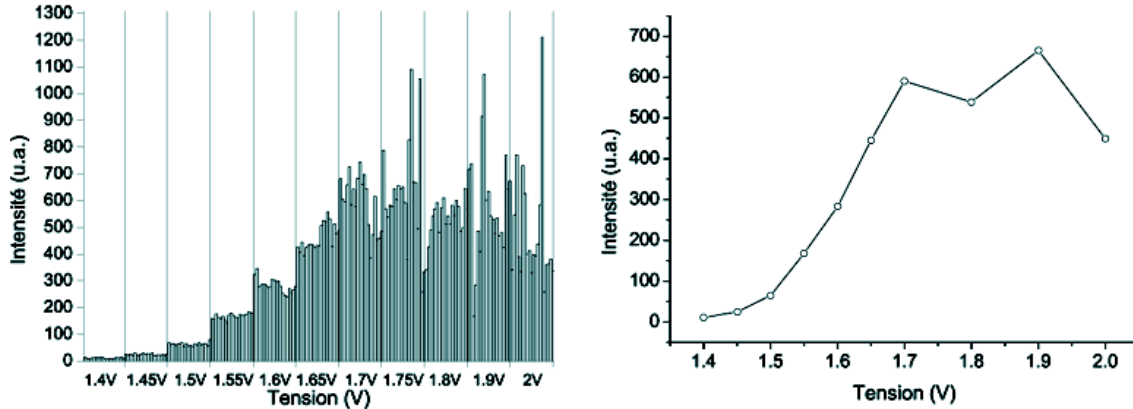


FIG. VI.4 – Evolution de l'intensité lumineuse en polarisation positive. a) Histogramme réalisé pour différentes tensions de polarisation entre 1.4 et 2 V, le courant étant fixé à 20 nA. b) Intensité moyenne calculée à partir de l'histogramme pour chaque valeur de tension.

stabilité de la jonction. Au delà de 2V, cette stabilité devient critique pour le processus et peut avoir des conséquences importantes sur la gamme en énergie des photons émis.

Tension négative

A l'air, le faible rendement lumineux en polarisation négative ne permet pas d'étudier l'évolution de l'intensité avec la tension de polarisation. Sous ultravide, l'intensité lumineuse étant sensiblement comparable quelque soit le signe de la tension, des expériences utilisant une tension de polarisation négative ont pu être réalisées. Dans ce cas, les électrons sont injectés de la surface vers la pointe.

L'échantillon est toujours le dépôt Au/MoS₂, et la pointe en or diffère des expériences faites en polarisation positive. L'histogramme présenté sur la figure VI.5a a été réalisé sur une gamme de tension comprise entre -1.4 et -2V pour un courant tunnel fixé à 20 nA. Cet histogramme montre des photons détectés lorsque la tension est supérieure à -1.35 V, valeur liée au seuil de sensibilité du photomultiplicateur. Des fluctuations de l'intensité lumineuse apparaissent à partir de -1.65 V et conduisent à partir de -1.8 V, à une baisse globale de l'intensité. Le graphe VI.5b présente l'évolution parabolique de l'intensité émise jusqu'à -1.65 V comparable au graphe VI.4b, puis l'instabilité et la chute du rendement à partir de -1.8 V. Afin d'étudier l'effet de cette chute du rendement à haute tension, il est nécessaire de compléter ces expériences par une étude de la répartition en énergie des photons émis.

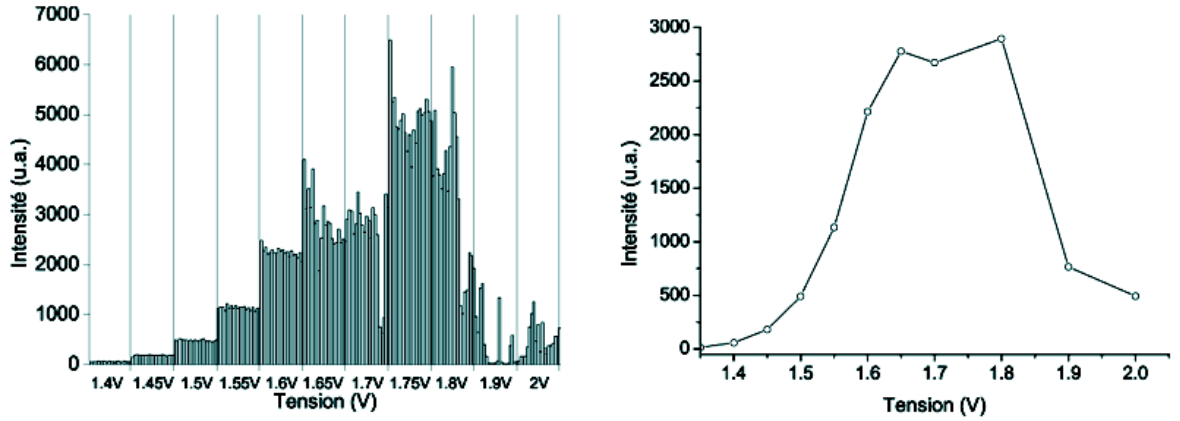


FIG. VI.5 – Evolution de l'intensité lumineuse en polarisation négative. a) Histogramme réalisé pour différentes tensions de polarisation entre -1.4 et -2V, le courant étant fixé à 20nA. b) Intensité moyenne calculée à partir de l'histogramme pour chaque valeur de tension.

Evolution des spectres avec la tension

Au/ITO

Une série de spectres a été enregistrée sur l'échantillon rugueux, et est présentée sur la figure VI.6. La pointe en or a été positionnée sur une zone stable de l'échantillon, le courant étant fixé à 8 nA et le temps d'acquisition des spectres à 250 s.

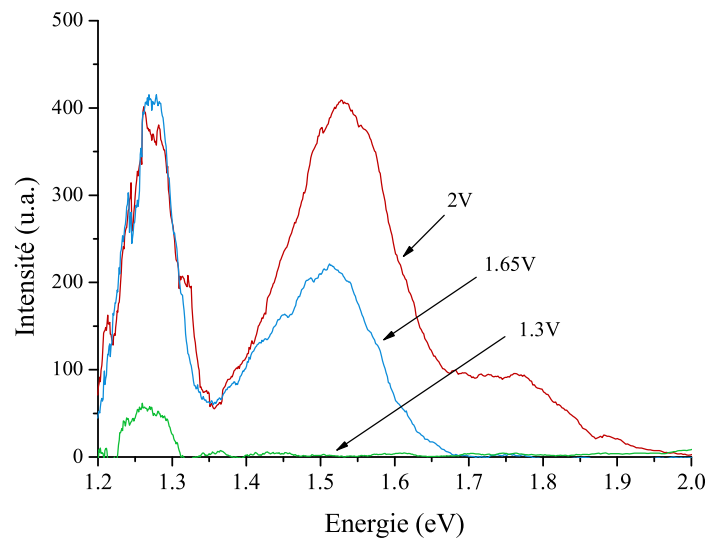


FIG. VI.6 – Evolution des spectres avec la tension de polarisation sur Au/ITO. [$I_t = 8$ nA et $t = 250$ s]

Afin d'éviter une variation des spectres provoquée par un effet de dérive de la pointe sur l'échantillon, seulement trois tensions ont été appliquées. Le premier spectre, acquis pour une tension de 1.3 V présente un pic à 1.27 eV. L'augmentation de la tension provoque une augmentation de l'intensité de ce pic, et l'apparition d'une nouvelle composante du spectre à 1.53 eV. Enfin, un épaulement apparaît entre 1.75 et 2 eV. A noter qu'entre 1.65 et 2 V, l'intensité du pic à 1.27 eV semble avoir atteint son maximum. L'effet de la tension de polarisation est d'injecter des électrons d'énergie croissante ; la première conséquence sur les spectres est donc une augmentation de l'énergie des photons captés.

Le seuil haute énergie du spectre qui correspond à l'énergie maximale des photons détectés E_{seuil} , se déplace donc avec la tension appliquée. Ce seuil, déterminé de façon expérimentale sur chacun des spectres, a été comparé à l'énergie maximale injectée E_p (donnée directement par la tension de polarisation V_p) dans le tableau VI.1. Un écart mesuré positif correspond donc à un gain d'énergie.

E_{seuil} (en eV)	E_p (en eV)	Ecart : $E_{seuil} - E_p$ (en eV)	Erreur (en meV)
1.32	1.3	0.02	± 40
1.69	1.65	0.04	± 30
2.01	2	0.01	± 25

TAB. VI.1 – Ecart entre l'énergie recueillie E_{seuil} et l'énergie injectée E_p pour chacun des spectres de la figure VI.6. La dernière colonne donne l'erreur expérimentale commise lors de la détermination du seuil sur le spectre.

Ce tableau montre que l'énergie des photons recueillis est en accord avec l'énergie injectée. L'écart énergétique ne dépasse pas 0.040 eV. Il est nécessaire de rappeler que 0.025 eV correspond à l'énergie d'excitation thermique des électrons à 300 K, et également à la limite de résolution de notre dispositif. Seule l'erreur commise lors de la détermination du seuil haute énergie des spectres est donnée dans le tableau.

L'écart entre l'énergie recueillie et l'énergie injectée a également été observé sur des spectres acquis en des points différents de la surface pour trois tensions différentes (figure VI.7). L'erreur commise sur la mesure du seuil haute énergie des spectres a été représentée sur la figure par des barres d'erreur verticales.

Les résultats montrent un écart en énergie qui oscille autour de la valeur nulle avec des valeurs extrêmes comparables à celles observées dans le tableau précédent. En effet, 75% des spectres étudiés présentent un écart en valeur absolue inférieur à 0.030 eV et donc voisin de la limite de résolution. Aucun des spectres n'a présenté un écart supérieur à 0.065 eV.

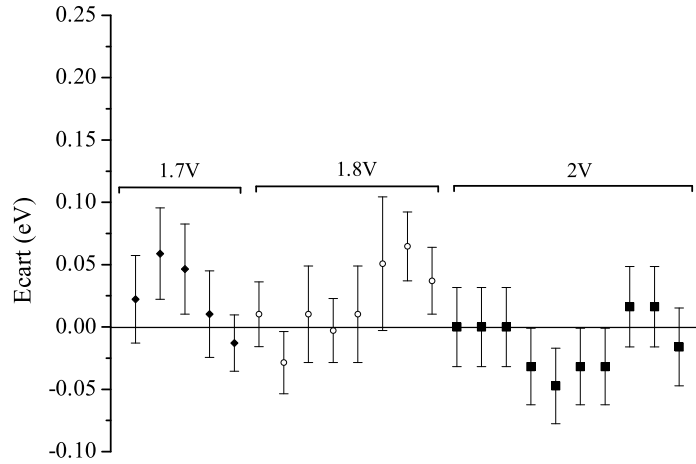


FIG. VI.7 – Evolution de l'écart entre l'énergie recueillie et l'énergie injectée sur différents points de la surface pour trois tensions de polarisation 1.7, 1.8 et 2V. L'écart moyen est proche de zéro.

Au/MoS₂ en polarisation positive

L'expérience a été répétée sur un plateau de l'échantillon Au/MoS₂. Les spectres ont été acquis pour une tension positive initiale égale à 1.25 V, puis par palier de 50 mV jusqu'à 1.8 V. Au delà de cette tension, l'instabilité de l'émission de photons, discutée dans le paragraphe précédent, a été observée sur le signal détecté par le photomultiplicateur. La chute brutale de l'intensité a eu ici pour conséquence l'impossibilité d'acquérir des spectres au delà de 1.8 V. Nous avons choisi de représenter sept spectres parmi les 11 enregistrés sur la figure VI.8. Ils ont été obtenus avec une pointe en or, un courant de 50 nA et un temps d'acquisition de 40 s.

Le premier spectre à 1.25 V montre deux pics d'intensité faible, l'augmentation de l'intensité lumineuse de ces pics avec la tension permet de déterminer précisément leurs énergies à 1.31 et 1.36 eV. A plus haute énergie, la série révèle l'apparition de nouvelles composantes représentées par des épaulements.

Le seuil haute énergie du spectre se décale avec l'énergie injectée. L'écart entre ces deux valeurs est représenté pour chaque spectre sur le tableau VI.2.

L'évolution de cet écart à la loi quantique $h\nu = eV_p$ est représentée sur le graphe VI.9 en fonction de la tension appliquée. L'erreur commise lors de la détermination des seuils a été reportée pour chacun des écarts. La valeur moyenne de ces écarts est voisine de +150 meV et représente donc un gain d'énergie lors du processus. Un gain comparable a déjà été observé à l'air, cependant des différences entre les deux milieux apparaissent tant au niveau de la valeur moyenne que de l'évolution avec la tension appliquée [61].

E_{seuil} (en eV)	E_p (en eV)	Ecart : $E_{seuil}-E_p$ (en eV)	Erreur (en meV)
1.401	1.25	0.151	± 15
1.467	1.35	0.117	± 15
1.540	1.4	0.140	± 13
1.589	1.45	0.139	± 13
1.642	1.5	0.142	± 13
1.710	1.55	0.160	± 11
1.758	1.6	0.158	± 12
1.810	1.65	0.160	± 13
1.850	1.7	0.150	± 13
1.922	1.75	0.172	± 15
1.968	1.8	0.168	± 15

TAB. VI.2 – Ecart entre l'énergie recueillie E_{seuil} et l'énergie injectée E_p pour chacun des spectres de la figure VI.8.

Un second phénomène est mis en évidence sur une autre série de spectres obtenus à différentes tensions. Cette évolution a été réalisée avec une pointe en or, pour un courant tunnel de 20nA et une tension variant entre 1.3 et 2 V par pallier de 50 mV.

Seuls huit spectres ont été représentés sur la figure VI.10. Les résultats sont comparables à la série précédente. L'augmentation de la tension provoque le décalage du seuil haute énergie, un gain d'énergie apparaît à nouveau entre l'énergie injectée et celle des photons émis.

Deux pics apparaissent lors de cette expérience :

- l'intensité du premier pic à 1.39 eV croît avec la tension jusqu'à 1.7 V, puis une baisse de l'intensité lumineuse est enregistrée au delà de cette valeur et ce jusqu'à 2 V.

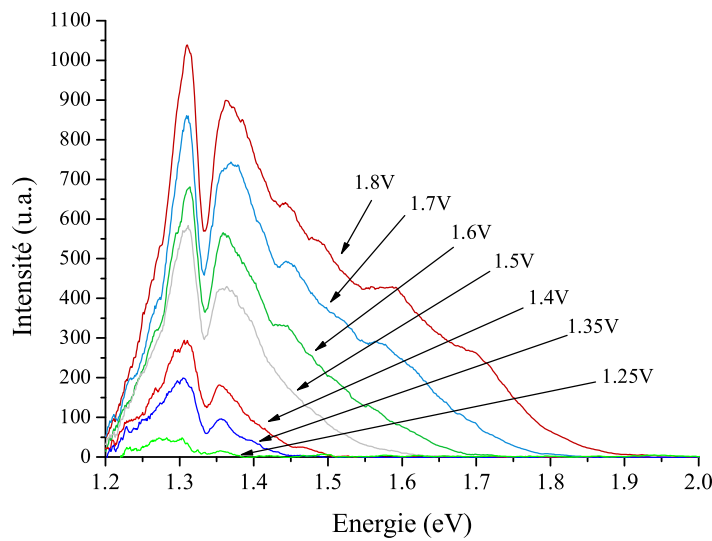


FIG. VI.8 – Evolution des spectres avec la tension de polarisation sur Au/MoS₂. [$I_t = 50$ nA, $t = 40$ s]

- le deuxième pic apparait pour une tension de 1.6 V, son intensité ne cesse de croître jusqu'à 2 V.

L'énergie de ce pic est égale à 1.73 eV pour une tension de 2 V, mais la baisse du rendement émissif au delà de cette tension ne permet pas de déterminer si ce pic a atteint son intensité maximale à 2 V.

L'étude du gain entre l'énergie des photons recueillis et celle des électrons injectés est présentée sur le tableau VI.3. L'évolution de cet écart avec la tension appliquée est reportée sur la

E_{seuil} (en eV)	E_p (en eV)	Ecart : $E_{seuil}-E_p$ (en eV)	Erreur (en meV)
1.450	1.3	0.150	± 25
1.458	1.35	0.108	± 25
1.493	1.4	0.093	± 26
1.512	1.45	0.062	± 40
1.569	1.5	0.069	± 45
1.698	1.55	0.148	± 40
1.771	1.6	0.171	± 37
1.823	1.65	0.173	± 26
1.864	1.7	0.164	± 27
1.893	1.75	0.143	± 28
1.907	1.8	0.107	± 28
1.937	1.9	0.0375	± 29
1.968	2	-0.031	± 30

TAB. VI.3 – Ecart entre l'énergie recueillie et l'énergie injectée pour chacun des spectres de la figure VI.10.

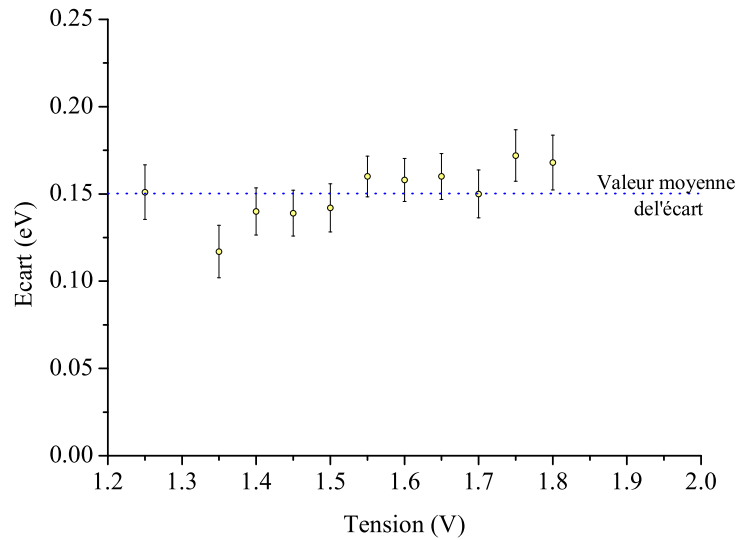


FIG. VI.9 – Evolution de l'écart entre l'énergie des photons recueillis et l'énergie injectée en fonction de la tension de polarisation. L'écart moyen est voisin de 150 meV. L'indétermination sur la mesure du seuil haute énergie a été représentée par des barres d'erreurs verticales.

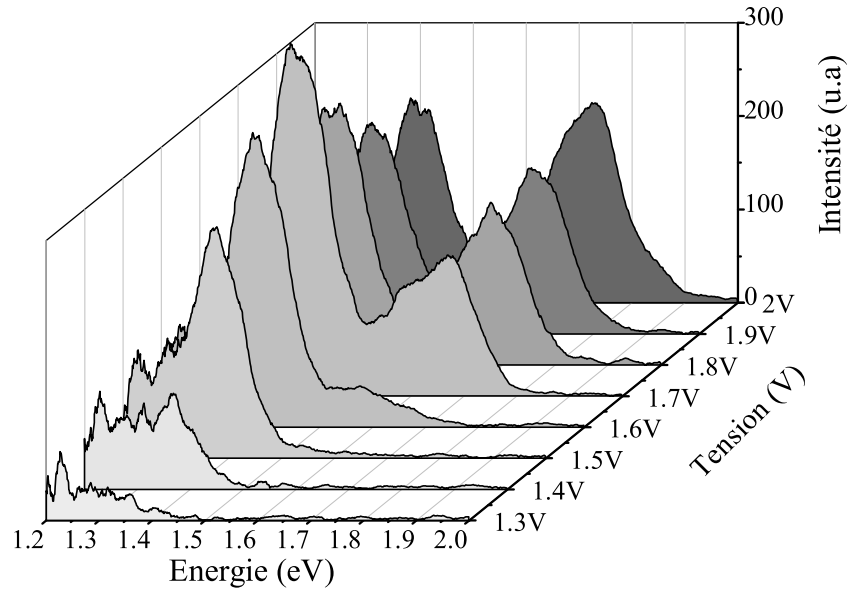


FIG. VI.10 – Représentation 3D montrant l'évolution des spectres avec la tension appliquée entre 1.3 et 2 V. L'intensité du pic à 1.39 eV atteint son maximum à 1.7 eV, puis décroît. [$I_t=20$ nA, $t=100$ s].

courbe VI.11 L'indétermination dans la mesure des seuils haute énergie étant représentée sous la forme de barres d'erreur verticales.

La valeur moyenne de l'écart est de 110 meV, valeur légèrement inférieure aux 150 meV obtenus dans l'étude précédente. Les raisons de cette baisse apparaissent sur la courbe. En effet, cet écart est faible entre 1.35 et 1.55 V, puis lorsque la tension approche 2 V. Or, l'observation minutieuse des spectres de la figure VI.10 montre qu'entre 1.35 et 1.55 V, la détermination du seuil se fait dans une zone où l'intensité lumineuse est faible car cette zone est située entre les deux pics dominants. Ceci peut être un inconvénient lors de la détermination du seuil haute énergie, et l'indétermination peut ici atteindre ± 40 meV.

Au/MoS₂ en polarisation négative

La figure VI.12 présente une évolution des spectres réalisée avec une tension de polarisation négative sur l'échantillon Au/MoS₂.

Les spectres ont été acquis pour une tension initiale de -1.3 V, puis par palier de 50 mV jusqu'à -1.8 V, tension pour laquelle le rendement a chuté. La nouvelle pointe utilisée pour cette expérience est en or, le courant tunnel égal à 20 nA et le temps d'acquisition des spectres de 100 s.

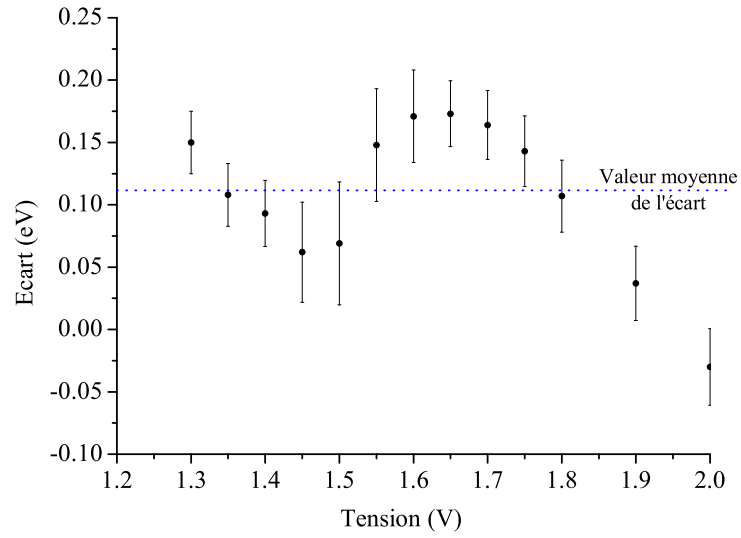


FIG. VI.11 – Evolution de l'écart entre l'énergie des photons recueillis E_{seuil} et l'énergie injectée E_p en fonction de la tension de polarisation. L'écart moyen est voisin de 110 meV.

La série montre six spectres dont l'évolution est comparable à celle obtenue en polarisation positive. Un premier pic apparaît à 1.25 eV sur le spectre acquis à -1.3 V, tandis qu'un second centré à 1.44 eV est présent sur celui obtenu à -1.5 V. Ces pics augmentent en intensité avec

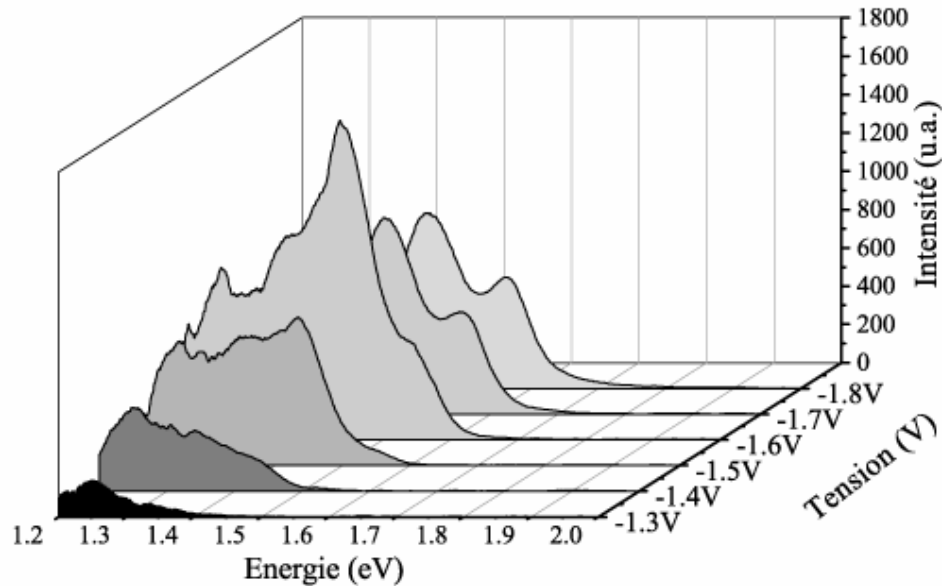


FIG. VI.12 – Représentation 3D montrant l'évolution des spectres en fonction de la tension de polarisation entre -1.3 et -1.8 V. L'intensité du pic à 1.44 eV atteint son maximum à -1.6 eV, puis décroît. [$I_t = 20$ nA, $t = 100$ s].

la tension de polarisation alors que le seuil haute énergie du spectre se décale vers les énergies les plus grandes, puis l'intensité diminue lorsque la tension dépasse -1.6 V. Enfin un dernier pic centré à 1.56 eV apparaît pour une tension de -1.8 V.

L'écart entre l'énergie des photons recueillis et celle des électrons injectés a été mesuré pour chacun des spectres acquis, les valeurs sont présentées dans le tableau VI.4. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en polarisation positive, un gain d'énergie maximal de 179 meV étant observé pour la tension de -1.4 V.

E_{seuil} (en eV)	E_p (en eV)	Ecart : $E_{seuil}-E_p$ (en eV)	Erreur (en meV)
1.393	1.25	0.143	± 23
1.476	1.3	0.176	± 34
1.521	1.35	0.171	± 27
1.579	1.4	0.179	± 29
1.610	1.45	0.160	± 20
1.631	1.5	0.131	± 21
1.687	1.55	0.137	± 22
1.722	1.6	0.122	± 23
1.746	1.65	0.096	± 24
1.771	1.7	0.071	± 37
1.837	1.75	0.087	± 28
1.878	1.8	0.078	± 29

TAB. VI.4 – Ecart entre l'énergie recueillie et l'énergie injectée pour chacun des spectres de la figure VI.12

L'évolution de cet écart en fonction de la tension de polarisation a été tracée sur la figure VI.13. Celle-ci montre un écart voisin de 150 meV jusqu'à la tension de -1.55 V et une décroissance de cet écart au delà. La valeur de cet écart pour une tension de -1.8 V, est égale à 78 meV.

Evolution de l'écart sur Au/MoS₂

Une étude de l'écart observé sur la surface d'Au/MoS₂ est présentée sur la figure VI.14, pour différents points de la surface et pour trois tensions différentes 1.5, 1.7 et 1.9V.

Les spectres ont été réalisés avec des tensions de polarisation positives. Plusieurs pointes ont été testées mais l'écart reste indépendant de la pointe utilisée. Cela montre donc que la pointe ne joue aucun rôle dans l'apparition de cet écart. De plus, les résultats obtenus montrent que 80% des spectres ont un gain en énergie supérieur à 100 meV pour des tensions inférieures à 1.9 V. La valeur moyenne des écarts mesurés est voisine de 150 meV. La comparaison de cette étude

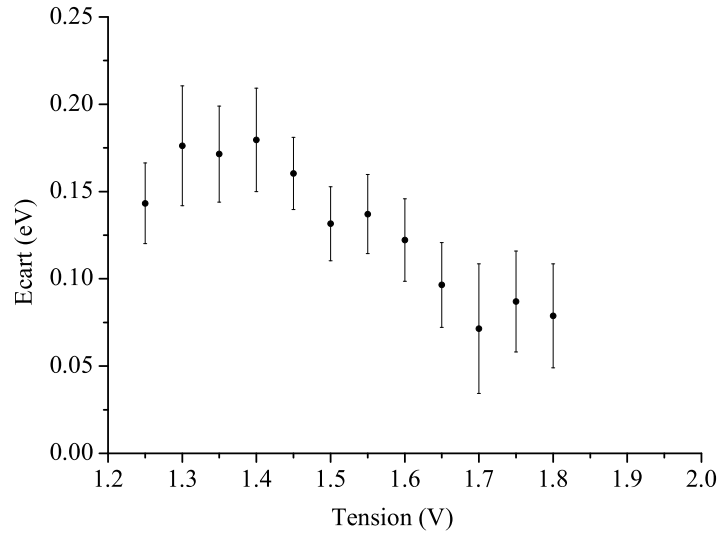


FIG. VI.13 – Evolution de l'écart entre l'énergie des photons recueillis et l'énergie injectée en fonction de la tension de polarisation entre -1.25 et -1.8V.

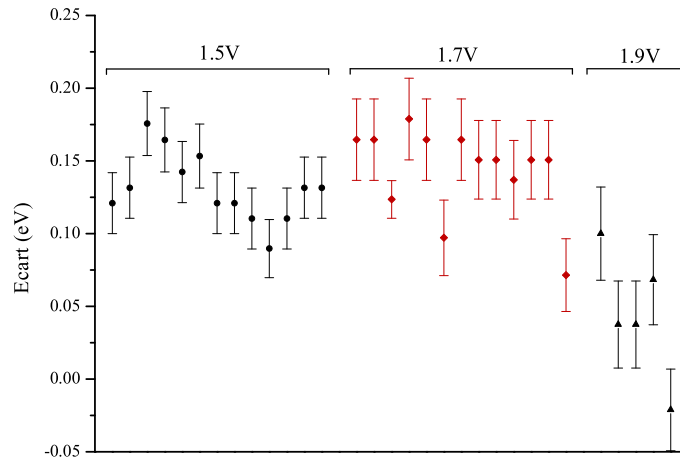


FIG. VI.14 – Evolution de l'écart entre l'énergie recueillie et l'énergie injectée sur différents points de la surface et pour trois tensions 1.5, 1.7 et 1.9 V.

avec la figure VI.7 sur Au/ITO montre les différences qui peuvent apparaître d'un point de vue spectroscopique entre les deux surfaces étudiées. Ces résultats montrent donc l'importance de la morphologie de la surface sur le phénomène émissif.

Discussion

Après présentation des expériences réalisées sous ultravide sur des surfaces d'or poly ou mono-cristallines, nous allons axer notre discussion vers la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur des couches d'or à l'air [57]. L'observation de ce type de surfaces en milieux liquide [62, 63], mais également sous ultravide [45, 82, 67], nous permettra de situer l'importance de nos travaux. L'interprétation de ces observations va s'appuyer sur les différents modèles théoriques présentés dans le chapitre précédent, et en particulier le modèle d'Aizpurua [38].

VII.1 Rôle de la pointe

Nous allons dans un premier temps discuter le rôle de la pointe sur l'intensité des photons émis mais également sur leur répartition en énergie. Nous avons observé dans un premier temps, qu'un changement de pointe et en particulier du matériau la constituant (Au, Au/W, W, Pt-Ir) pouvait provoquer des variations d'intensité lumineuse. A travers ce résultat, l'importance de la constante diélectrique complexe des matériaux constituant la pointe est mis en évidence. Les résultats précédemment présentés dans la littérature (air ou ultravide) montrent que le couple Ag/Ag est le plus favorable pour l'émission de photons car la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe de l'Ag est faible entre 1 et 2 eV, (figure VII.1a). En effet, cette dernière est liée au phénomène d'absorption de la lumière par le matériau. La figure VII.1b montre également que le couple Au/Au peut avoir des propriétés optiques favorables ce qui explique le rendement émissif observé dans nos expériences.

Les pointes en tungstène métallisées avec de l'or favorisent une émission importante, légèrement inférieure à celle obtenue avec les pointes en or. Cependant l'instabilité du dépôt observée lors de l'élévation de la tension montre que ces pointes peuvent perdre très rapidement leurs propriétés d'émission. La partie imaginaire de la constante diélectrique du tungstène est 10 fois plus grande que celle de l'or dans la gamme d'énergie considérée, cela explique en partie les faibles

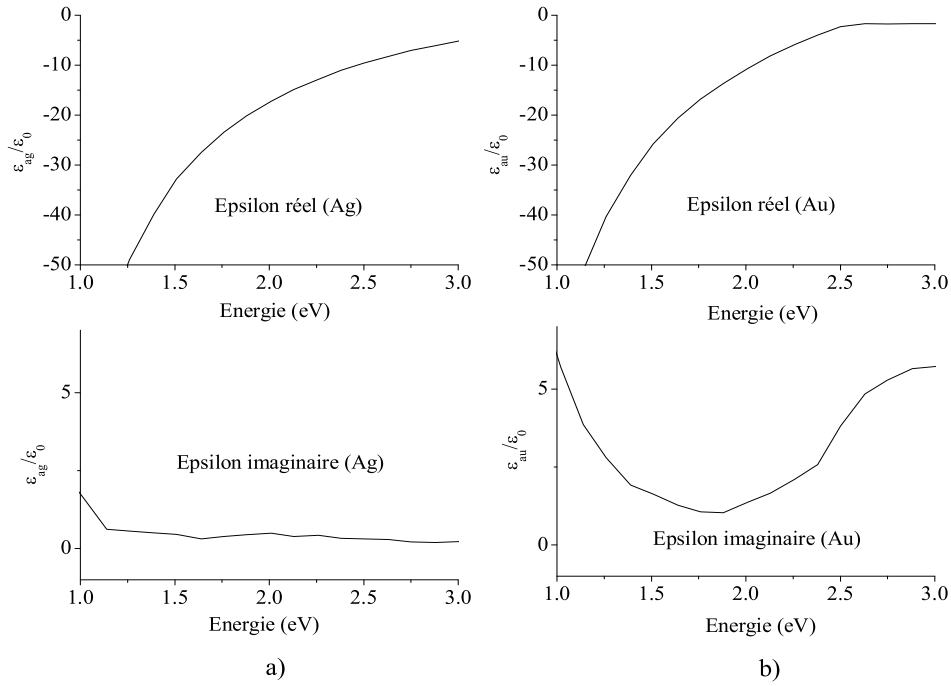


FIG. VII.1 – Constante diélectrique de l'argent a) et de l'or b).

rendements obtenus dans les jonctions W/Au. En revanche, aucun mode n'est prépondérant sur les spectres acquis avec des pointes en platine-iridium et ces résultats sont en accord avec ceux observés à l'air [57].

Bien que le matériau utilisé influe fortement sur la forme des spectres, les résultats montrent que différentes pointes d'un même matériau génèrent des spectres différents. Ainsi, les variations de position en énergie des pics, observés sur les spectres de la figure VI.1, confirment que les modes excités dans la jonction sont dépendants de la pointe utilisée. Il est à noter que ces changements dans la répartition en énergie des photons émis ont également été obtenus à l'air.

VII.2 Rôle du courant tunnel

L'augmentation du courant dans la jonction a pour effet d'augmenter le nombre total d'électrons tunnel, donc le nombre de transitions tunnel inélastiques et de fait la probabilité d'excitation des modes plasmons. L'intensité lumineuse émise évolue de façon linéaire avec le courant tunnel, et nous avons montré sur la figure VI.2 que l'émission de photons était stable avec le courant.

Le courant tunnel n'a par contre aucun effet sur la répartition spectrale des photons. Seule l'intensité des pics, c'est à dire des modes excités, augmente avec celui-ci. Ainsi, puisqu'une

variation de courant tunnel entraine une variation de distance pointe-surface d , les précédents résultats confirment que l'énergie des modes est indépendante de d , et le lien peut être fait avec le calcul de l'énergie des modes réalisé par Aizpurua et al. [38].

VII.3 Rôle de la tension de polarisation sur le rendement émissif

La tension de polarisation joue un rôle essentiel dans le processus d'émission de photons, car elle fixe l'énergie maximale injectée dans la jonction.

L'énergie minimale pour laquelle l'émission de photons est détectée se situe entre 1.2 et 1.3 eV, énergie à partir de laquelle le spectroscopie devient sensible (voir chapitre 1). Une différence notable apparait entre les deux milieux d'étude. Il s'agit des variations du rendement émissif lors de l'inversion du signe de la tension de polarisation. En effet, le faible rendement lumineux observé à l'air en tension négative, c'est à dire lorsque les électrons sont injectés de la surface vers la pointe, interdit l'étude du phénomène émissif. Le caractère symétrique de l'émission avec le signe de la tension a par contre pu être mis en évidence sous ultravide, et ce en accord avec les résultats précédemment obtenus [49]. Le même type de comportement a également été observé, en milieu liquide sur des surfaces d'Au(111) [63]. La présence de liquide n'engendre pas de modification sensible du phénomène, en revanche, la constante diélectrique des liquides (supérieure à celle de l'air) provoque un décalage vers le rouge des photons émis, avec une baisse du seuil d'émission.

Un autre phénomène observé à l'air ou dans l'huile de parafine concerne le contrôle de l'émission de photons. En effet, ces expériences ont montré la possibilité de perturber le rendement émissif sur une zone préalablement balayée à une tension élevée (supérieure à 2 V) de la surface, voire d'empêcher l'émission lumineuse [56, 57]. L'émission de photons sur la zone non émissive peut être régénérée par un balayage en polarisation inverse. Sous ultravide, seuls des dépôts provenant de la pointe ont été observés sur la surface lors de l'application de tensions élevées, mais aucune modification du phénomène émissif n'a pu être mis en évidence.

Ainsi, d'après ces comparaisons, certains phénomènes observés à l'air, ne sont plus visibles dans d'autres milieux, liquide ou ultravide. Cela semble montrer que la contamination à l'air est sans doute un paramètre important qui peut induire des perturbations du processus émissif.

D'après les résultats présentés sur les figures VI.4 et VI.5, l'intensité lumineuse croît de façon quadratique jusqu'à 1.7 V (pour $V_p > 0$), et -1.65 V (pour $V_p < 0$), puis devient instable. Ce comportement est constant quelque soit la pointe utilisée. Au delà de 2 V, le phénomène d'émission de lumière est très instable. Des sauts importants apparaissent alors dans l'intensité détectée conduisant dans la plupart des cas à la disparition du phénomène émissif. Le même

type de comportement de la jonction or-or a été mis en évidence à l'air [56, 64] pour des tensions positives, avec une croissance parabolique jusqu'à 1.8 V, puis chute du rendement lorsque la tension est supérieure à 2 V. Enfin, un lien peut également être fait sur ce type de jonction avec les travaux sous ultravide de Silly et al. [65] qui évoque les variations importantes du signal lumineux lorsque cette même tension est atteinte.

Tous ces résultats confirment le fait que le signal optique recueilli au delà de 2 V n'est plus caractéristique de la jonction, celle-ci devenant instable. Les forts champs électriques intervenant sous la pointe semblent être responsable de ces instabilités. Il est probable que ces champs provoquent des modifications conséquentes de la surface d'or [46], par des déplacements d'atomes qui perturbent le courant tunnel et le phénomène d'émission. Des modifications importantes de la pointe peuvent également être envisagées, entraînant une variation sensible de la géométrie de la jonction donc de l'intensité lumineuse.

VII.4 Rôle de la tension de polarisation sur les spectres

Les pics présents sur les spectres sont associés aux modes plasmons localisés excités dans la jonction [38]. Ces modes sont observables sur les spectres lorsque l'énergie des électrons est suffisante pour les exciter. En effet, l'augmentation de la tension va provoquer l'injection d'électrons d'énergie croissante, et ainsi favoriser l'excitation de modes plasmons d'énergie de plus en plus élevée. Ce phénomène est mis en évidence sur les différentes séries de spectres obtenues sur les deux surfaces d'or et quelque soit le signe de la tension.

Les figures VI.6, VI.10 et VI.12 montrent que l'intensité des pics associés aux modes de plus basse énergie augmente tout d'abord avec la tension, puis diminue lorsque la tension est plus élevée. Ce phénomène, également observé à l'air, est lié à l'évolution de la distribution en énergie $N(E)$, produit de la distribution de Fermi par le taux de transmission de la jonction. Cette évolution est représentée de façon arbitraire sur la figure VII.2, et montre que le nombre d'électrons est maximal au voisinage de l'énergie injectée.

Ce nombre d'électrons injectés décroît exponentiellement lorsque l'énergie est inférieure à eV_p . Ainsi, la baisse de l'intensité des pics de faible énergie, lorsque la tension de polarisation augmente, peut donc être expliquée par la diminution significative du nombre d'électrons d'énergie $E < eV_p$, en accord avec la décroissance exponentielle de $N(E)$.

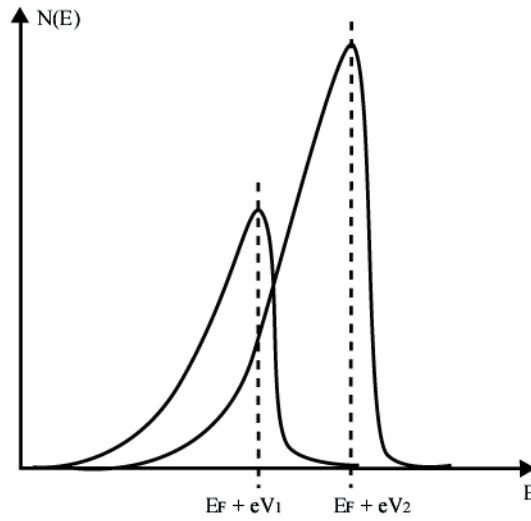


FIG. VII.2 – Courbes représentant l'évolution de la population des électrons injectés $N(E)$ lors de l'application de deux tensions V_1 et V_2 telles que $V_1 < V_2$.

VII.5 Gain en énergie

Enfin, il apparaît sur les spectres réalisés sur la surface Au/MoS₂, un désaccord entre le seuil haute énergie de ces spectres et l'énergie injectée dans la jonction. En effet, les spectres acquis s'étendent au delà de l'énergie limite fixée par la tension de polarisation. Les photons sont donc émis à une énergie non permise par la loi quantique, celle-ci imposant aux photons d'avoir une énergie $h\nu$ inférieure ou égale à celle des électrons injectés eV_p . Ainsi, le désaccord entre l'énergie injectée E_p et l'énergie des photons émis E_{seuil} mis en évidence sur les spectres, témoigne d'un gain en énergie lors du processus émissif.

Ce phénomène a été précédemment observé à l'air dans des jonctions or/or, mais aussi pour d'autres jonctions telle que platine-iridium/or [57] et platine-iridium/argent [66]. Ces observations ont montré que l'écart est voisin de 100 meV aux basses tensions (entre 1.4 et 1.6 V), puis décroît, montrant un accord quasi parfait entre l'énergie recueillie et celle injectée lorsque la tension atteint 2 V. Ce phénomène n'a pas été étudié sous ultravide auparavant, même si certains spectres acquis sur des surfaces d'or avec une pointe en tungstène présentés par Berndt et al. [49] semblent montrer un écart comparable.

Des photons "interdits" par la loi quantique ont également été obtenus par Downes et al. [70] en établissant un contact entre une pointe en tungstène et une surface d'or. Leurs expériences montrent que des photons peuvent avoir une énergie supérieure à 3 eV pour une tension appliquée de 1 V. L'interprétation est basée sur le phénomène de thermalisation des électrons. En effet, ces derniers peuvent traverser le contact en échangeant de l'énergie entre eux, et une faible proportion

d'entre eux peut engendrer l'émission de photons possédant une énergie supérieure à l'énergie injectée.

Les autres résultats concernant des photons en désaccord avec la loi quantique ont été obtenus à basse température sur des puits quantiques métalliques formés par une monocouche de Na sur Cu(111) [67] avec des pointes en tungstène, mais également sur surface de Nb [68] avec pointes également en Nb. Leurs origines diffèrent du modèle proposé par Downes et al. [44], dans le premier cas, un processus de type effet Auger est utilisé afin d'interpréter le mécanisme mis en jeu pour exciter ces photons. Dans le second cas, des photons d'énergie $2eV_p$ ont été captés provenant de paires de Cooper transitant par effet tunnel dans la jonction supraconductrice.

Nos résultats montrent un écart important, voisin de 150 meV et pouvant varier entre 100 et 180 meV lorsque la tension est inférieure à 1.8 V. Cette diminution de l'écart lorsque cette tension est atteinte, peut s'expliquer par le fait que le seuil haute énergie des spectres atteint une énergie maximale dont la valeur est proche de 2 eV. La confirmation de ce résultat a été obtenue grâce à des spectres acquis avec des tensions supérieures à 2V, et pour lesquels l'énergie maximale des photons est toujours de l'ordre de 2 eV. Ces résultats ont été obtenus malgré l'utilisation d'un système dispersif plus sensible dans la gamme d'énergie considérée. Cette énergie maximale émise est liée aux propriétés diélectrique de l'or qui limitent l'énergie des photons émis.

Les énergies mise en jeu dans le processus sont comparables à celles engagées lors du processus de diffusion Raman exaltée en surface appelé SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). Dans l'air, ce mécanisme [61] a été pris comme hypothèse afin d'interpréter l'écart observé. Le processus de diffusion de la lumière sur des surfaces métalliques peut être décrit de la façon suivante : un photon incident excite soit un phonon, soit un mode de vibration d'une molécule présente sur la surface, et cède donc une partie de son énergie. Le photon diffusé possèdera une énergie inférieure à son énergie de départ. Certains photons vont en revanche acquérir de l'énergie lors de la désexcitation de ces phonons ou de ces molécules. Ainsi, cet échange énergétique entre deux photons par le biais d'un phénomène de surface, va permettre de recueillir des photons avec des énergies supérieures à l'énergie d'origine.

Ceci montre qu'il est possible d'observer sur les spectres des photons à des énergies supérieures à l'énergie injectée. Cependant, si nous comparons les écarts obtenus aux énergies mises en jeu lors d'excitation de phonons (quelques meV), il est peu envisageable de considérer cette excitation comme prépondérante dans le processus. L'excitation de vibrations moléculaires dues à la présence de contamination sur la surface reste possible à l'air mais également, même si cela est peu probable, sous ultravide.

La figure VII.3 montre une baisse du facteur d'exaltation du phénomène Raman dans le cas de l'or [69], entre 575 et 700 nm (ces longueurs d'onde correspondent à des énergies variant entre 1.77 et 2.15 eV). La correspondance entre ces énergies et la gamme en énergie pour laquelle l'écart diminue (voisine de 2 eV), peut confirmer l'importance du phénomène Raman dans l'interprétation de cet écart.

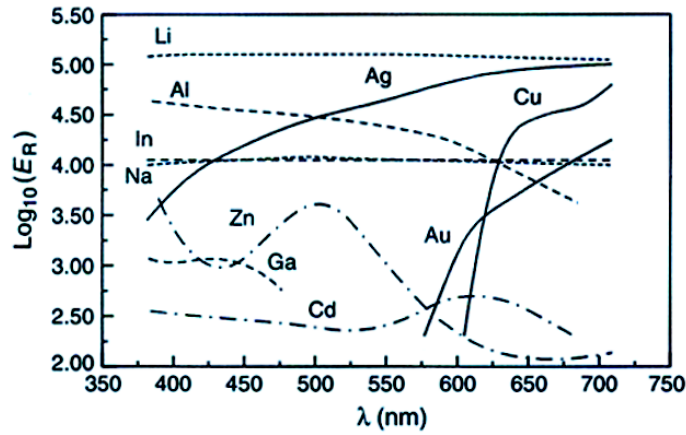


FIG. VII.3 – Courbe du facteur d'exaltation Raman en fonction de la longueur d'onde (en nm). D'après [69].

Les résultats obtenus sur les deux surfaces élaborées Au/ITO et Au/MoS₂, montrent que l'écart observé semble dépendre de la surface étudiée. L'organisation cristallographique de la surface est donc l'argument prépondérant pour l'interprétation du phénomène. Une surface monocristalline plane orientée telle que Au(111) semble plus favorable à l'apparition du processus responsable de l'écart en énergie observé qu'une surface polycristalline Au/ITO.

Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au phénomène d'émission lumineuse sur différentes surfaces d'or. Deux types de surfaces ont été étudiées : l'une polycristalline Au/ITO, l'autre constituée de plan d'orientation cristallographique [111]. L'étude de celles-ci a permis de réaliser des comparaisons avec les précédents résultats obtenus à l'air, mais également dans des liquides ou sous ultravide.

D'un point de vue spectroscopique, nous pouvons dire que le milieu influence de façon peu sensible le phénomène lumineux. La pointe joue un rôle important dans les deux milieux, la constante diélectrique du matériau la constituant contrôlant l'intensité du processus. Sa géométrie fixe l'énergie des modes excités. D'autre part, la gamme énergétique, le nombre de modes excités et l'évolution du phénomène avec le courant tunnel sont identiques à l'air ou sous ultravide.

Seules des différences apparaissent lors de l'étude du phénomène émissif en fonction de l'énergie injectée dans la jonction. Sous ultravide, le phénomène est symétrique avec la tension de polarisation appliquée alors qu'il ne l'est pas à l'air. De même, le phénomène de gravure provoquée par l'application de tension élevée n'a pas été observé en milieu "propre". Ceci confirme le rôle déterminant joué par la contamination dans les expériences réalisées à l'atmosphère ambiante.

Le gain en énergie, c'est à dire l'écart entre l'énergie injectée et l'énergie des photons émis, est bien présent dans les deux milieux. De même, il semble que cet écart soit le signe d'une bonne organisation cristallographique de la surface étudiée.

Chapitre 3

Influence de la géométrie de la jonction sur l'émission de photons

Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence le rôle du milieu d'étude et l'influence des paramètres tunnel (tels que le courant ou la tension de polarisation) sur la répartition en énergie des photons émis. Les résultats obtenus soulignent également l'importance de la géométrie de la jonction sur le processus émissif. Or, l'association des trois informations données par le dispositif permet de réaliser des spectres en positionnant la pointe localisée sur une zone possédant un rendement émissif particulier. Le rôle de la surface de l'échantillon puis celui de la pointe sur la répartition en énergie des photons émis peut donc être étudié.

Dans un premier temps, le cas d'une surface rugueuse polycristalline sera envisagé. Cet échantillon nous permettra de comparer les contrastes observés à ceux obtenus sur le même type de surface à l'air. Par la suite, nous comparerons des spectres acquis sur des surfaces planes monocristallines à ceux obtenus sur des amas présentant une symétrie sphérique. Nous étudierons également l'effet de la structure atomique de l'échantillon sur le processus émissif.

L'étude d'échantillons nanostructurés, permettra également de caractériser la pointe utilisée, en particulier lorsque celle-ci possède un ou plusieurs apex. Nous observerons ainsi l'influence de ce type de pointe sur rendement émissif et sur l'énergie des photons émis.

Rôle de la surface sur le processus émissif

VIII.1 Etude d'un grain d'or

L'échantillon étudié est le dépôt d'or sur ITO présenté au chapitre précédent. Nous rappelons que cet échantillon présente une rugosité de 25 nm qu'il est constitué de grains sphériques de tailles différentes. Nous avons également montré que les images photons étaient corrélées à la topographie, et que des variations d'intensité lumineuse pouvaient apparaître sur la surface, particulièrement entre les sommets et les joints de grains. L'intensité lumineuse détectée par le photomultiplicateur est alors maximale lorsque la pointe se situe au sommet du grain. Ce contraste a également été observé à l'air sur le même type de surface polycristalline [57, 66]. La

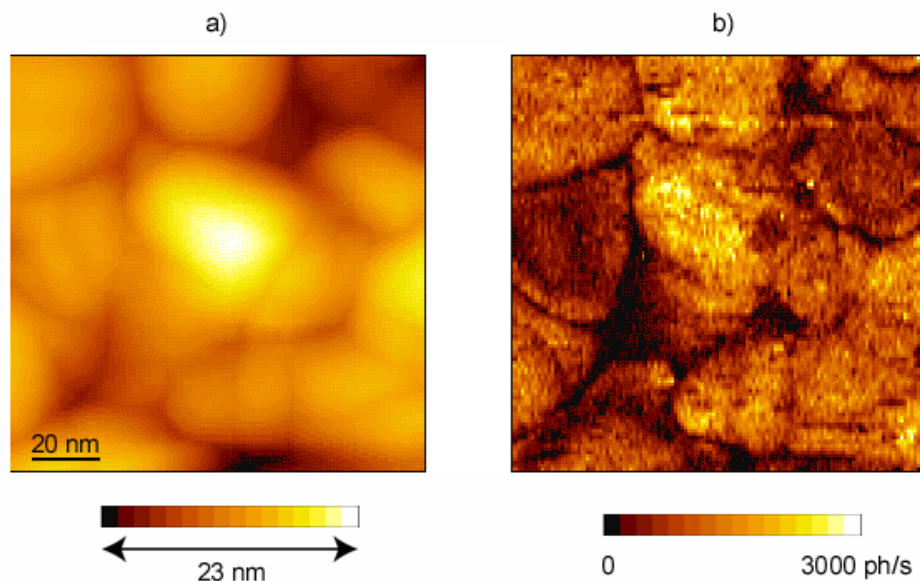


FIG. VIII.1 – a) Topographie tunnel de la surface d'or sur ITO et b) Image photon enregistrée simultanément [$V_p = 1.8$ V, $I_t = 3$ nA].

figure VIII.1a illustre la morphologie du film utilisé pour cette étude spectrale. Cette image a été obtenue avec une tension de 1.8 V et un courant tunnel de 3 nA. La topographie montre au centre un grain d'or d'un diamètre moyen égal à 35 nm. Sur l'image photon, le grain présente une intensité lumineuse élevée proche de 2000 coups/s au sommet du grain central et une baisse d'intensité lumineuse dans le creux situé au bas du grain.

Un spectre a été enregistré durant l'acquisition de l'image VIII.1. Il est présenté sur la figure

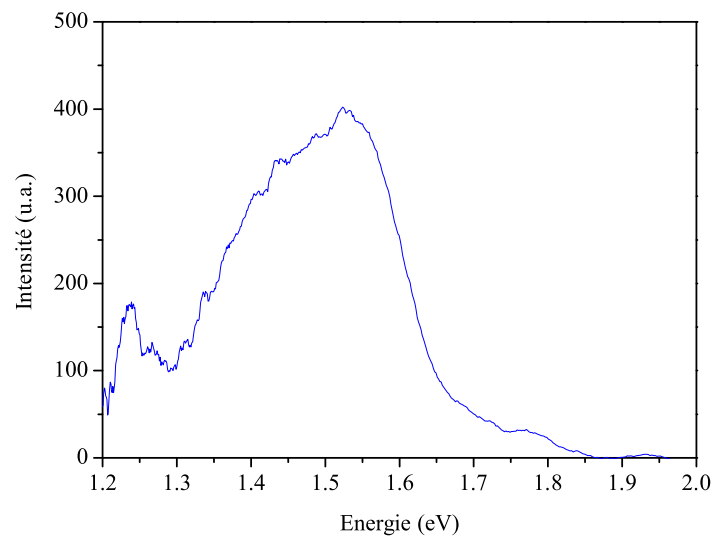


FIG. VIII.2 – Spectre enregistré pendant l'acquisition de l'image de la figure VIII.1 (temps d'acquisition égal à 300s).

VIII.2 et s'étend de 1.2 jusqu'à 1.85 eV. Ce spectre montre une intensité importante entre 1.3 et 1.7 eV avec un maximum à 1.52 eV, et un pic au voisinage de 1.25 eV, et un épaulement entre 1.7 et 1.8 eV.

Des spectres enregistrés alors que la position de la pointe est fixée sur un point précis de la surface, ont ensuite été acquis sur différentes zones de la surface.

Les zones de la topographie sur lesquelles ont été enregistrés les 5 spectres ont été marquées par des flèches sur la représentation à 3 dimensions de la figure VIII.3a. Elles correspondent, sur l'image photon, à des zones d'intensités différentes qui se succèdent entre le point 1 dans le creux, et le point 5 sur le sommet du grain. La topographie le long de ces points d'acquisition est représentée sur la figure VIII.3b. Celle-ci montre 4 zones différentes entre les deux points d'acquisition extrêmes. Ces zones ont été délimitées par des traits arbitraires sur la coupe VIII.3b.

Les cinq spectres acquis sont présentés sur la figure VIII.4. Ils ont tous été enregistrés dans les mêmes conditions tunnel : une tension de polarisation de 2 V, un courant tunnel égal à 5 nA

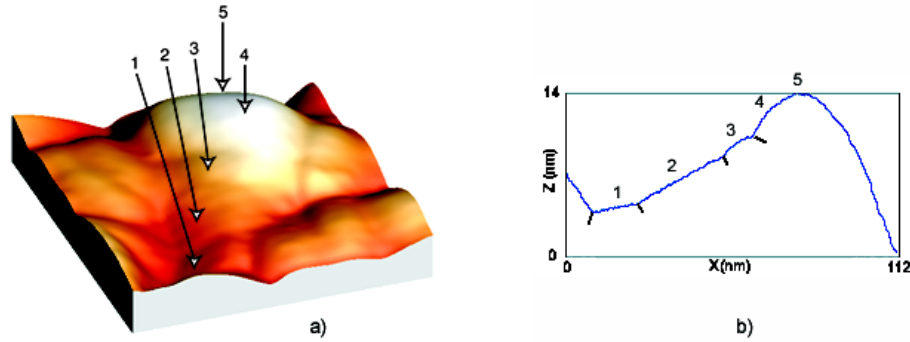


FIG. VIII.3 – a) Localisation des 5 points d'acquisition sur la représentation à 3 dimensions de la surface, b) topographie de la surface sur une droite passant par les points d'acquisition.

et un temps d'acquisition de 250 s et ont été représentés avec la même échelle en ordonnée afin de pouvoir comparer rapidement les intensités lumineuses. Ils montrent à la fois une variation de l'intensité lumineuse et une variation de la répartition en énergie des photons.

Le premier spectre (acquis sur le point 1) possède une intensité très faible. Il est constitué de deux larges zones entre 1.2 et 1.46 eV, et 1.55 et 2 eV. Lorsque la pointe est déplacée d'une distance voisine de 15 nm de la première position (point 2), les photons émis se situent dans une gamme s'étendant de 1.2 à 1.65 eV, avec un maximum pour l'énergie égale à 1.39 eV. Un épaulement est également perceptible entre 1.2 et 1.3 eV.

Sur le point 3 (à 17 nm du point 2), le spectre enregistré montre que l'émission se situe entre 1.2 et 2 eV. L'allure du spectre a changé entre les deux zones d'acquisition. Un palier est visible entre 1.65 et 2 eV et un pic de faible intensité est présent autour de 1.25 eV. Le résultat important concerne le décalage vers les hautes énergies du pic de forte intensité. En effet, ce pic est désormais situé à une énergie de 1.5 eV.

L'acquisition est à nouveau répétée à 23 nm de distance du point 3, au voisinage du sommet du grain (point 4). Le spectre possède alors la même gamme d'énergie que le précédent, et présente à nouveau un décalage du pic le plus intense vers les hautes énergies. Il est positionné à 1.56 eV. Le palier visible sur le spectre 3 devient ici un pic présentant un maximum autour de 1.8 eV. Le pic à 1.25 eV est toujours présent.

Enfin, un dernier spectre est acquis au sommet du grain, à quelques nanomètres du point 4, zone où l'intensité sur l'image photon est la plus élevée. La comparaison des spectres 4 et 5 montre que seule une variation de l'intensité lumineuse les différencie car la position en énergie des pics (1.25, 1.56 et 1.8 eV) n'a pas varié entre les deux acquisitions.

Le bilan montre que la pointe a été déplacée de 55 nm entre les deux positions extrêmes

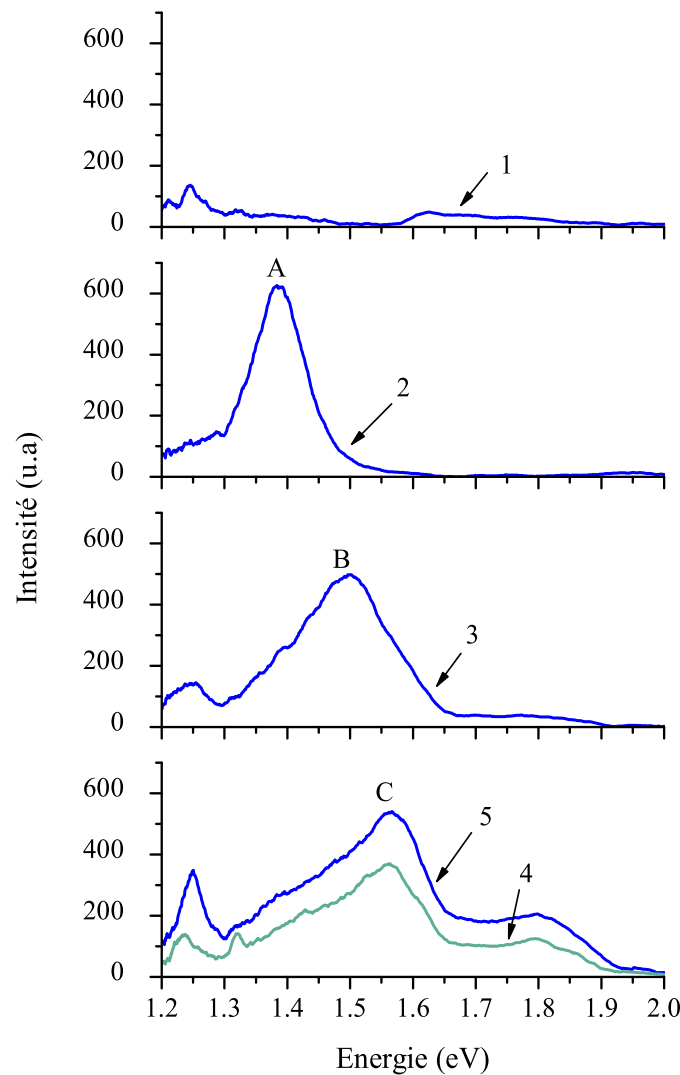


FIG. VIII.4 – Spectres acquis sur les différentes zones de la figure VIII.3. Ces spectres ont tous été acquis avec les conditions suivantes : $V_p = 2$ V, $I_t = 5$ nA, $t_{acqu} = 250$ s

(points 1 et 5), tandis que l'écart en énergie entre les deux pics A et C est d'environ 170 meV.

VIII.2 Comparaison plateau-calotte sphérique

Des modifications du spectre peuvent être également induites par des modifications de la topographie de la surface. L'échantillon étudié est un dépôt d'or de faible épaisseur (6 nm) déposé sur substrat de MoS₂ chauffé à 300°C. Il a été réalisé dans un évaporateur Edwards, puis immédiatement introduit dans l'enceinte ultravide. Le mode de croissance de l'or sur la molybdénite est de type Volmer-Weber : les îlots obtenus sont à 3 dimensions et peuvent être assimilés à des prismes droits à base triangulaire, dans les premiers stades de croissance. Dans l'échantillon présenté, les îlots ont coalescé et de larges plateaux présentant une orientation selon

la direction $[111]$ se sont formés.

La figure VIII.5 présente la topographie de la surface élaborée. Cette image a été obtenue après avoir réalisée un dépôt d'or sur la surface par l'intermédiaire de la pointe (notons que la même pointe a été utilisée pour tous les résultats présentés dans ce paragraphe).

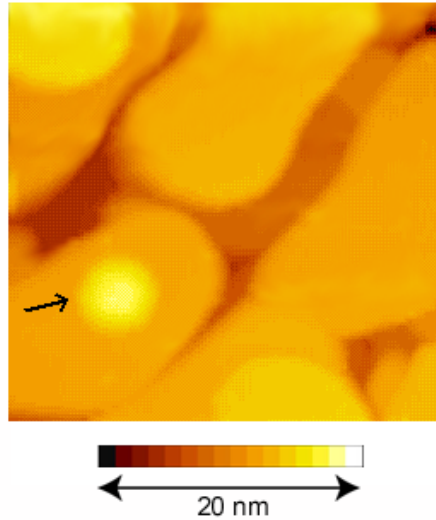


FIG. VIII.5 – Topographie mettant en évidence la calotte sphérique créée par la pointe sur un des plateaux de l'échantillon d'or/MoS₂ [$V_p = 1.35$ V, $I_t = 5$ nA].

L'îlot créé et marqué par une flèche sur la figure VIII.5, est comparable à une calotte sphérique de diamètre 55 nm et de hauteur 5 nm.

La technique couramment utilisée pour réaliser des plots d'or à l'aide d'une pointe en or, consiste à appliquer une impulsion de tension entre la pointe et la surface [75, 76]. Cette technique a été utilisée afin de déposer des structures dont la taille oscille entre 5 et 20 nm sans dégradation apparente de la pointe. Le mécanisme de transfert d'atomes mis en jeu lors de la réalisation du plot est soit attribué à une évaporation par effet de champ de l'apex, soit à un contact mécanique provoqué par la saturation du courant tunnel lors de l'impulsion de tension. Selon ce dernier mécanisme décrit par Pascual et al. [77], il s'établit un "pont" d'atomes entre la pointe et la surface. Celui-ci provoque dans un premier temps la saturation du courant, puis la création d'un dépôt lors du retrait de la pointe engendré par la boucle d'asservissement.

Dans notre cas, les plots ont été réalisés en établissant un léger contact entre la pointe et la surface. Le mécanisme mis en jeu semble alors comparable à celui décrit par Pascual et al. ; il est présenté sur la figure VIII.6. Le courant est maintenu constant, la tension est progressivement abaissée en a) provoquant le rapprochement de la pointe vers la surface. Une coupure rapide de la tension est alors réalisée créant le contact avec la surface et la création du plot d'or. Cette

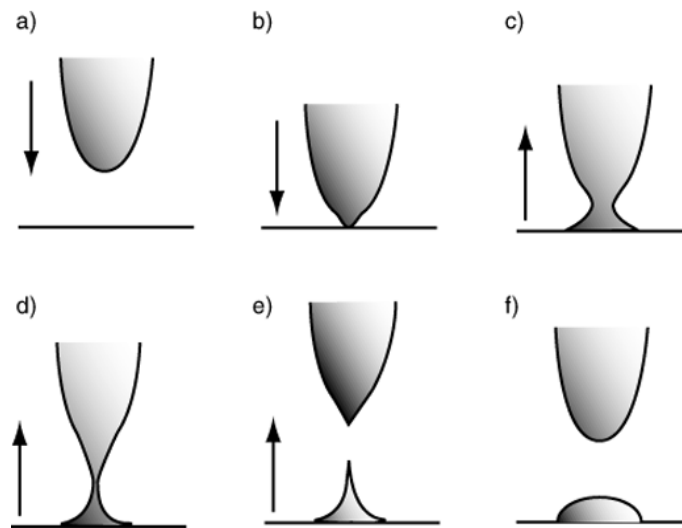


FIG. VIII.6 – Mécanisme envisagé lors de la création du plot par contact pointe-surface. D'après [77, 78].

dernière étape passe par la création d'un "pont" d'atomes c) et d), qui va céder en e). Les atomes de la pointe et de la surface vont ensuite diffuser afin d'adopter une forme énergétique plus favorable f).

Une topographie et une image photon centrée sur la demi-sphère ont été réalisées à une tension de 2 V et un courant tunnel de 9 nA. Ces images sont présentées sur la figure VIII.7. L'analyse de

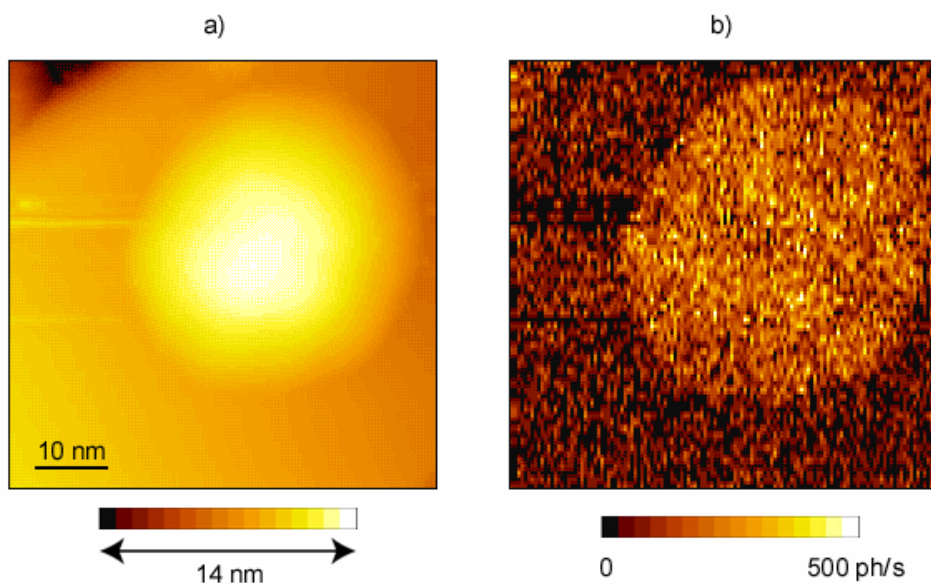


FIG. VIII.7 – a) Topographie et b) Image photon de la calotte sphérique mise en évidence sur l'image VIII.5 [$V_p = 2$ V, $I_t = 9$ nA]

l'image photon VIII.7b met en évidence un rendement photon différent entre l'îlot et le plateau sur lequel il est déposé. Une intensité proche de 100 photons/s est mesurée sur le plateau, tandis que celle obtenue sur l'îlot atteint 500 photons/s. Les intensités mesurées sont constantes à la fois sur l'ensemble du plateau mais également sur l'ensemble de l'îlot, contrairement à ce qui a été obtenu dans l'étude précédente sur le grain d'or/ITO où des variations d'intensité apparaissaient entre les bords et le sommet d'un grain.

Des spectres ont été réalisés sur le plateau et la calotte afin de comparer l'énergie des photons émis sur les deux zones d'intensité différente. Les zones d'acquisition sont indiquées par des flèches sur la représentation à 3 dimensions de la topographie (cf. figure VIII.8a). Le premier spectre "A", a été acquis au sommet de la calotte, le spectre "B" sur le plateau à 10 nm du bord de la sphère. Ces deux spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions tunnel ($V_p = -2.1$ V et $I_t = 4$ nA) pendant un temps de 150 s. Ils présentent des différences au niveau du seuil haute énergie, de l'intensité, du nombre de pics et de la position de ces pics en énergie.

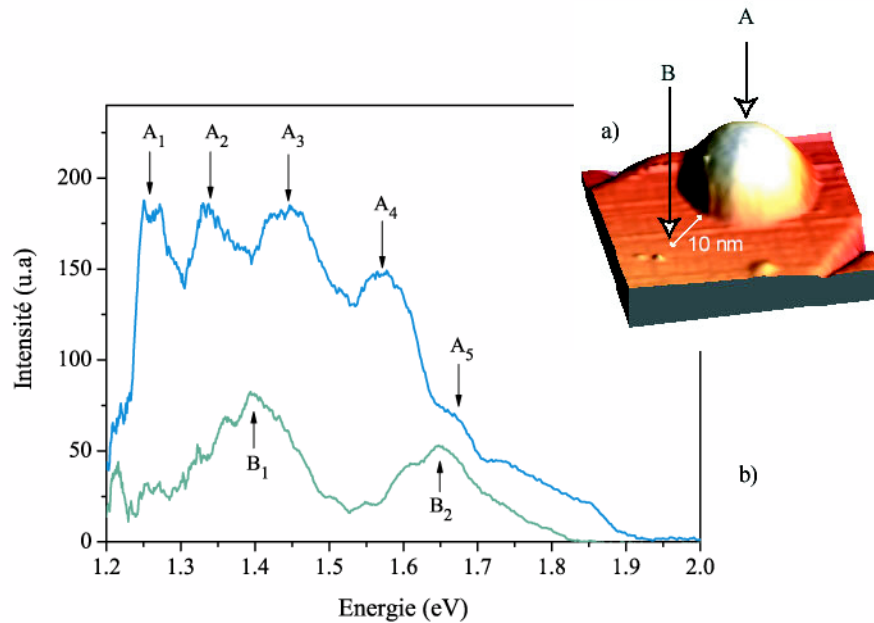


FIG. VIII.8 – a) Représentation 3D de la surface donnant les zones d'acquisition des spectres "A" et "B", b) spectres réalisés en A et en B ($V_p = -2.1$ V, $I_t = 4$ nA, $t = 150$ s).

Avant de comparer les spectres, il est nécessaire d'évoquer brièvement le seuil haute énergie des spectres. Ce seuil représente l'énergie maximale des photons recueillis. Il apparaît un désaccord entre l'énergie injectée et celle recueillie (déduite du seuil haute énergie du spectre), ce désaccord étant représenté par une perte d'énergie lors du processus. Or, les îlots élaborés présentent une chute de tension à leur interface avec le substrat semi-conducteur. Nous n'irons pas plus loin dans la description du phénomène car le prochain chapitre lui sera entièrement consacré. Nous

montrons simplement ici que l'écart entre l'énergie injectée et le seuil haute énergie du spectre acquis sur le plateau en "B" est : $\Delta E_B = 2.1 - 1.82 = 0.280 \text{ eV}$, alors qu'il n'atteint que $\Delta E_A = 2.1 - 1.93 = 0.170 \text{ eV}$ sur le spectre acquis sur le plot en "A". Il faut préciser que ces écarts n'ont aucune influence sur l'étude qui va être présentée dans ce paragraphe.

La comparaison des intensités des deux spectres acquis, confirme les différences perçues sur l'image photon entre les deux zones étudiées. Le rendement lumineux est plus important lorsque la pointe est positionnée au dessus de l'îlot hémisphérique en "A" que sur le plateau en "B". Le nombre de pics est également plus grand sur la calotte, puisque 5 pics et un épaulement autour de 1.8 eV sont mis en évidence sur le spectre A, alors que seulement 2 pics sont visibles sur le spectre B acquis sur la zone plane.

La position en énergie des différents pics est reportée sur le tableau VIII.1 pour les deux spectres A et B. La comparaison de ces énergies révèle que seuls l'épaulement A₅ et le pic B₂ semblent correspondre avec un écart de l'ordre de 30 meV.

Nom du Spectre	Nom du Pic	Energie (en eV)
"A"	A ₁	1.26
	A ₂	1.33
	A ₃	1.44
	A ₄	1.57
	A ₅	1.67
"B"	B ₁	1.40
	B ₂	1.64

TAB. VIII.1 – Positions en énergie des pics sur les spectres A et B

VIII.3 Etude de marches monoatomiques

Des contrastes à l'échelle atomique peuvent être observés sur les images photons. L'échantillon étudié est formé d'un dépôt de 20 nm d'or sur un substrat de graphite clivé à l'air, puis introduit dans l'enceinte ultravide afin d'élaborer la surface d'or. Après évaporation, l'échantillon, présenté sur la topographie VIII.9a, est formé d'un empilement de plateaux d'or séparés par des marches monoatomiques de hauteur moyenne égale à 2.35 Å.

Le dernier plateau se termine par un ou plusieurs îlots de hauteur monoatomique et d'orientation cristallographique [111]. Cette orientation est confirmée par les topographies obtenues en résolution atomique (figure VIII.9b). La topographie VIII.9a présente deux îlots de forme hexagonale et de tailles différentes, qui se sont développés sur le même plateau.

Les images présentées sur la figure VIII.10 ont été obtenues à l'aide d'une pointe en tungstène

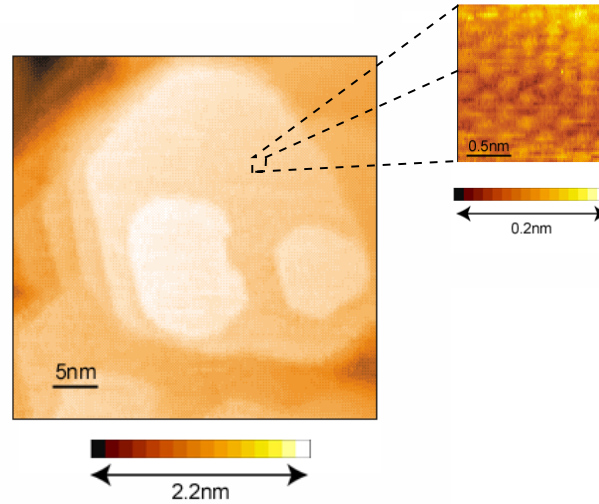


FIG. VIII.9 – a) Topographie du dépôt d'or d'épaisseur 20 nm sur substrat de graphite [$I_t=0.5$ nA, $V_p=1$ V] et b) résolution atomique sur un plateau d'orientation cristallographique [111] [$I_t=7$ nA, $V_p=2$ V].

métallisée avec de l'or. Les conditions tunnel utilisées pour ces images sont : un courant tunnel égal à 6 nA et une tension de polarisation de 2.5 V. La topographie montre les plateaux comparables à ceux de la figure VIII.9a. Sur l'image photon, un contraste lumineux apparaît entre les marches monoatomiques et les plateaux.

Une étude plus précise de ce contraste a été réalisée le long du profil de la ligne A représenté figure VIII.11a. Ce profil est mis en évidence sur le haut de la figure VIII.11b. Les bas de marches le long de ce profil ont été numérotés de 1 à 4, les hauts de marche de 1' à 4'. Le bas de la figure VIII.11b montre le signal enregistré en chaque point du profil. Les traits blancs verticaux permettent de repérer la position des marches sur le profil photon.

Le nombre de photons semble homogène sur les terrasses mais également sur le plateau le plus élevé où il peut atteindre 9000 coups/s. Autour des marches, le nombre de photons chute considérablement, atteignant une valeur voisine de 3500 coups/s. L'extension en largeur de la zone de faible émission, évaluée à environ 2.2 nm, semble identique selon que la pointe monte ou descend les marches. Cela permet d'écarter une interprétation basée sur des variations importantes de courant au passage des marches, variations qui seraient liées à un réglage trop approximatif de la boucle d'asservissement.

La comparaison des deux profils montre que pour les points 1,2 et 4, les variations du rendement émissif débutent approximativement au bas de la marche. En revanche, la correspondance entre le haut des marches 1',2' et 4' et les variations du signal lumineux est moins évidente.

Il semble que la zone de la surface sur laquelle le rendement d'émission est faible s'étende en bordure de terrasse (le cas 3 est particulier car la résolution du profil photon n'est pas assez bonne pour discerner 3 et 4').

Une image centrée sur le plateau, et en particulier sur la marche (1-1') a permis de confirmer

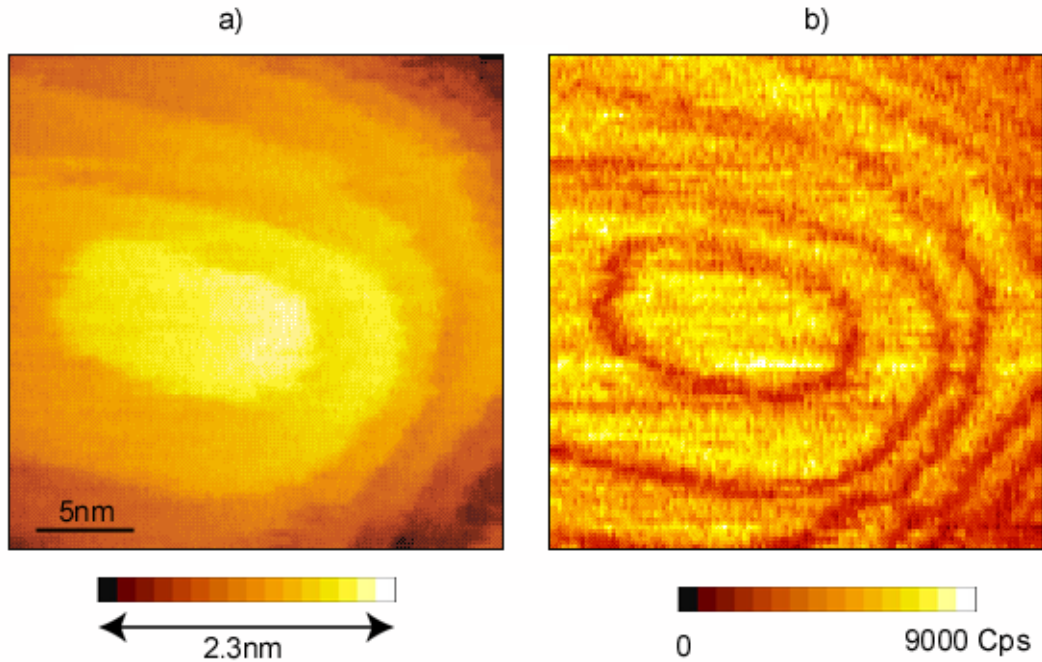


FIG. VIII.10 – a) Topographie tunnel d'un empilement de plateaux d'or et b) image photon montrant une variation d'intensité sur les marches monoatomiques [$I_t=6$ nA, $V_p=2.05$ V]

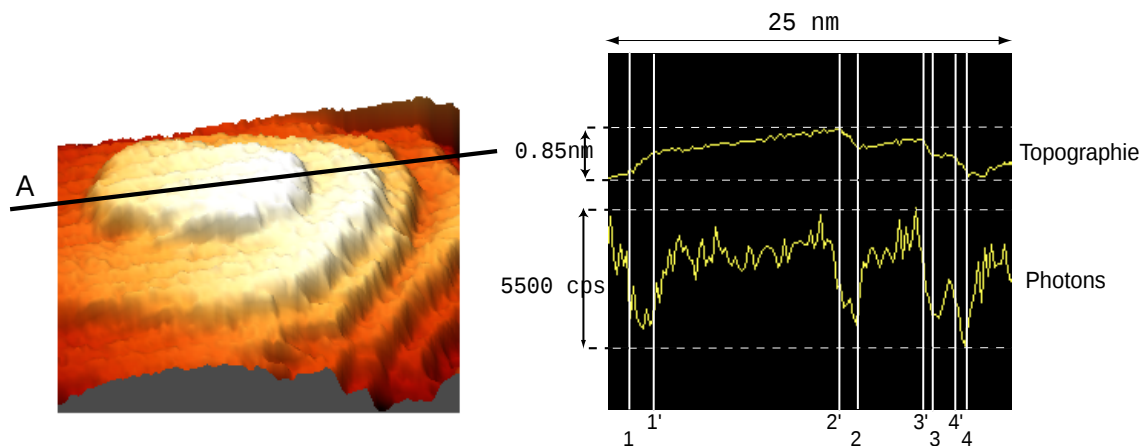


FIG. VIII.11 – a) Représentation à 3D de la topographie de la figure VIII.10a, et b) profils topographique et photon enregistrés suivant la coupe de direction A

les observations précédentes. Le profil le long de cette marche montre la correspondance entre le bas de la marche et la chute du nombre de photons détectés. La comparaison des deux profils (figure VIII.12) montre que le rendement émissif redevient comparable à celui observés sur le plateau à environ 1 nm du sommet de la marche. La largeur de la zone sur laquelle s'étend la baisse d'intensité de l'image VIII.10 est égale à 2.2 nm.

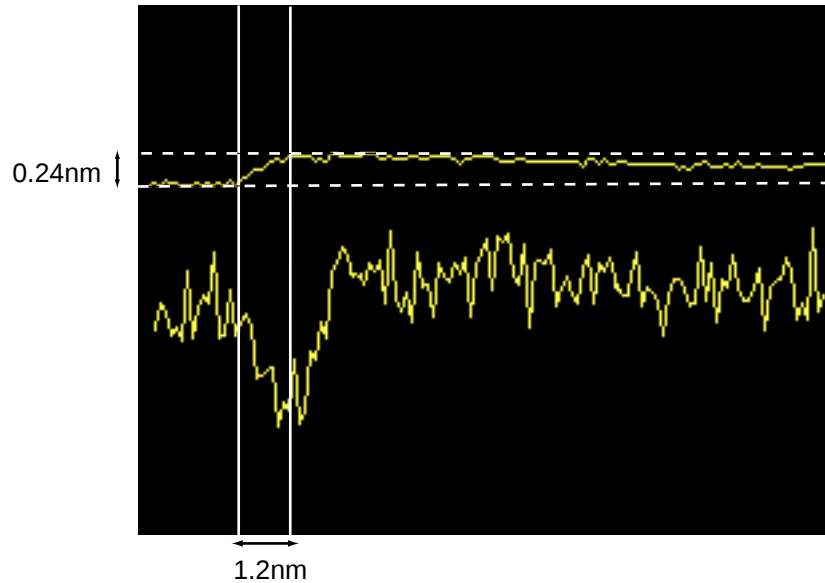


FIG. VIII.12 – Profil topographique et variations du signal optique enregistrés perpendiculairement à une marche monoatomique sur Au(111)

Comme nous le verrons, l'interprétation de ces contrastes passe par une étude spectroscopique locale. Toutefois, le fait de travailler à température ambiante peut provoquer une diffusion des atomes en bord de marche et rend difficile l'acquisition de spectres sur plusieurs secondes au voisinage de ce type de structure.

VIII.4 Résolution atomique

Des images en résolution atomique de la surface précédente montrant l'orientation cristalline [111] des plateaux ont pu être enregistrées. Un exemple était présenté sur la figure VIII.9b. La corrélation entre la résolution atomique et l'image photon enregistrée simultanément a pu être obtenue grâce à une pointe en tungstène métallisée avec de l'or.

Deux images typiques sont présentées sur la figure VIII.13.

La topographie a) présente les atomes ordonnés suivant un réseau hexagonal, caractéristique de la face (111) d'un cristal cubique à face centrée. Il faut rappeler qu'une image classique

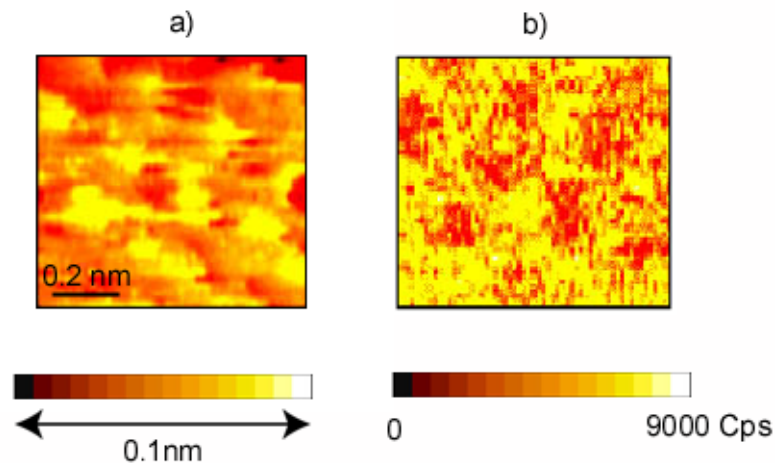


FIG. VIII.13 – Résolution atomique sur la topographie a) et sur l'image photon b) [$I_t=8$ nA ; $V_p=2$ V]

en résolution atomique est acquise avec une tension ne dépassant pas quelques centaines de millivolts, or la figure VIII.13 a été obtenue avec une tension de polarisation égale à 2 V. Un autre paramètre à prendre en compte est la vitesse de balayage : elle est ici très faible, voisine de 1s/ligne afin d'avoir un nombre élevé de photons détectés et un bon contraste.

L'image photon VIII.13b quant à elle présente un contraste entre le sommet des atomes et les creux entre atomes. Le rendement sur les atomes représente 70% du rendement total mesuré dans les creux. La position des atomes a été représentée par des points noirs sur la topographie VIII.14a, et le même motif a été représenté sur l'image photon VIII.14b. Ces résultats montrent que la diminution du nombre de photons intervient sur le haut des atomes ce qui souligne également la figure VIII.14a.

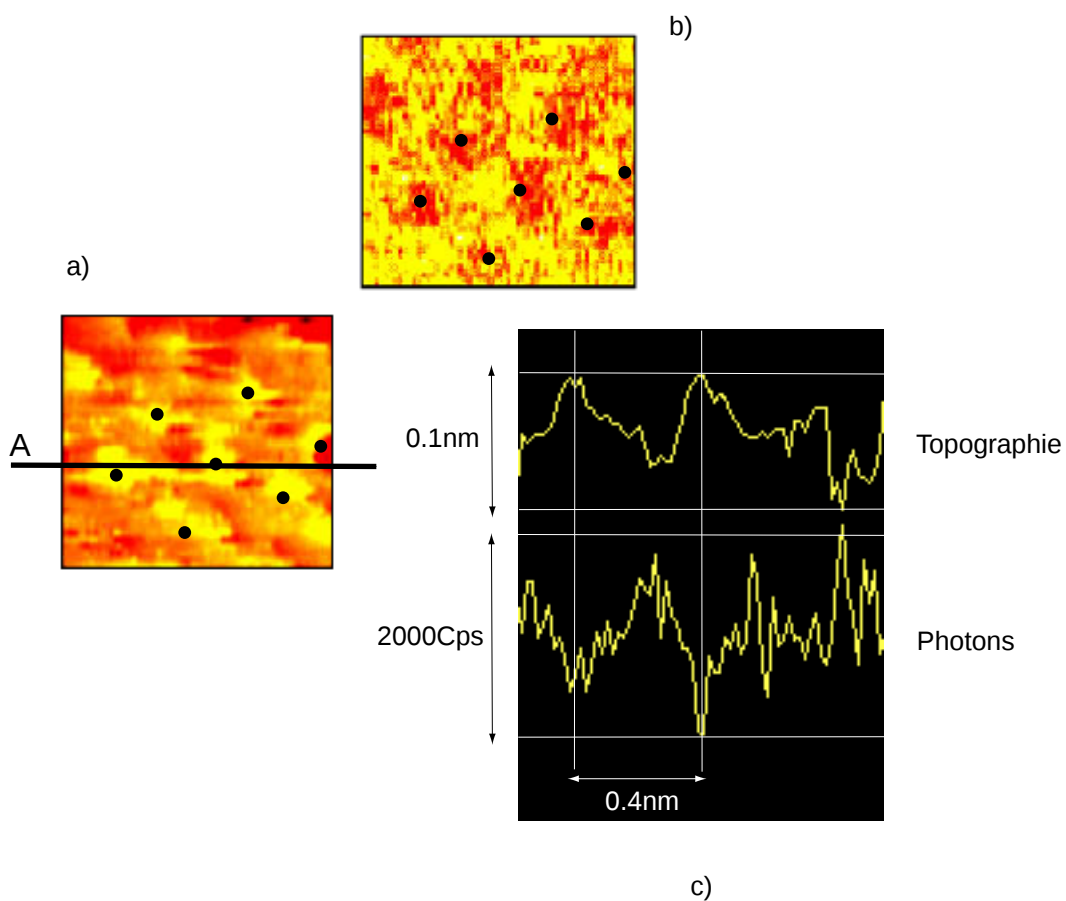


FIG. VIII.14 – Positions des atomes a) sur la topographie et b) sur l'image photon. c) Profil topographique et variations du signal lumineux le long de la droite A.

Rôle de la pointe sur le processus émissif

IX.1 Pointe simple

Les échantillons utilisés pour ce type d'étude sont particuliers car nanostructurés. Ils sont constitués par des films d'or d'épaisseurs 0.4 et 3.5 nm, déposés sur substrat de MoS₂ chauffé à 300°C.

Ces deux échantillons présentent la même morphologie de surface illustrée sur la figure IX.1a.

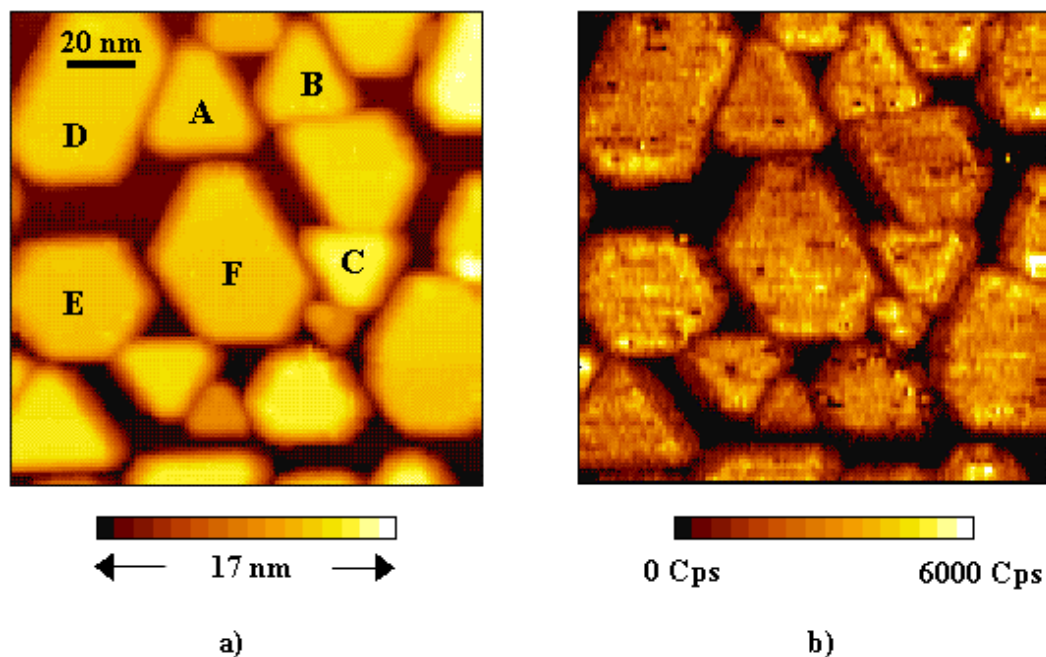


FIG. IX.1 – a) Topographie STM d'une couche d'or de 3.5 nm déposée sur MoS₂ chauffée à 300°C et b) image photon enregistrée simultanément à la topographie [$I_t=30$ nA, $V_p=2.5$ V].

La topographie montre des îlots en forme de prisme droit à base triangulaire équilatérale avec des côtés variant entre 10 et 35 nm, tels que A, B et C. Ces îlots sont caractéristiques du premier stade de croissance de l'or sur ce type de surface. D'autres îlots, générés par la coalescence des précédents, ont une forme assimilable à des prismes à base hexagonale tels que D, E et F. La rugosité de l'échantillon est voisine de 15 nm. Cette valeur correspond à la hauteur moyenne des îlots. Une image photon IX.1b a également été enregistrée durant l'acquisition de la topographie tunnel de la figure IX.1a avec $I_t=30$ nA et $V_p=2.5$ V. Cette image montre une intensité lumineuse homogène sur les îlots et l'absence de lumière émise sur le substrat de MoS₂.

Un spectre, acquis avec la pointe en point fixe au dessus du centre d'un îlot, est présenté sur la figure IX.2.

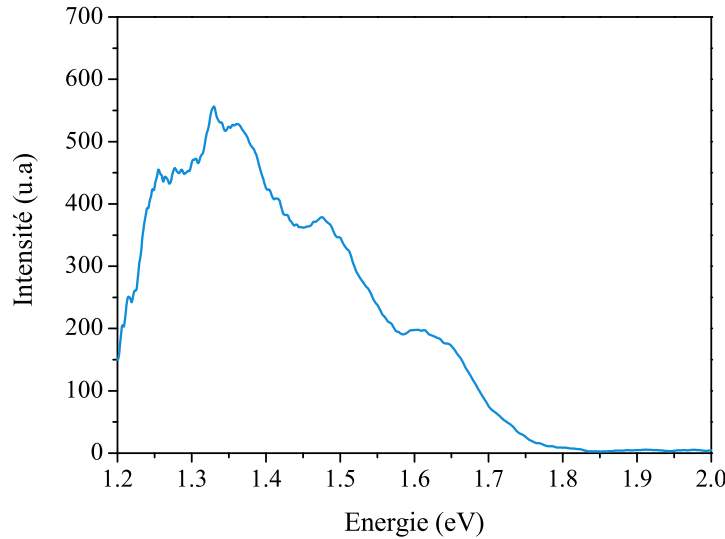


FIG. IX.2 – Spectre acquis avec la pointe positionnée au dessus du centre d'un îlot [$I_t=5$ nA, $V_p=2.5$ V et $t = 60$ s].

Ce spectre présente plusieurs pics (d'énergies 1.33, 1.48 et 1.62 eV) et s'étend dans une gamme d'énergie allant de 1.2 à 1.80 eV, cette dernière valeur représentant le seuil haute énergie. Comme dans le cas de l'échantillon d'épaisseur déposée égale à 6 nm déjà présenté, un désaccord entre l'énergie injectée et celle recueillie a été constaté. Celui-ci sera étudié dans le prochain chapitre. Nous donnerons ici simplement une valeur de l'écart observé. Celui-ci atteint $\Delta E = 2.5 - 1.80 = 0.700$ eV pour cet îlot et dans les conditions tunnel choisies. Précisons que cet écart n'a aucune influence sur l'étude qui sera présentée par la suite.

La pointe utilisée, formée d'un seul apex, possède la particularité de pouvoir imager des îlots

de rugosité élevée. Cela impose un angle d'ouverture de l'apex très petit ($< 15^\circ$) afin que la pointe puisse imager le substrat entre les îlots.

IX.2 Pointe formée de deux apex

Les travaux présentés dans ce paragraphe ont permis d'étudier les effets sur l'émission de photons d'une pointe en or possédant deux apex. En général, l'apex le plus proche de la surface sert à établir le courant tunnel, cependant si la rugosité de l'échantillon est importante, un apex secondaire peut servir à transmettre le courant lorsque le premier se situe dans un creux de la surface.

La surface peut alors être utilisée pour imager la pointe. Un îlot triangulaire de hauteur 4.1 nm et de côté 25 nm a été étudié grâce à cette pointe. Cet îlot imagé par les deux apex "1" et "2" est visible sur la topographie a) de la figure IX.3 sur laquelle figure également l'image photon b) acquise simultanément. Cette dernière présente un contraste lumineux très faible entre l'image

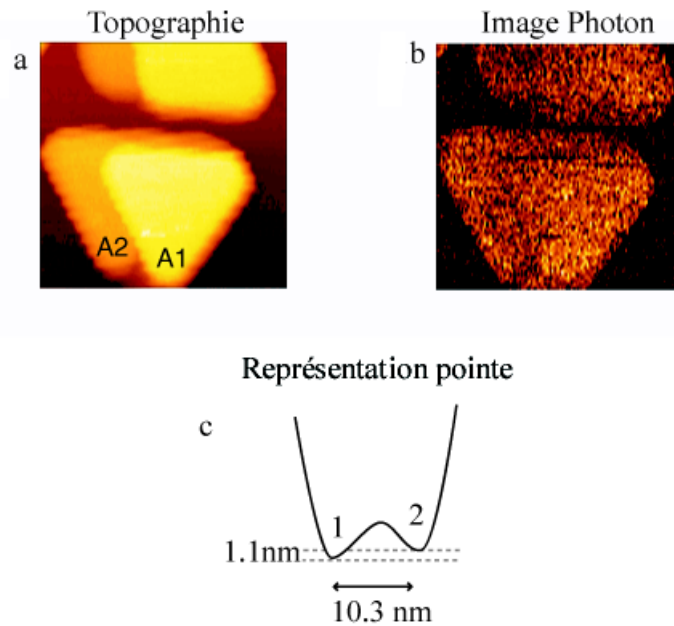


FIG. IX.3 – a) Topographie tunnel et b) image photon de l'échantillon d'Au/Mo₂ d'épaisseur 0.4 nm, obtenues grâce à la double pointe schématisée en c). [$V_p = 2.3$ V, $I_t = 5$ nA].

A1 et l'image A2 de l'îlot, l'intensité étant légèrement plus importante pour A1.

Un schéma de la pointe a été réalisé grâce aux données obtenues sur la topographie (figure IX.3a) et montre les deux apex 1 et 2 ayant permis de réaliser les images A1 et A2 de l'îlot métallique. Ces deux apex sont distants de 10.3 nm et la hauteur entre apex est voisine de 1.1

nm.

Des spectres ont été acquis en point fixe avec les deux apex de cette pointe. Pour cela, dans un premier temps, la pointe a été placée sur la zone A1 de la topographie a), l'apex 1 étant, dans ce cas, responsable de la transmission du courant tunnel. L'acquisition d'un spectre pendant un temps de 100 s a été réalisée. La pointe a été ensuite déplacée sur la zone A2 afin d'enregistrer un deuxième spectre cette fois avec l'apex 2 et en utilisant les mêmes conditions d'acquisition que le spectre précédent. Les deux spectres sont présentés sur la figure IX.4. Ils s'étendent de 1.2 à 1.75 eV et sont composés d'un seul pic centré à 1.32 eV. La seule différence entre ces spectres

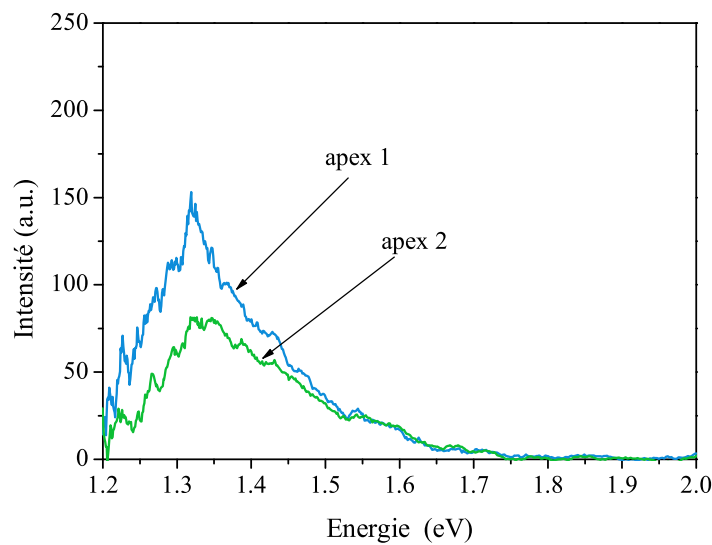


FIG. IX.4 – Spectres acquis avec les deux apex "1" et "2" sur l'îlot de la figure IX.3 ($V_p = 2.3$ V, $I_t = 5$ nA, $t = 100$ s)

concerne leur intensité. Cette variation d'intensité était déjà perceptible sur les images photon ; elle est confirmée ici par la spectroscopie des photons émis. Cette étude montre ainsi que les deux apex jouent le même rôle sur la répartition spectrale des photons émis, et qu'aucun décalage en énergie n'est observé.

L'étude qui a suivi, a consisté à observer le comportement de ce même îlot après modification de l'un des deux apex, l'intérêt étant d'observer l'influence d'une modification de la pointe sur le processus émissif. L'apex 2 a été choisi lors de ces expériences. La manipulation a consisté à déplacer la pointe sur un îlot voisin et à réaliser une topographie de cet îlot avec la double pointe afin de placer celle-ci sur la zone dans laquelle seul l'apex 2 intervient. Un bref contact, comparable à celui décrit dans le paragraphe I.2 est ensuite réalisé, provoquant l'apparition d'un

dépôt sur cet îlot. L'apex 1 n'est pas modifié lors du contact, car celui-ci est positionné à gauche de l'apex 2 donc à quelques nanomètres de l'îlot. Une topographie de l'îlot de départ est à nouveau réalisée simultanément à une cartographie photon, et l'expérience est renouvelée 2 fois. Une représentation de la pointe à partir de la topographie de l'îlot est réalisée après chacune des modifications imposées à la pointe.

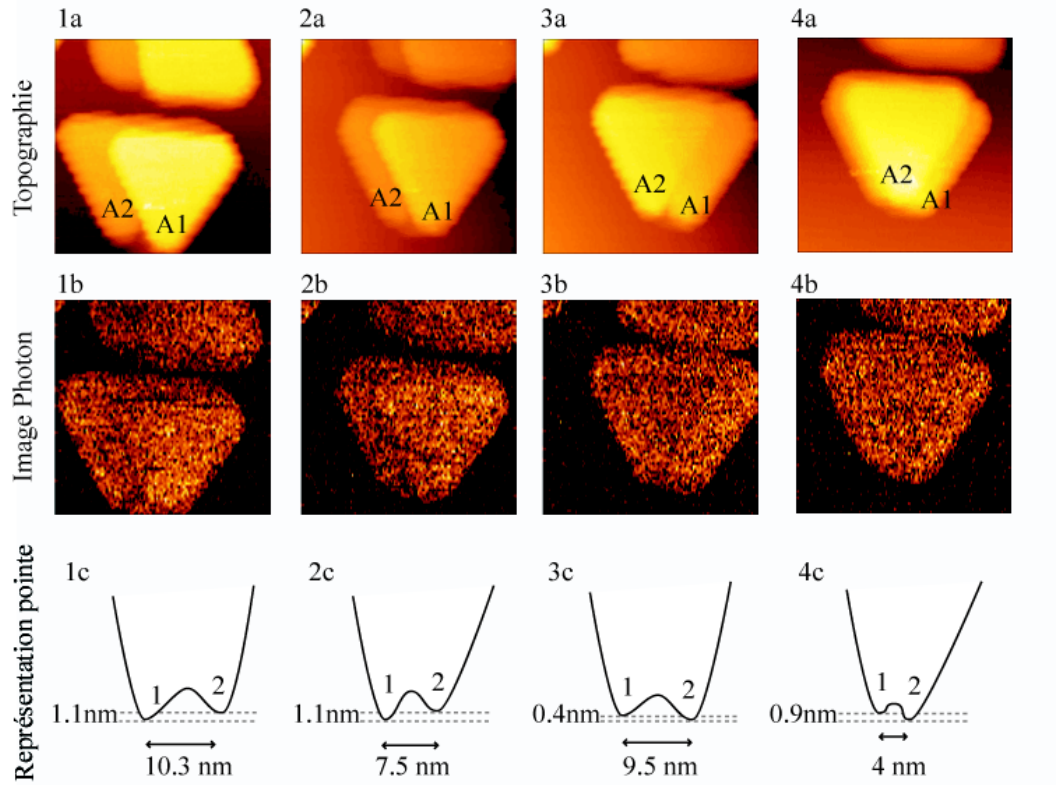


FIG. IX.5 – 1a-4a Topographies réalisées successivement après modification de la double pointe, 1b-4b images photon respectives, et 1c-4c évolutions de la double pointe lors de ces modifications [$V_p = 2.3$ V, $I_t = 5$ nA]

Les résultats sont présentés sur la figure IX.5. Les images 1a), b) et c) sont respectivement la topographie, l'image photon et la représentation 2D de la pointe avant modification de la pointe, (figure IX.3).

Après le premier contact, la hauteur entre les deux apex n'a pas varié. En revanche, leur distance a diminué comme cela apparaît sur la topographie 2a). Cette modification de la pointe est représentée sur la figure 2c). Le faible contraste est toujours visible sur la cartographie 2b). La deuxième modification de pointe a eu pour effet de provoquer l'allongement de l'apex 2 (bien qu'un dépôt ait été réalisé sur l'îlot voisin) et une augmentation de la distance entre les deux apex. La topographie 3a) est désormais inversée : c'est l'apex 2 qui est désormais le plus proche

de la surface, et c'est lui qui permet d'imager la plus grande zone de l'îlot. La représentation 3c) montre un écart en hauteur égal à 0.4 nm et une distance entre apex de 9.5 nm. Le contraste lumineux est toujours présent entre les deux apex sur l'image photon 3b) : la zone imagée avec l'apex 1 possède toujours une intensité légèrement plus importante que celle imagée avec l'apex 2.

Enfin, une dernière modification de l'apex 2 montre, sur la topographie 4a), un nouvel allongement de celui-ci, et un rapprochement entre les deux apex. Les écarts de distance entre les deux apex représentés sur la figure 4c), sont désormais de 0.9 nm pour la hauteur et de 4 nm pour la distance. Il semble sur l'image photon 4b) que l'émission soit homogène, mais ceci n'a pu être confirmé par une étude spectrale étant donné la difficulté de localiser l'apex 1 sur la zone A1 de largeur égale à 4 nm, pendant plusieurs dizaines de secondes.

En conclusion, cette étude a permis de montrer que la répartition spectrale est sensiblement la même pour deux apex voisins de 10 nm et qu'une modification de l'un des deux apex, à l'échelle de quelques nanomètres, n'engendre pas de modifications sensibles sur le processus d'émission.

IX.3 Pointe multiple en un même point de la surface

Des images enregistrées avec une pointe en or différente de celle utilisée précédemment ont été réalisées et sont présentées sur la figure IX.6. La topographie montre des îlots comparables à ceux observés précédemment sur la figure IX.1a. Cependant, le substrat est très peu visible et les îlots semblent empilés les uns sur les autres. L'image photon IX.6b montre comme en IX.1b, qu'aucun photon n'est émis sur le substrat. Par contre, le rendement émissif diffère d'un îlot à l'autre.

Une analyse détaillée de la topographie en tenant compte à la fois de la géométrie particulière de l'échantillon mais aussi des différents contrastes apparaissant sur les îlots, est présentée sur la figure IX.6c. Elle montre que les îlots les plus hauts sont imagés plusieurs fois par une pointe multiple possédant des apex que nous appellerons 1, 1' et 2. Cette figure révèle la présence de trois images du même îlot H sur l'image finale de la surface, le même phénomène se produisant avec l'îlot G. Les différentes images des deux îlots H et G sont appelées (H_1 , $H_{1'}$, H_2) et (G_1 , $G_{1'}$, G_2), selon l'apex avec lequel le courant tunnel s'est établi. Ces images ont été entourées respectivement par un trait épais, un trait discontinu et en trait pointillés sur la figure IX.6c.

La géométrie de la pointe a pu être déduite de l'analyse de la topographie tunnel IX.6a et a été représentée sur le dessin à 3D de la figure IX.7. Les trois apex 1, 1' et 2 sont mis en évidence (l'axe x est parallèle au côté gauche de l'image IX.6a). La flèche V_1 de la figure IX.7 indique la

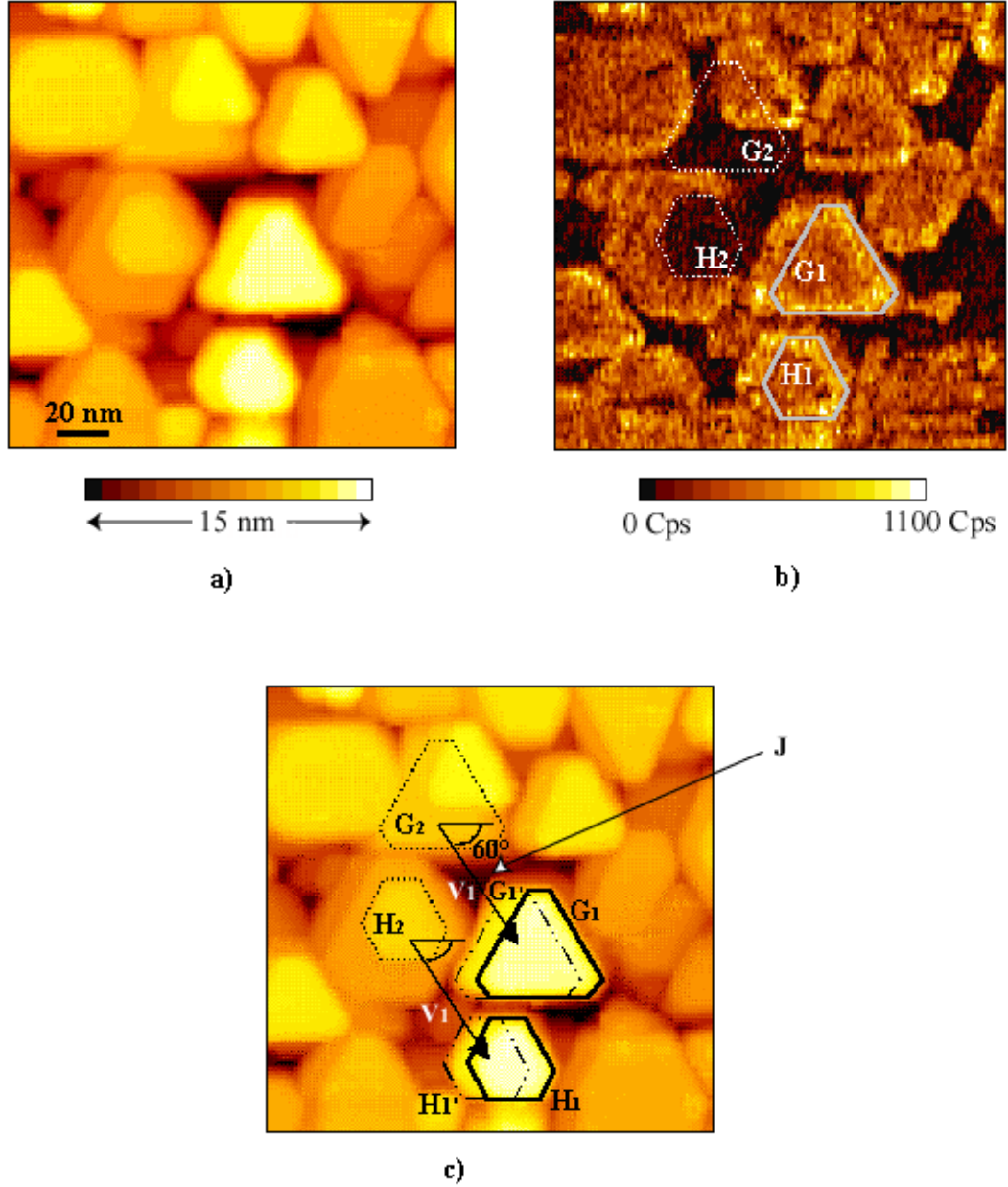


FIG. IX.6 – a) Topographie réalisé avec une pointe multiple, et b) cartographie photon obtenue simultanément. Les trois zones balayées par les différents apex (1, 1' et 2) sont représentées en c). [$I_t=2$ nA, $V_p=2.6$ V].

direction des deux apex principaux : 1 et 2 par rapport aux axes x et y. Cette direction est liée aux directions V_1 de la topographie IX.6c et fait un angle de 60° avec l'axe y.

La distance séparant les apex 1 et 2 a été évaluée à 55 nm sur la topographie. Celle séparant 1 et 1' vaut 12 nm. Les hauteurs entre apex valent 2 nm entre 1 et 1', et 3.6 nm entre 1 et 2. La comparaison de ces hauteurs avec la rugosité de l'échantillon mesurée (voisine de 15 nm) permet de comprendre comment les apex peuvent imager successivement les îlots de la surface.

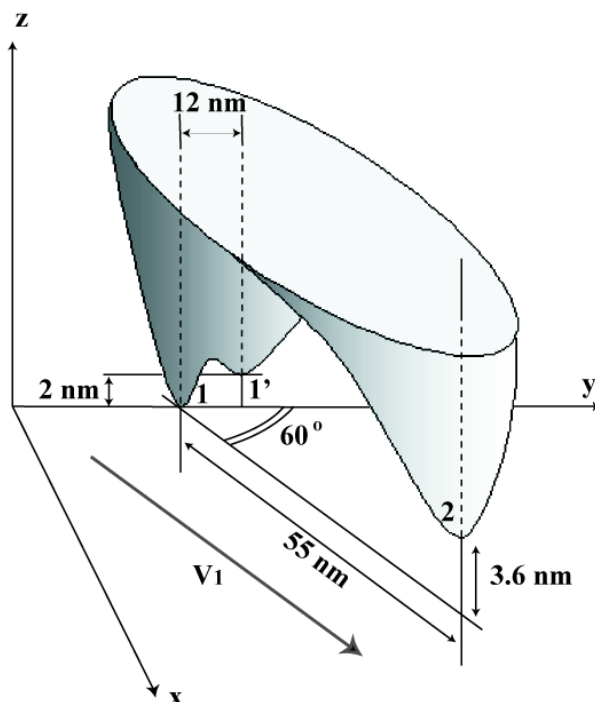


FIG. IX.7 – Représentation 3D de la pointe utilisée pour obtenir la topographie IX.6a.

Enfin, pour que l'apex 1 image le substrat au point "J" de la figure IX.6c, il faut que la pointe soit "à cheval" sur l'îlot G. Le doublet est dans ce cas dans un creux entre îlots dont la profondeur est voisine de 14 nm et ce, sans que la pointe 2 ne soit assez proche de la surface pour établir le courant tunnel. Ceci peut nous donner une information sur la forme géométrique du doublet 1-1' (sur une hauteur proche de 10 nm) et de façon intuitive sur celle de l'apex 2. Toutes ces données ont été prises en compte dans la représentation 3D et dans l'interprétation qui va suivre.

Afin de comprendre les contrastes lumineux apparaissant sur un même îlot H imagé avec les différents apex, une étude spectrale a été réalisée. A cet effet, la pointe a été déplacée de la façon suivante : dans un premier temps, l'apex 1 a été placé au dessus du centre de l'îlot le plus haut H_1 . Après acquisition du spectre, la pointe a été déplacée afin que l'apex 2 se positionne à son tour au dessus du même point de la surface, l'apex étant alors au centre de H_2 sur l'image IX.6b, puis un spectre a été acquis dans les mêmes conditions que le précédent. Deux spectres ont donc été acquis sur le même point de la surface, mais avec deux apex différents. Ils sont présentés sur la figure IX.8.

Ces spectres ont été obtenus avec une tension de polarisation de 2.6 V et un courant tunnel de 10 nA. Le spectre réalisé avec l'apex 1 présente deux pics centrés à 1.25 et 1.48 eV ; celui enregistré

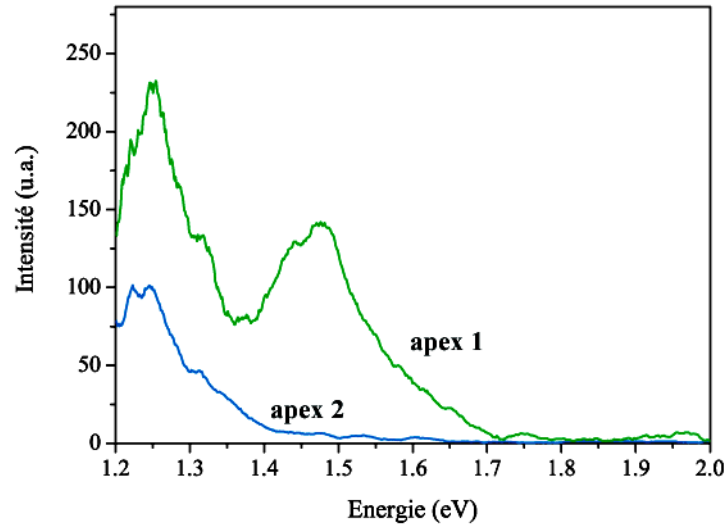


FIG. IX.8 – Spectres acquis avec l'apex 1 et 2 localisé au centre de l'îlot H de la figure IX.6a. [$I_t=10$ nA, $V_p=2.6$ V, $t = 100$ s]

avec l'apex 2 possède la même structure autour de 1.25 eV, avec une faible décroissance entre 1.4 et 1.7 eV.

La comparaison des spectres montre que l'intensité est plus faible sur le spectre acquis avec l'apex 2. Cependant, le résultat le plus important est la disparition sur le spectre "2", de la composante à haute énergie. Puisque seuls les photons émis au delà de 1.35 eV sont détectés par le photomultiplicateur, la disparition de la composante à 1.48 eV engendre une forte baisse du nombre total de photons détectés. Ceci peut expliquer le contraste observé sur la cartographie photon entre deux images du même îlot. Aucune différence n'a pu être observée entre les spectres acquis avec l'apex 1' et ceux acquis avec l'apex 1, ce qui est en accord avec le fait qu'aucun contraste sur l'image photon n'avait été observé entre H_1 et H'_1 . Ces résultats peuvent être reliés au cas de la double pointe précédemment étudiée dans le paragraphe II.2 dans lequel le doublet influençait uniquement le nombre de photons émis sans provoquer de variations sur leur répartition en énergie.

Cette étude montre ainsi que la modification apportée à la distribution des photons émis peut être attribuée à la structure de la pointe, puisque les deux apex les plus éloignés ont été localisés sur le même point de la surface pour la réalisation des spectres.

Discussion

Les résultats que nous venons de présenter montrent que la géométrie de la jonction influence fortement le phénomène lumineux. Au cours de nos travaux, nous avons observé le rôle de la surface puis celui de la pointe. La géométrie est importante car elle définit la longueur de confinement des modes plasmons excités dans la jonction. Aussi, nous allons maintenant discuter les résultats obtenus en essayant de les relier aux modèles présentés dans le premier chapitre.

X.1 Rôle de la surface

Surfaces rugueuses

Sous ultravide comme à l'air [56, 57], les surfaces d'or formées de grains montrent des contrastes lumineux sur les images photons, avec une intensité lumineuse importante aux sommets des grains, et une intensité très faible aux joints de grains. L'impossibilité à l'air de réaliser des spectres en point fixe au dessus de la surface (liée au phénomène d'extinction évoqué dans le chapitre 2) ne permet pas de montrer des variations dans la répartition en énergie des photons émis. En revanche, sous ultravide, il a été possible d'observer ce type de variation en fonction de la position de la pointe sur la surface. Les résultats obtenus suggèrent plusieurs hypothèses pour expliquer ces variations : nous discuterons tout d'abord le rôle de la cristallographie puis celui de la géométrie des structures étudiées.

Cristallographie

Tout d'abord, le décalage en énergie du pic observé sur la surface polycristalline d'or sur ITO (voir figure VIII.4), met en évidence le rôle joué par la structure particulière de ce type de surface. En effet, les différentes orientations cristallographiques du film polycristallin induisent des variations du travail de sortie d'un électron du métal et modifient la distance pointe-surface pour des conditions tunnel données (V_p , I_t). D'après le modèle de Rendell et al. [33], l'énergie $\hbar\omega$

d'un mode plasmon confiné entre une particule sphérique de rayon R séparée d'une surface plane par une distance d est donnée par :

$$\hbar\omega = \hbar\omega_{SP} \left(\frac{d}{2R} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{X.1})$$

où ω_{SP} est l'énergie d'un plasmon de volume.

Le rapport des énergies des pics peut ainsi être converti en rapport de distance :

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{X.2})$$

Le tableau X.1 montre l'écart en énergie observé entre les pics de plus grande intensité A, B et C et le rapport de distance calculé à l'aide de la formule précédente. Ce rapport représente les variations relatives de distance pointe-surface.

Pic 1	Pic 2	$ E_2 - E_1 $ (en eV)	Rapport $\frac{d_2}{d_1}$
A	B	0.103	1.33
B	C	0.067	1.19
A	C	0.170	1.59

TAB. X.1 – Tableau donnant les décalages en énergie des pics de la figure VIII.4 et les variations relatives de distance pointe-surface calculées à partir de l'équation X.2

Un travail de sortie ϕ_1 égal à 5.2 eV (valeur approximative du travail de sortie de l'or) a été utilisé pour calculer une distance théorique d_{T1} en utilisant une extension à 3D du modèle de Simmons pour le calcul du courant tunnel [79]. Dans ce modèle, la largeur de la barrière d'énergie potentielle dépend de x et de z (l'axe Ox étant parallèle à la surface et Oz normal à la surface) et s'écrit $\Phi(x, z)$. Ainsi, la densité de courant calculée J dépend de x et le courant tunnel est donné par la relation :

$$I = \int \int J(x) \cdot d^2x = \int_0^\infty J(x) \cdot 2\pi \cdot x \cdot dx \quad (\text{X.3})$$

Cette intégrale dépend de la forme de la pointe contenue dans $J(x)$.

Dans, notre calcul, une seconde valeur du travail de sortie ϕ_2 , liée à la distance d_{T2} , est recherchée afin d'obéir à la relation :

$$\frac{d_{T2}}{d_{T1}} = \frac{d_2}{d_1} \quad (\text{X.4})$$

Le résultat de ces calculs montre qu'il est nécessaire d'avoir une variation de travail de sortie telle que $\phi_1 - \phi_2 = 2eV$ entre le point 2 et le sommet du grain, pour qu'il y ait accord avec

l'écart en énergie mesuré, soit 170 meV. Sur des surfaces d'or, le travail de sortie est de 5.1 eV sur des surfaces polycristallines et de 5.47 eV pour la surface d'Au(100). Or, le travail de sortie mesuré par STM est généralement inférieur aux valeurs obtenues par d'autres techniques [65]. Ce phénomène est lié à l'influence de paramètres tels que la contamination, l'orientation cristallographique, la géométrie de la pointe sur la mesure effectuée. Il est donc possible que des variations du travail de sortie ϕ se produise entre différentes zones de cet échantillon et expliquent en partie les résultats obtenus.

D'autre part, la cristallographie de la surface paraît également jouer un rôle fondamental dans l'énergie des photons émis sur la calotte sphérique ou sur le plateau d'or (voir figure VIII.8). Nous avons observé des spectres différents entre le plateau qui possède une orientation cristallographique bien définie de type [111], et la calotte sphérique déposée par la pointe qui peut être assimilée à celle d'un cristal amorphe. Ces différences de structure peuvent également modifier le travail de sortie entre les deux lieux d'acquisition des spectres et engendrer ainsi une modification de l'énergie des photons émis.

Géométrie

La seconde hypothèse que l'on peut évoquer pour expliquer les phénomènes observés sur des surfaces courbes est la géométrie de cette surface. Ceci a été montré par exemple par Bischoff et al. [80] qui ont observé un décalage de l'énergie des pics de l'ordre de 130 meV lorsque le diamètre du grain passe de 15 à 10 nm. Or, le grain de la figure VIII.1 semble formé d'un empilement de grains de diamètres décroissants (de 80 à 40 nm environ). Ainsi lorsque la pointe se déplace vers le sommet, c'est à dire sur des îlots de tailles décroissantes, l'énergie du pic principal se décale de 170 meV vers les hautes énergies. Ces résultats sont comparables à ceux de Bischoff et al. d'un point de vue énergétique bien que des différences apparaissent au niveau de la taille des îlots étudiés. De plus, connaissant la topographie du substrat avant le dépôt, il est peu probable qu'un tel empilement se soit réalisé lors de l'élaboration. Il est par contre plus probable que la morphologie du film ait été engendrée par une coalescence de différentes zones conduisant à un recouvrement.

Le confinement des modes plasmons sous la pointe est un autre paramètre qui peut induire le comportement observés sur les spectres. Toujours dans le cas de la surface Au/ITO, l'énergie des modes plasmons décroît lorsque leur confinement augmente [38]. Ainsi entre les points 1 et 4, le confinement de la jonction change : il est en particulier plus important lorsque la pointe se trouve dans la dépression (points 1 et 2) que sur la calotte. Ainsi, nous pouvons dire que le

décalage vers les hautes énergies du mode principal ($A \rightarrow B \rightarrow C$) est lié à une diminution du confinement vers le sommet en accord avec les prédictions théoriques [38].

Contrairement au cas précédent, l'étude comparative des spectres acquis sur la sphère et le plateau (voir figure VIII.8) montre que la géométrie particulière de la surface peut imposer l'énergie des modes excités. Dans la littérature, des contrastes lumineux sur des cartographies photons ont été mis en évidence entre des surfaces planes et des îlots de Cu sur des surfaces de Cu(111) et des dépôts d'argent sur Si(111) [49, 71], les îlots observés possédant un diamètre de 25 nm et une hauteur voisine de 5 nm. Récemment, des îlots d'or de dimensions comparables réalisés par des pulses de tension ont été observés par Silly et al. [65]. Une étude des cartographies photons a révélé un rendement d'émission faible en bord d'îlot et plus fort sur la sphère, résultats conformes à nos observations. Dans toutes ces études, l'augmentation d'intensité lumineuse est observée sur la protubérance. Ceci est en accord avec la théorie qui prévoit une intensité lumineuse plus importante sur une surface rugueuse que sur une surface plane [34].

L'étude des spectres montre donc que le nombre de modes excités est différent entre le plan et la calotte sphérique. De nouveaux modes peuvent être imposés par la courbure de la surface qui modifie la cavité dans laquelle sont confinés les modes. Nous ne pouvons également pas exclure l'existence de modes propres à l'intérieur de la calotte sphérique qui seraient responsables des pics observés sur les spectres.

Surfaces planes

Nous avons également montré que la surface joue un rôle sur le processus d'émission à l'échelle atomique. Les contrastes lumineux présents sur les marches monoatomiques de la figure VIII.10 illustrent le phénomène. Un contraste de ce type a été mis en évidence pour la première fois par Berndt et al. [49, 71] sur Au(110) et à 1D. L'observation de marches doubles de Cu(111) par ce dernier, a conduit à une interprétation basée sur la géométrie de la jonction tunnel au voisinage de la marche. En effet, selon cette interprétation, le vecteur densité de courant tunnel change de direction par rapport à la normale à la surface lors du passage de la pointe au dessus de la marche. Ces changements de direction engendrent des variations de la probabilité de transition inélastique.

Des marches sur des surfaces d'Au(111) et d'Ag(111), surfaces choisies pour leurs propriétés émissives, ont depuis été étudiées [72, 73, 74]. Très récemment, il a été montré que l'interprétation du contraste nécessitait une étude spectrale localisée au voisinage de la marche. Les résultats montrent un décalage des spectres vers le bleu lorsque la pointe approche de la marche par le

haut et un décalage vers le rouge dans le cas où la marche est approchée par le bas. Une série de spectres a également été acquise perpendiculairement à une marche monoatomique d'Ag(111). La positions du pic (en longueur d'onde) lors du passage sur la marche a été représentée par Aizpurua et al. [74] (figure X.1).

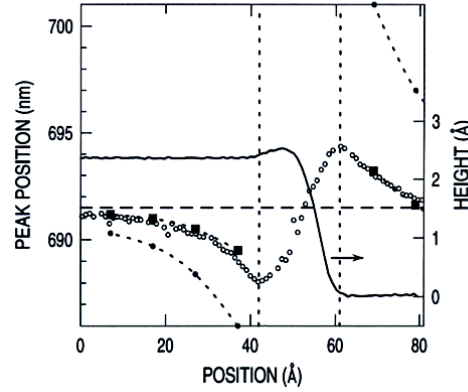


FIG. X.1 – Profil d'une marche monoatomique d'Ag(111). Les cercles représentent la position des pics sur les spectres acquis le long du profil. Les carrés noirs et points noirs représentent les valeurs calculés dans le cas respectivement d'une marche et d'un îlot. D'après [74].

On perçoit nettement le long du profil, le décalage en longueur d'onde des pics (décalage dont la valeur maximale est de ± 3 nm) par rapport à la position des pics lorsque les spectres sont acquis sur le plateau ($\lambda = 691.5$ nm). La position de ces pics dépend des paramètres géométriques décrivant la pointe (ϕ , b , d de la figure II.11 du chapitre 1). Selon les auteurs, une faible variation de la distance verticale pointe-surface joue un rôle important dans le décalage des pics. Au voisinage de la marche (distance inférieure à 5 nm), la présence de la pointe entraîne une variation de la densité de charge de surface. Le facteur d'exaltation $G(r, r', \omega)$ pour la géométrie de jonction considérée a été calculée dans le cas de la marche monoatomique (carrés noirs) et d'un îlot de hauteur $h = 2.36$ Å (points noirs). Les calculs donnant la position des pics montrent que le décalage est plus important dans le cas d'un îlot comparé à celui d'une marche seule.

Dans notre étude, une baisse de l'intensité au voisinage de la marche a été observée grâce à la cartographie photonique. L'étendue de la zone sur laquelle la variation d'intensité est observée est fortement corrélée aux résultats observés par Hoffmann et al. [73], notamment sur le haut de la marche. Pour interpréter ce type de contraste, la spectroscopie fait certainement défaut. Malgré celà, il est possible que ce contraste soit attribué à des photons de faible énergie indétectables par le photomultiplicateur. Dans ce cas, le décalage du spectre se fait vers les hautes longueurs

d'onde dans la zone de contraste, et en particulier sur le haut de la marche.

L'obtention d'un contraste photon en résolution atomique obtenu pour la première fois à deux dimensions sur une surface d'Au(111) (voir figure VIII.13), montre que malgré une corru-gation très faible de cette surface, il est possible d'observer des variations d'intensité lumineuse. L'arrangement hexagonal est observable sur les deux images : la topographie et la cartographie photon, et l'inversion de contraste lumineux est comparable aux précédents résultats publiés par Berndt et al. [45]. Ces contrastes à l'échelle atomique sont attribués à des variations du couplage électromagnétique entre la surface et la pointe lorsque cette dernière est située sur un atome ou entre deux atomes.

X.2 Rôle de la pointe

Les phénomènes discutés précédemment génèrent à la fois des contrastes lumineux et des variations en énergie des photons émis jusqu'à l'échelle atomique. Dans tout les cas présentés, nous avons considéré que la pointe n'avait aucune influence sur le phénomène et que seules des structures particulières présentes sur la surface étaient responsables de ces observations.

Les échantillons étudiés par la suite ont démontré que différents apex d'une même pointe pouvaient fortement influencer l'émission de photons. La fabrication de pointes en or par arrachement provoque la création d'une multitude d'apex. Leurs effets sont minimes tant que l'étude porte sur des surfaces relativement planes. Ce phénomène apparaissant comme un handicap dans les expériences classiques de topographie tunnel apporte ici une information essentielle montrant l'importance de la pointe dans le processus émissif.

Les échantillons présentent plusieurs avantages. D'une part, la géométrie des îlots étudiés (triangulaire ou hexagonale..) permet de mettre en évidence facilement le phénomène de double pointe mais également de repérer les îlots imagés plusieurs fois. D'autre part, la rugosité voisine de 15 nm permet d'avoir une information sur la pointe en remontant de façon approximative à la forme de l'apex. L'association des trois informations données par le dispositif révèle que la morphologie de la pointe peut altérer les propriétés d'émission de la surface.

D'après les modèles exposés dans le chapitre 1 et en particulier celui d'Aizpurua [38], les modes excités dans la cavité dépendent de la géométrie de la pointe. Les paramètres importants contrôlant cette géométrie vont être l'angle d'ouverture qui induit des variations de la longueur de confinement L des modes (définie au chapitre 1), et le rayon de courbure qui controle l'intensité. Ainsi, des variations de la forme de la pointe par contact avec la surface doivent engendrer un changement de forme des spectres. Ceci a été montré par Hoffman et al. [81]. Dans cette étude,

les quatre spectres acquis sur une terrasse parfaite d'Au(111) après modification de l'apex de la pointe, montrent à la fois des variations d'intensité et un décalage des modes excités. Selon les auteurs, le paramètre b lié au rayon de courbure de l'apex varie lors du contact de la pointe alors que l'angle d'ouverture reste inchangé.

Selon Meguro et al. [82], la multiplicité des pics apparaissant sur les spectres acquis sur des surfaces d'Au(111) peut être expliquée par deux longueurs de confinement dues à l'aspect elliptique de l'extrémité de la pointe. Les auteurs ont représenté, dans le cas d'une jonction or-or et pour une distance pointe-surface $d = 0.5$ nm, l'évolution de l'énergie des pics des spectres en fonction de la longueur de confinement L pour chaque mode excité. Ainsi, en faisant coïncider

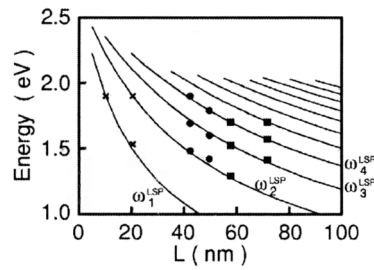


FIG. X.2 – Relation entre l'énergie des modes plasmons d'interface et la longueur de confinement L . D'après [82].

l'énergie des différents pics observés sur leurs spectres avec cette courbe, ils ont pu mettre en évidence deux longueurs de confinement liées à la pointe utilisée. Ces longueurs sont représentées pour chacune des trois pointes considérées (croix, rond, carré) sur la figure X.2.

Dans notre cas, différentes pointes ont été testées constituées d'un, deux ou plusieurs apex. Les spectres acquis avec la pointe à un seul apex présentent plusieurs modes excités indépendants de l'îlot étudié.

En revanche, des spectres d'intensités différentes ont été obtenus avec les apex 1 et 2 du doublet de la figure IX.3. Ainsi, chacun des apex distants de 10.3 nm fixe le nombre de photons émis, tandis que les modes excités sont influencés par la totalité du doublet. Nous attribuons cela à l'existence d'une longueur de confinement globale pour les deux apex.

Enfin, dans le cas de la pointe multiple (voir figure IX.8), des spectres acquis en un même point de la surface avec deux apex de géométrie différente, montrent que les modes excités peuvent être différents. Par contre, les spectres acquis avec chacun des apex du doublet ne présentent pas de différence. Ainsi, comme dans le cas précédent, nous pouvons leur associer une longueur de confinement commune.

Pour interpréter les différents modes obtenus sur nos spectres et leur évolution selon la pointe étudiée, nous avons utilisé la courbe calculée par Meguro et al. représentée sur la figure X.2.

Le tableau X.2 montre l'énergie des différents pics observés avec les trois pointes. Ces spectres ont été présentés sur les figures IX.2, IX.4, IX.8.

Pointes	Energie des pics (en eV)	Energie de coupure (en eV)
un apex	1.33	1.8
	1.48	
	1.65	
deux apex	1.32	1.75
trois apex (1-1')	1.25	1.7
	1.48	
trois apex (2)	1.25	

TAB. X.2 – Positions en énergie des différents pics observés sur les spectres acquis avec la pointe à un seul apex, à deux apex, et à apex multiple composée de 1-1' et 2.

Ces données ont été reportées sur la figure X.3 pour chacun des systèmes pointe-surface étudiés précédemment sur les courbes calculées par Meguro et al..

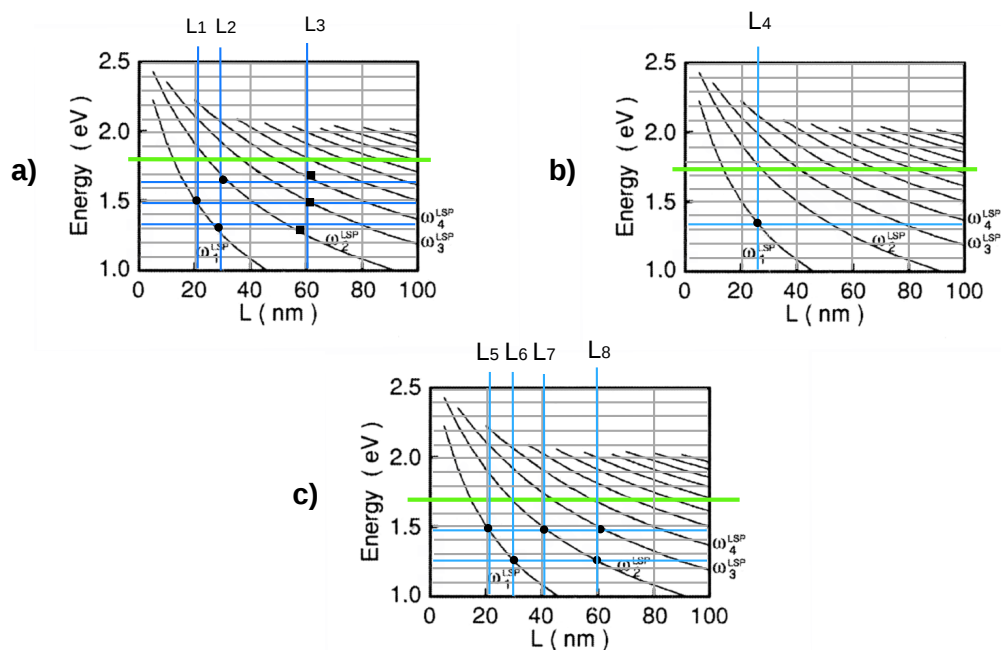


FIG. X.3 – Longueurs de confinement déduite des valeurs du tableau X.2 dans le cas : a) de la pointe simple, b) de la pointe à deux apex, et c) de la pointe multiple, en utilisant la courbe calculée de la figure X.2

Ainsi différentes longueurs de confinement associées aux trois cas présentés peuvent être mises en évidence. Leurs valeurs sont reportées dans le tableau X.3.

Avant d'aller plus loin dans la discussion, il faut préciser que des longueurs de confinement inférieures à 10 nm ne peuvent être visibles sur nos spectres car l'énergie des pics associées devrait être supérieure à 2 eV. Il est donc impossible d'écarter totalement des longueurs de confinement comparables à la distance de séparation entre apex. Nous supposons également que les longueurs de confinement ne peuvent s'étendre sur plusieurs îlots de la surface.

Dans un premier temps, l'étude de la pointe à un seul apex révèle deux cas possibles pour l'interprétation des énergies mesurées. Deux longueurs de confinement L_1 et L_2 peuvent être associées aux énergies des pics, mais il est possible qu'une seule longueur L_3 soit responsable de l'excitation des trois modes considérés. Cela engendrerait dans ce cas une longueur de confinement qui est le double de la taille des îlots étudiés, ce qui ne semble pas envisageable. Ainsi, nous considérerons que L_1 et L_2 sont les deux longueurs de confinement associées à la pointe à apex unique. Ce résultat indique que la section de l'apex par un plan parallèle à la surface est dans ce cas une ellipse.

Le cas de la pointe à deux apex de la figure IX.3 est moins ambigu, puisque pour l'énergie considérée seule la longueur L_4 est privilégiée. En revanche, l'hypothèse d'une longueur de confinement inférieure à 10 nm (liée à la forme du doublet) n'est pas exclue.

Enfin, le cas de la pointe multiple est le plus complexe, deux solutions peuvent être envisagées :

- Soit nous considérons une même longueur de confinement L_8 commune aux deux énergies lorsque le doublet 1-1' est utilisé, dans ce cas, l'énergie du pic à 1.33 eV mis en évidence avec l'apex 2 nécessite d'avoir la longueur de confinement L_6 . Cette hypothèse semble valable, mais la probabilité d'avoir deux longueurs de confinement différentes pour un même mode est faible.
- Soit la longueur de confinement L_6 est liée aux modes à basse énergie présents sur les

Pointe	Longueur	Valeur déduite de la figure X.3 (en nm)
un apex	L_1	21
	L_2	30
	L_3	60
deux apex	L_4	25
trois apex	L_5	20
	L_6	30
	L_7	40
	L_8	60

TAB. X.3 – Valeurs des longueurs de confinement déduites des courbes de la figure X.3 pour les trois pointes utilisées.

spectres acquis avec les apex 1-1' et 2. Dans ce cas, le mode à haute énergie apparaissant sur le spectre acquis avec l'apex 1-1' est lié à L_5 ou L_7 . Cette hypothèse est la mieux adaptée mais elle soulève un problème quant à la forme de l'apex 2. En effet, le choix de L_5 laisse supposer que le rayon de courbure est beaucoup plus important pour l'apex 2 que pour l'apex 1-1' et l'inverse dans le cas où L_7 serait privilégiée. Cette question peut être tranchée en prenant en compte l'intensité des spectres obtenus et les résultats d'Iwami et al. [42] et d'Uehara et al. [40] présentés dans le chapitre 1. Ces derniers montrent en effet que l'intensité lumineuse croît avec le rayon de courbure de la pointe, puis décroît au delà d'un rayon critique qui a été évalué à environ 50 nm pour les pointes en argent. Cela représente, une longueur de confinement $L = 2\sqrt{2Rd} = 2\sqrt{2 \times 50 \times 0.5} \approx 14 \text{ nm}$, pour une distance pointe-surface de 0.5 nm. Les longueurs de confinement déduites de nos expériences étant supérieures à cette valeur, nous pouvons supposer que nous sommes dans la partie où l'intensité décroît avec le rayon de courbure. Puisque l'intensité des spectres est plus faible avec l'apex 2, un rayon de courbure plus important pour l'apex 2 que pour le doublet 1-1' peut être envisagé. Ainsi, l'association des longueurs L_6 et L_7 est privilégiée.

Une remarque générale est à faire. Certaines longueurs de confinement, et ce quelque soit la pointe sont comparables aux dimensions des îlots étudiés (typiquement entre 25 et 30 nm). Il est donc possible que la notion de longueur de confinement perde toute sa signification lorsque la surface n'est plus un plan infini mais un îlot de taille nanométrique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le processus était fortement dépendant de la géométrie de la jonction étudiée. Le rôle de la surface, puis celui de la pointe ont été mis en évidence et des variations de la répartition en énergie des photons émis ont été observées.

Différentes morphologies de surface ont été étudiées, de la surface rugueuse polycristalline jusqu'à la surface plane orientée [111] présentant des marches monoatomiques. Toutes ces surfaces présentent des contrastes lumineux utiles pour la compréhension du phénomène. En particulier, ces différentes études révèlent que la géométrie locale de la jonction est importante lors de la réalisation des spectres mais que la cristallographie semble également jouer un rôle en modifiant localement le travail de sortie.

D'autre part, nous avons vu dans le chapitre 2 que chaque pointe génère son propre spectre d'émission avec des variations dans l'énergie des modes excités d'une pointe à l'autre. Nous avons montré dans ce chapitre que ce phénomène peut être observé pour les différents apex d'une pointe multiple. Nous avons expliqué ces observations en prenant en compte la géométrie de chacun des apex. En effet, la géométrie de ces derniers modifie la longueur de confinement L dont dépend l'énergie des modes excités. Ces travaux confirment la nécessité de réaliser des pointes de forme reproductible pour l'obtention d'un phénomène lumineux indépendant des effets géométriques de la pointe utilisée.

D'autres travaux pourraient venir compléter l'étude qui a été présentée ici. Il serait en effet intéressant d'étudier le rôle de la taille des îlots. Il est possible que la longueur de confinement soit simplement donnée par la taille de l'îlot. Dans ce cas, il serait envisageable de contrôler l'énergie du mode excité en contrôlant les dimensions des îlots. Il serait également intéressant, sur des surfaces formées d'îlots isolés, de manipuler ces derniers afin d'étudier si leur couplage peut modifier la longueur de confinement et donc modifier l'énergie d'émission.

Chapitre 4

Application de l'émission de photons à la caractérisation de nanostructures d'or déposées sur MoS₂

Introduction

Ce chapitre concerne une application de l'émission de photons induite par microscopie à effet tunnel à l'étude de nano-objets. Nous présenterons de façon détaillée, les conditions d'élaboration des échantillons nanostructurés Au/MoS₂ que nous avons étudiés. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés électriques de ces échantillons qui dépendent de l'épaisseur d'or déposée.

La deuxième partie concernera la répartition en énergie des photons émis, et nous montrerons comment nous pouvons à partir d'un spectre obtenir une information sur la nature du contact électrique entre le dépôt métallique et le substrat semi-conducteur. Cette étude nous permettra d'envisager l'acquisition de caractéristiques courant-tension $I_t(V_i)$ caractérisant les propriétés électriques de l'interface.

Enfin, nous appliquerons ce type de technique aux échantillons élaborés et nous montrerons que différents comportements électriques (ohmique ou redresseur) peuvent être mis en évidence selon l'objet étudié. Enfin, nous ferons le lien entre ces comportements et ceux observés sur des échantillons macroscopiques, ceci afin d'élaborer un modèle permettant d'interpréter les résultats expérimentaux. Ces résultats seront confirmés par des expériences de spectroscopie tunnel $I(V)$ réalisées sur le même type de surface.

Préparation des échantillons

XI.1 Elaboration des échantillons

Bien que la réalisation des échantillons d'îlots d'or sur MoS₂ ait été déjà brièvement présentée dans le chapitre précédent, nous allons décrire de façon plus détaillée ce processus car il permet de contrôler les propriétés électriques de l'interface entre les deux matériaux. Les échantillons ont été réalisés, soit dans un évaporateur Edwards Auto 306 puis immédiatement introduit dans l'enceinte ultravide, soit directement dans la chambre de préparation de l'enceinte ultravide.

Dans les deux cas, un échantillon de MoS₂ est préalablement clivé à l'air, présentant ainsi une face plane orientée (0001). Cet échantillon est monté sur un porte-objet par collage à la laque d'argent, puis introduit dans le système choisi pour l'évaporation. Il est ensuite porté à une température voisine de 350°C pendant 2 heures. Le dépôt d'or est ensuite réalisé, la vitesse d'évaporation variant selon l'enceinte utilisée. Dans l'évaporateur, la pression est de 10⁻⁷ Torr et la vitesse de dépôt varie de 2 à 5 Å par seconde. Dans la chambre de préparation sous ultravide, la pression atteint 5.10⁻⁸ Torr lors de l'évaporation. En revanche, la vitesse maximale atteinte dans ce dispositif est de 0.3 Å par seconde. L'épaisseur du film métallique est contrôlée par microbalance à quartz. L'échantillon continu a être chauffé à 350°C pendant 5 à 15 mn après le dépôt. L'échantillon est ensuite introduit dans la chambre d'analyse de l'enceinte ultravide.

XI.2 Morphologie des échantillons obtenus

Des films d'or d'épaisseurs comprise entre 0.4 à 50 nm, ont été déposées en suivant le processus expérimental décrit précédemment. Les topographies de ces échantillons sont présentés sur la figure XI.1. Ces topographies tunnel ont toutes été enregistrées avec des pointes en or. Elles montrent les différents stades de croissance de l'or sur le substrat de molybdénite.

La figure XI.1a) met en évidence la morphologie d'une surface d'épaisseur déposée égale à

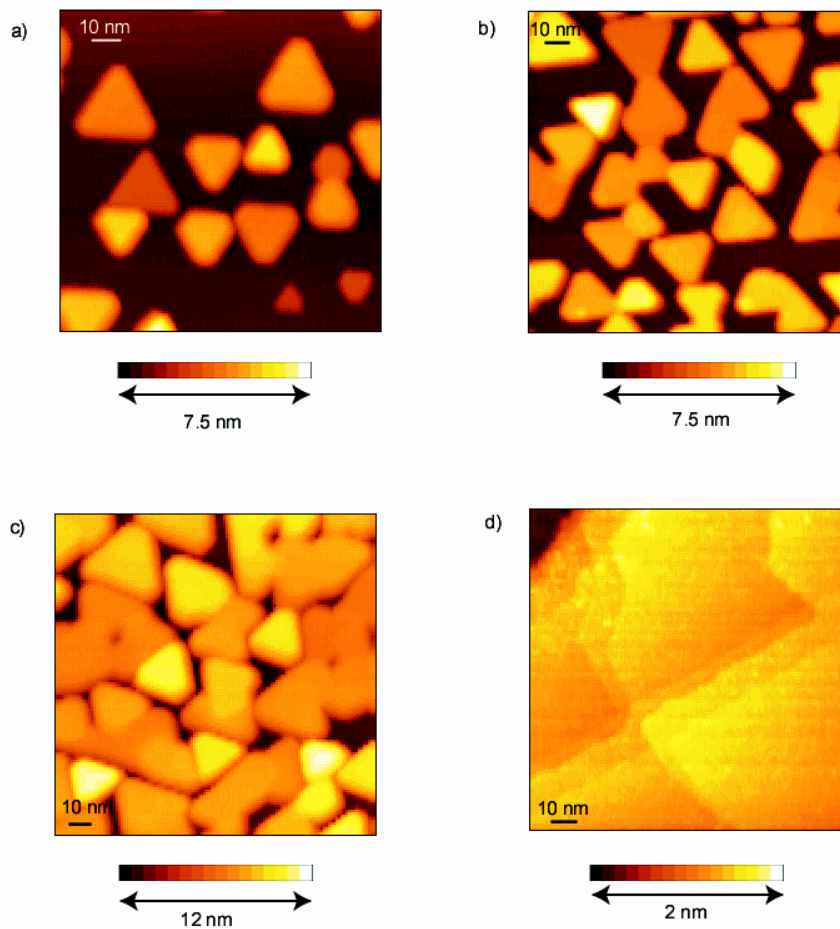


FIG. XI.1 – Morphologie des différents échantillons observés qui ont pour épaisseur d'or déposée a) $e = 0.4$ nm, b) $e = 1.1$ nm, c) $e = 2.5$ nm et d) $e = 50$ nm.

0.4 nm. Des îlots de forme triangulaire sont visibles sur l'image. Ces îlots sont de tailles variables avec des côtés qui s'étendent de 7 à 30 nm et une hauteur pouvant atteindre 7.5 nm. Cet échantillon représente le premier stade de croissance de l'or sur le substrat et montre que le mode de croissance est de type Volmer-Weber. Ce mode de croissance à 3 dimensions a déjà été mis en évidence à la fois en microscopie électronique en transmission [83, 84], mais également en microscopie à effet tunnel [66, 85]. A faible taux de couverture, la plupart des îlots sont isolés bien que certains apparaissent en contact entre eux.

Lorsque l'épaisseur déposée augmente et atteint 1.1 nm, les îlots commencent à coalescer pour former de larges domaines indépendants (voir figure XI.1b). Des triangles isolés dont le côté est compris entre 25 et 30 nm sont encore visibles entre les domaines.

La figure XI.1c montre une épaisseur déposée voisine de 2,5 nm. Dans ce cas, la surface des

domaines est accrue et la présence d'îlots isolés est de plus en plus rare. Enfin, lorsque l'épaisseur devient plus importante (50 nm), la surface est totalement recouverte par l'or déposé et un film continu est ainsi réalisé (voir figure XI.1d).

Méthode d'acquisition des caractéristiques $I_t(V_i)$

Nous allons présenter dans ce paragraphe la méthode utilisée pour la réalisation de courbes $I_t(V_i)$ permettant de donner une information sur les propriétés électriques de chaque îlot. Cependant, avant de réaliser ce type de caractéristique, il est indispensable d'étudier l'influence des différents paramètres tunnel sur les spectres obtenus.

XII.1 Etude de décalage sur spectres

Dans le chapitre 2, nous avons montré que les seuils haute énergie des spectres acquis avec la pointe en point fixe sur des films métalliques épais présentaient un désaccord avec l'énergie maximale des électrons injectés dans la jonction. L'écart mesuré était positif (l'énergie détectée supérieure à l'énergie injectée) et en moyenne égal à 150 meV. Un spectre obtenu sur un film épais est présenté sur la figure XII.1a. Un gain en énergie voisin de 150 ± 20 meV est ainsi mis en évidence. Dans la suite, nous prendrons comme valeur de référence du gain la valeur de 150 meV obtenue dans le chapitre 2 et nous la noterons E_{gain} .

Lorsque le film déposé est de faible épaisseur, le seuil haute énergie du spectre peut être largement décalé par rapport à l'énergie injectée dans la jonction, et l'écart mesuré est alors négatif (l'énergie détectée inférieure à l'énergie injectée) [86]. Un spectre acquis sur un film mince est présenté sur la figure XII.1b). Ce spectre présente un écart "négatif" de 700 meV entre le seuil haute énergie et l'énergie injectée.

Cependant, nous n'avons ici aucune information sur le gain positif en énergie qui était mesuré sur les dépôts épais. Lorsque la mesure du gain sera possible, la valeur moyenne de cet écart sera prise en compte lors de l'acquisition des différentes courbes tracées. Dans le cas contraire, nous supposons que le phénomène responsable du gain en énergie E_{gain} est toujours présent sur les

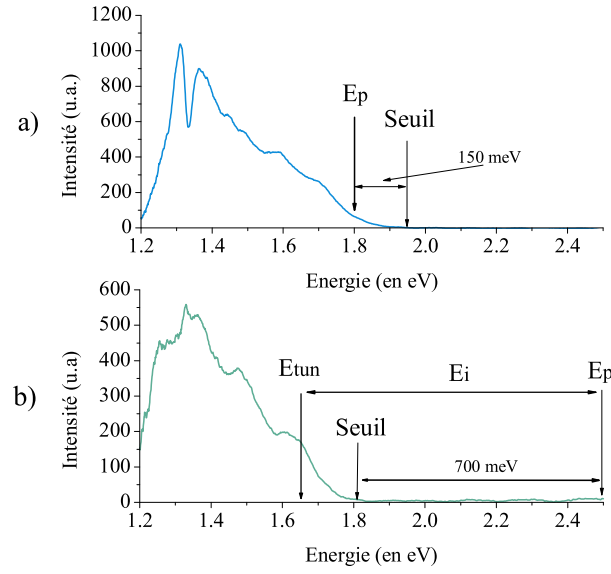


FIG. XII.1 – Ecart en énergie apparaissant a) sur un film épais et b) sur un dépôt de faible épaisseur. Pour a) $V_p = 1.8$ V, $I_t = 50$ nA et $t = 40$ s, et pour b) $V_p = 2.5$ V, $I_t = 5$ nA et $t = 100$ s.

îlots très petits et nous prendrons comme valeur de ce gain celle observée dans le chapitre 2 soit $E_{gain} = 150$ meV. A chaque expérience, nous préciserons la valeur E_{gain} choisie pour corriger les courbes.

Ainsi, l'énergie E_p injectée dans la jonction, liée à la tension de polarisation V_p , correspond à :

$$E_p = E_{seuil} - E_{gain} + E_i = E_{tun} + E_i \quad (XII.1)$$

où

- E_{tun} représente la différence entre l'énergie associée au seuil haute énergie et l'énergie gagnée sur toutes les surfaces d'or ($E_{gain} = 150$ meV).
- E_i représente l'énergie perdue à l'interface métal/semi-conducteur.

L'énergie E_{tun} correspond ainsi à l'énergie de seuil qui serait observée en l'absence de diffusion Raman exaltée par la surface. L'explication de la présence de E_i sera donnée par la suite.

Ainsi, le seuil haute énergie d'un spectre acquis sur des échantillons de faible épaisseur, nous renseigne de façon indirecte sur la valeur réelle du potentiel V_{tun} appliqué entre la pointe et l'îlot. La valeur de la tension V_p appliquée à la totalité de la jonction par l'utilisateur, c'est à dire entre la pointe et le MoS₂, correspond à :

$$V_p = V_{tun} + V_i \quad (XII.2)$$

Le terme V_i représentera la chute de tension à l'interface entre l'îlot et le substrat de MoS₂.

Bien que nous ne puissions effectuer une mesure directe de celle-ci, la connaissance de V_p et la détermination de V_{tun} grâce à la position du seuil haute énergie des spectres va nous permettre de remonter à sa valeur.

XII.2 Evolution de V_i avec la tension de polarisation V_p

Des spectres ont été enregistrés en fonction de la tension de polarisation sur les films de faible épaisseur, afin d'observer le comportement du seuil haute énergie lorsque V_p varie. Deux spectres réalisés pour un courant identique de 20 nA et un temps d'acquisition de 100 s, sont présentés sur la figure XII.2. Les deux tensions utilisées sont égales à 2.2 et 2.4 V respectivement pour les spectres a et b. La détermination des seuils haute énergie a permis de calculer les deux énergies $E_{ia} = 850 \text{ meV} \pm 30 \text{ meV}$ et $E_{ib} = 840 \text{ meV} \pm 25 \text{ meV}$.

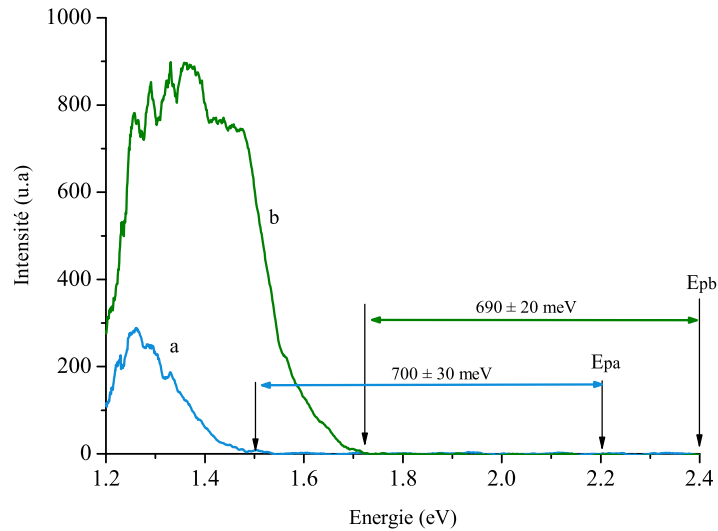


FIG. XII.2 – Evolution des spectres en fonction de la tension de polarisation sur les dépôts de faible épaisseur. Les spectres a et b ont été acquis en un même point de la surface avec deux tensions de polarisation différentes : 2.2 et 2.4 V. [$I_t = 20 \text{ nA}$ et $t = 100 \text{ s}$].

Comme dans l'étude sur film épais du chapitre 2, l'augmentation de la tension de polarisation provoque le décalage du seuil haute énergie du spectre vers les hautes énergies. Les valeurs de E_i montrent que l'augmentation de V_p n'a aucune influence sur la chute de tension V_i entre l'îlot et le substrat.

XII.3 Evolution de V_i avec le courant tunnel

Sur des films d'or continus et pour une tension fixée, l'étude de l'évolution des spectres en fonction du courant tunnel a montré que l'augmentation de ce dernier paramètre avait pour effet de provoquer une augmentation du nombre de transitions inélastiques dans la jonction, et implicitement de l'intensité émise.

Le cas d'un dépôt de faible épaisseur est présenté sur la figure XII.3. Les trois spectres présentés, ont été acquis en un même point de la surface, à une tension V_p égale à 2.2 V et avec un temps d'acquisition de 100 s. Dans ce cas, lorsque I_t croît de 5 à 50 nA, le seuil haute énergie se décale respectivement de 1.75 à 1.4 eV. Nous pouvons en conclure que V_i est modifiée. Cette tension (déduite de la mesure du seuil haute énergie et après correction du terme $E_{gain} = 150$ meV) évolue de façon croissante avec l'augmentation du courant tunnel. Pour la gamme de courant tunnel considérée elle varie de 600 à 950 mV.

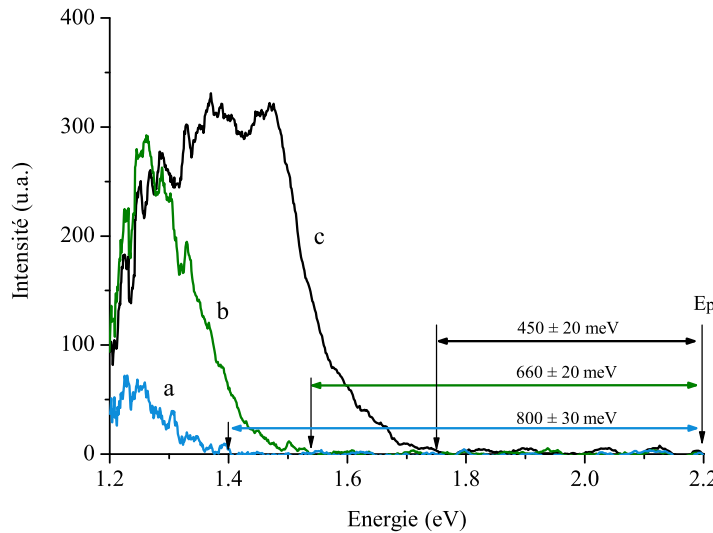


FIG. XII.3 – Evolution des spectres avec le courant tunnel sur les dépôts de faible épaisseur, avec a) 5 nA, b) 15 nA et c) 50 nA. [$V_p = 2.2$ V et $t = 100$ s].

Cette évolution de V_i avec I_t offre ainsi la possibilité de tracer des courbes courant-tension caractérisant les propriétés électriques de l'interface Au/MoS₂.

XII.4 Enregistrement des courbes $I_t(V_i)$

La méthode utilisée pour réaliser une caractéristique $I_t(V_i)$ est la suivante :

- la pointe est positionnée sur un point précis de la surface.

- un spectre est enregistré pour un courant tunnel fixé dans la gamme 0.5 - 50 nA (lorsque le nombre de photons est suffisant) et une tension de polarisation V_p suffisante pour que le seuil haute énergie du spectre se situe entre 1.2 et 2 eV. Le temps d'acquisition de ce spectre est généralement égal à 100 s.
- l'énergie du seuil haute énergie est déterminée sur le spectre, puis E_{tun} est calculée en soustrayant à l'énergie du seuil mesurée le gain de 150 meV. Enfin, l'énergie E_i est calculée en faisant la différence entre l'énergie injectée E_p et E_{tun} .
- la tension V_i liée à E_i et le courant tunnel utilisé I_t sont reportés sur le graphe $I_t(V_i)$ et ces données représentent un point de la courbe courant-tension. La position de la pointe sur la surface est également contrôlée en fin d'acquisition.
- l'acquisition de 10 à 15 points de mesure permet ainsi de réaliser la courbe $I_t(V_i)$ en polarisation positive, c'est à dire lorsque les électrons sont injectés par la pointe.

Nous verrons également qu'il est possible de réaliser des caractéristiques en polarisation négative, les électrons sont alors injectés vers la pointe. Dans ce cas, la méthode sera sensiblement identique et le calcul de E_i sera fait de la même façon. Bien évidemment, lors de la représentation de la courbe, I_t et V_i seront dans ce cas des valeurs négatives.

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus, plusieurs remarques doivent être faites sur les possibilités et limites de cette technique de caractérisation électrique.

Tout d'abord, le temps d'acquisition des spectres étant en moyenne de 100 s, la réalisation d'une telle courbe nécessite de maintenir la pointe sur le même point de la surface pendant un temps souvent supérieur à 30 mn. Il faut donc régulièrement réaliser une topographie de la zone étudiée et recentrer la pointe pour compenser la dérive thermique.

D'autre part, le choix de la tension de polarisation appliquée V_p doit être fait afin que le seuil haute énergie du spectre se situe dans une gamme en énergie comprise entre 1.2 et 2 eV. Le signal détecté par le photomultiplicateur peut nous renseigner sur l'adéquation entre la tension V_p utilisée et la présence du seuil dans la gamme utile, ceci afin d'éviter l'acquisition de spectres de trop faible intensité ou hors des limites de détection. Cela sera très utile en polarisation négative car nous verrons que des petites variations de I_t provoque des variations importantes du seuil haute énergie.

Enfin, il faut également déterminer la précision sur la mesure du seuil haute énergie car c'est elle qui donnera la précision de la courbe $I_t(V_i)$. Deux incertitudes doivent être prises en compte. La première concerne la valeur de l'énergie injectée qui ne pourra être inférieure à $\pm$

25 meV (énergie d'excitation thermique à 300 K). La deuxième est liée à la détermination du seuil haute énergie. Cette détermination peut se faire de deux façons, soit de façon expérimentale par lecture directe sur les spectres, soit par une méthode numérique de traitement des données. Comme l'énergie d'excitation thermique est constante à l'ambiante, seule l'erreur commise lors de la lecture directe du seuil haute énergie sera donnée dans les tableaux et les courbes des paragraphes suivants.

Ces deux méthodes ont été appliquées aux deux spectres présentés précédemment dans la figure XII.3 et à nouveau représentés sur la figure XII.4 après dilatation de l'axe des abscisses.

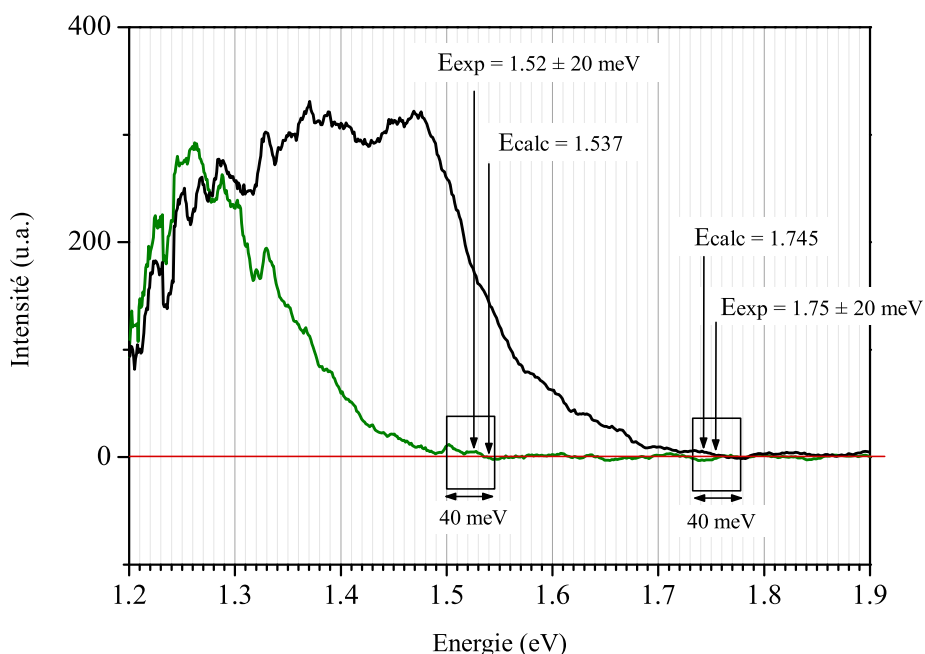


FIG. XII.4 – Détermination du seuil haute énergie réalisé par lecture directe et par traitement numérique des spectres de la figure XII.3. L'incertitude liée à la détermination expérimentale du seuil a été représentée par un rectangle sur les graphes.

Le première méthode basée sur la détermination du seuil par lecture directe permet d'avoir une valeur de l'énergie de seuil avec une erreur de ± 20 meV. Par exemple pour le spectre a, la valeur de 1.52 eV a été obtenue. Des rectangles centrés sur l'énergie seuil et dont la largeur représente l'erreur commise ont été représentés sur la figure.

La deuxième méthode consiste à calculer sur 100 points, la valeur moyenne du bruit et l'écart moyen associé sur une zone ne présentant aucun signal détectable. Puis à calculer pour chaque point, la différence entre la moyenne sur 10 points du spectre autour d'une longueur d'onde donnée et la valeur moyenne du bruit déterminée précédemment est calculée en chaque point. Le seuil est détecté lorsque cette différence est supérieure à l'écart moyen (dans la gamme 1.2 -

2 eV), les points étant traités dans le sens des énergies décroissantes. Ainsi, toujours dans le cas du spectre a, la méthode numérique conduit à une valeur de seuil de 1.537 eV.

L'expérience a été renouvelée avec le spectre b. Elle montre une valeur du seuil égale à 1.75 eV par lecture directe, et de 1.745 eV, par la méthode numérique. Nous voyons ainsi que les valeurs obtenues par les deux méthodes sont très voisines puisque la différence entre les deux est inférieure à 20 meV. Devant les faibles écarts constatés entre les seuils déterminés par les deux méthodes, l'utilisation de la lecture directe sera préférée par la suite du fait de sa facilité de mise en oeuvre.

Caractéristiques $I_t(V_i)$

Après avoir présenté la technique d'acquisition des courbes $I_t(V_i)$, nous allons étudier l'évolution de ces courbes selon l'épaisseur d'or déposée sur le substrat de MoS_2 . Nous avons classé cette étude en quatre groupes d'échantillons : les dépôts épais, les films présentant des domaines étendus composés d'un nombre important d'îlots qui ont coalescés, puis ceux composés de domaines restreints et de quelques îlots indépendants et enfin, les films les plus minces constitués d'îlots isolés de différentes tailles.

XIII.1 Dépôts épais

Dans un premier temps, nous avons tenté de réaliser une caractéristique $I_t(V_i)$ sur un dépôt épais (voir figure XIII.1). L'échantillon est un film d'or de 50 nm d'épaisseur sur MoS_2 . La caractéristique a été tracée à partir d'une série de spectres comparable à celle présentée dans le chapitre 2 et montrant l'évolution des spectres ($V_p > 0$) en fonction du courant tunnel I_t . Etant

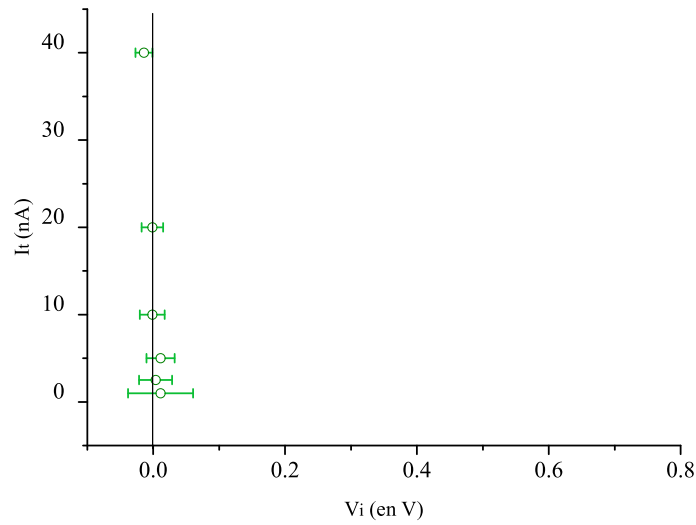


FIG. XIII.1 – Courbe $I_t(V_i)$ obtenue sur un film continu d'épaisseur d'or égale à 50 nm.

donné que le seuil haute énergie des spectres ne varie pas lorsque I_t augmente et que la valeur du gain en énergie est constante et égale à 170 meV, la tension V_i est nulle (voir la figure XIII.1). Ainsi, les points de la courbe $I_t(V_i)$ sont sur l'axe des ordonnées.

L'erreur commise lors de la détermination des seuils par lecture directe a également été représentée pour chaque point de mesure. Elle varie de façon décroissante avec le courant tunnel car la détermination expérimentale du seuil est facilitée lorsque l'intensité détectée est importante, c'est à dire lorsque I_t est élevé.

Le graphe de la figure XIII.1 représentera la courbe de référence pour les courbes $I_t(V_i)$. Par la suite, nous allons réduire l'épaisseur d'or déposée et observer l'évolution des courbes par rapport à cette référence.

XIII.2 Domaines étendus

Tous les résultats présentés dans ce paragraphe ont été réalisés sur l'échantillon dont l'épaisseur d'or déposé est égale à 2.5 nm. Les différents domaines perçus lors de l'étude topographique constitués de plusieurs îlots en contact vont présenter des contrastes lumineux différents de ceux obtenus sur le film épais précédent. Ces domaines vont donc constituer des zones privilégiées pour dresser des caractéristiques $I_t(V_i)$.

Observations de contrastes lumineux

L'acquisition du signal lumineux sur ce type de surface a permis de mettre en évidence des différences significatives de rendements selon la zone étudiée. Un exemple de topographie et de cartographie photonique est présenté sur la figure XIII.2. Ces images ont été réalisées avec une pointe en or. Les conditions tunnel utilisées pour l'acquisition sont $V_p = 1.7$ V et $I_t = 10$ nA.

Trois intensités différentes apparaissent sur la cartographie photon. Elles ont été nommées D1, D2 et D3. Le nombre moyen de photons observés respectivement sur les trois domaines est : 1700 coups/s, 1100 coups/s, 400 coups/s. Une étude de la répartition spectrale des photons émis est nécessaire afin de comprendre les différences de rendements observées.

Evolution des spectres sur les différentes zones

Trois spectres ont été acquis sur les zones D1, D2 et D3 de la figure XIII.2b. Ils sont présentés sur la figure XIII.3 et ont tous été réalisés avec la même tension de polarisation $V_p = 1.7$ V, le même courant tunnel $I_t = 15$ nA et un temps d'acquisition $t = 100$ s. La figure XIII.3a montre que les spectres diffèrent à haute énergie.

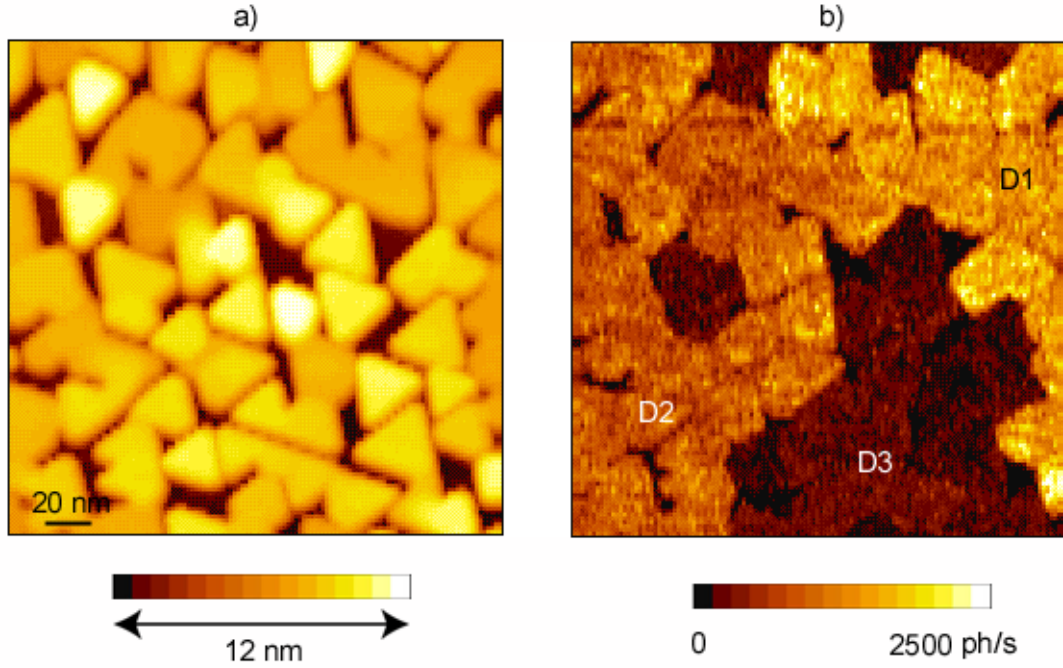


FIG. XIII.2 – a) Topographie tunnel et b) cartographie photon de la surface de l'échantillon d'Au/MoS₂ d'épaisseur 2,5 nm. [$V_p = 1.7$ V, $I_t = 10$ nA].

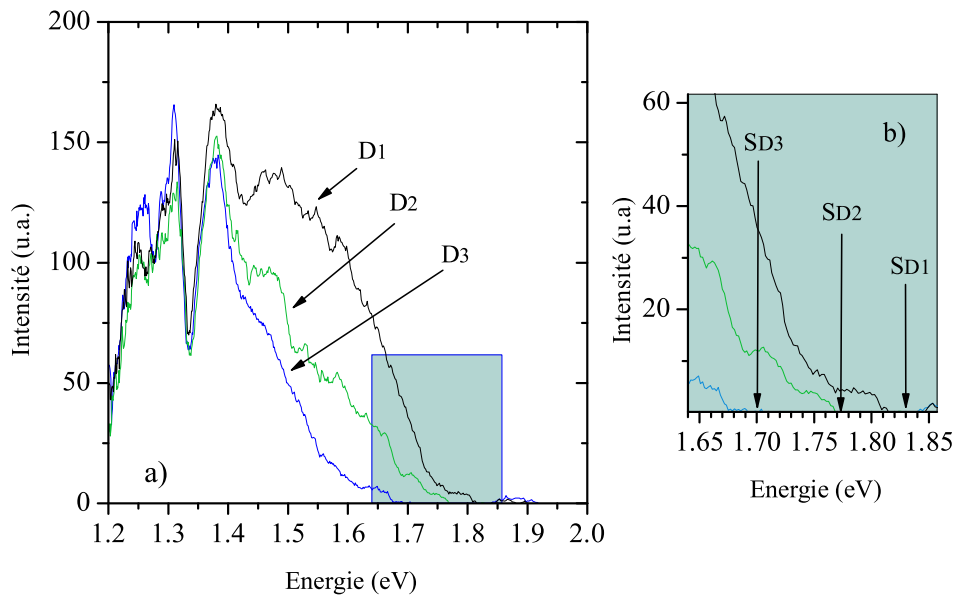


FIG. XIII.3 – a) Spectres acquis sur les domaines D1, D2 et D3 de la figure XIII.2b. b) Un aggrandissement de la zone haute énergie des spectres permet de mettre en évidence trois seuils d'énergie différents SD1, SD2 et SD3. [$V_p = 1.7$ V, $I_t = 15$ nA, $t = 100$ s].

Un aggrandissement de la zone du graphe à haute énergie (voir figure XIII.3b) montre trois seuils différents pour les trois spectres présentés. Ces trois seuils nommés SD1, SD2 et SD3 ont

respectivement pour valeur en énergie : 1.84, 1.78 et 1.70 eV. La tension V_p appliquée étant de 1.7 V pour les trois spectres, nous avons utilisé une valeur de correction pour le gain en énergie égale à 135 meV. Cette valeur correspond à la valeur moyenne du gain en énergie mesurée sur le domaine D1 de la surface qui se comporte comme un film épais. Ainsi les V_i respectifs pour les trois domaines ont pour valeurs : ≈ 0 , 58 et 148 mV.

Ces valeurs montrent qu'il apparaît une variation de la tension à l'interface Au/MoS₂. Ces variations sont relativement peu importantes et afin de confirmer ces résultats, la réalisation de courbes $I_t(V_i)$ sur les différents domaines est nécessaire.

Evolution des courbes $I_t(V_i)$

L'étude a été réalisée sur une zone particulière de la surface présentant des contrastes similaires à ceux observés précédemment. La topographie tunnel ainsi que la cartographie photon acquise simultanément, sont visibles sur la figure XIII.4.

Les différents domaines, repérés par leur rendement d'émission, ont été nommés D1, D2 et D3. Des différences morphologiques apparaissent entre D1 et D3 sur la topographie XIII.4a, le domaine D1 étant formé d'une chaîne d'îlots reliés entre eux, alors que le domaine D3 résulte de

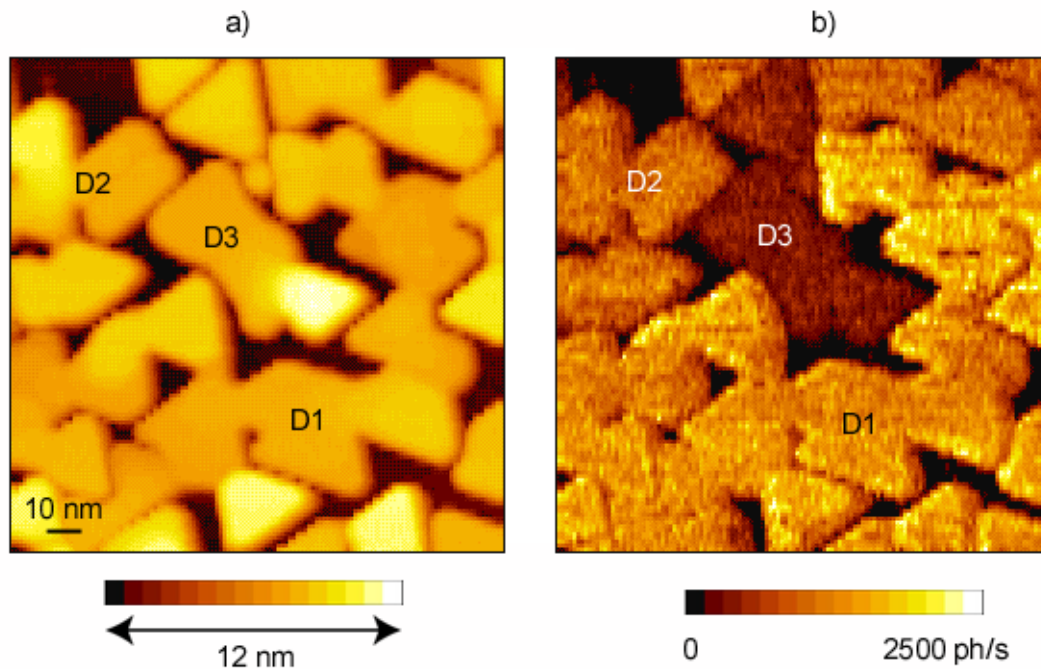


FIG. XIII.4 – a) Topographie tunnel et b) cartographie photon montrant les trois domaines D1, D2 et D3 de morphologie différente et présentant des différences d'émission lumineuse, [$V_p = 1.7$ V et $I_t = 10$ nA].

la coalescence d'un nombre restreint d'îlots. En revanche, les domaines D1 et D2 ne peuvent être différenciés ; leur morphologie est comparable avec un nombre important d'îlots qui ont coalescé et une étendue qui dépasse l'amplitude balayée par la pointe.

Une série de spectres a été acquise sur chaque domaine afin de tracer les courbes $I_t(V_i)$. Tous les spectres ont été enregistrés avec un temps d'acquisition de 100 s, seules les conditions tunnel ont varié. Les différents paramètres utilisés (V_p et I_t) et observés (V_{tun} et V_i) sont répertoriés dans le tableau XIII.1. Seules cinq valeurs caractéristiques de courant ont été représentées sur le tableau parmi toutes celles utilisées pour l'acquisition de la courbe complète.

I_t (en nA)	Domaine	V_p (en V)	E_{seuil} (en eV)	V_{tun} (en V)	V_i (en V)	Erreur (mV)
2.5	D1	1.6	1.734	1.599	0.001	± 29
	D2	1.6	1.722	1.587	0.013	± 47
	D3	1.6	1.676	1.541	0.060	± 27
5	D1	1.6	1.734	1.599	0.001	± 35
	D2	1.6	1.710	1.575	0.025	± 29
	D3	1.7	1.759	1.624	0.076	± 19
10	D1	1.7	1.837	1.702	-0.002	± 17
	D2	1.7	1.784	1.649	0.051	± 19
	D3	1.7	1.734	1.599	0.101	± 25
20	D1	1.7	1.837	1.702	-0.002	± 13
	D2	1.7	1.777	1.642	0.058	± 19
	D3	1.7	1.687	1.552	0.148	± 19
40	D1	1.7	1.837	1.702	-0.002	± 13
	D2	1.7	1.746	1.611	0.089	± 19
	D3	1.7	1.570	1.435	0.265	± 25

TAB. XIII.1 – Paramètres appliqués et observés sur les trois domaines D1, D2 et D3 de la figure XIII.4.

L'erreur commise sur la détermination de V_i s'étend de ± 13 à ± 47 mV. Celle-ci dépend fortement de l'intensité du spectre sur lequel le seuil haute énergie a été déterminé.

Les courbes $I_t(V_i)$ associées à chaque domaine D1, D2 et D3 ont été représentées sur la figure XIII.5a (courbes P1, P2 et P3). Les barres d'erreur en chaque point de la courbe représentent l'incertitude sur la mesure de la tension V_i déduite de l'incertitude sur la détermination donc du seuil haute énergie.

L'analyse de la figure précédente montre que la courbe associée au domaine D1 est comparable à celle obtenue sur les dépôts épais. Elle présente des points montrant une chute de tension V_i voisine de zéro, et ce quelque soit le courant. Il n'apparaît donc pas de chute de tension à l'interface entre ce domaine et le substrat de MoS₂.

Sur la zone D2, la chute de tension V_i augmente avec le courant tunnel. Ainsi, il apparaît sur

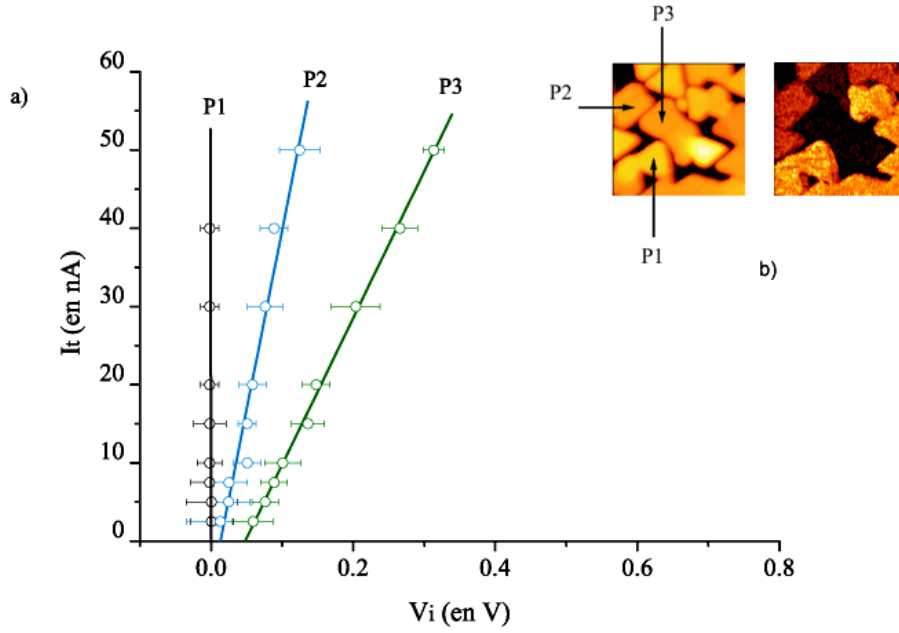


FIG. XIII.5 – a) Courbes $I_t(V_i)$ obtenues sur les points P1, P2 et P3 de la topographie b) et correspondant aux trois domaines D1, D2 et D3 observés sur la cartographie photon . Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la détermination de V_i .

D2 une chute de tension à l'interface métal/semi-conducteur. Celle-ci atteint 120 mV pour un courant tunnel de 50 nA. Les points sont disposés le long d'une droite dont l'équation calculée est $I_t(V_i) = 458 \times 10^{-9} \times V_i - 6 \times 10^{-9}$ rappelant par la même un comportement de type ohmique. Enfin, la courbe $I_t(V_i)$ réalisée sur le domaine D3 présente également des points le long d'une droite d'équation $I_t(V_i) = 187 \times 10^{-9} \times V_i - 9 \times 10^{-9}$. La chute de tension V_i est ainsi égale à 315 mV lorsque I_t atteint 50 nA.

L'analyse de ces résultats montre que la tension V_i entre le métal déposé et le substrat est plus importante sur D3 que sur D2 pour un même courant tunnel, et que cette tension est nulle sur le domaine D1 quelque soit le courant. Ces résultats expliquent également le rendements émissifs de ces trois domaines. Les résistances équivalentes associées à l'interface métal semi-conducteur pour les deux domaines D2 et D3 ont été déduites de la pente des caractéristiques. Leurs valeurs sont respectivement égales à 2.2 et 5.3 M Ω . Les courbes P1, P2 et P3 montrent que les contacts Au/MoS₂ présentent des comportements de type ohmique. Il apparaît que la valeur E_{gain} de 135 meV déterminée à partir de la correction à apporter à la courbe P1 est trop élevée pour corriger de façon satisfaisante la courbe P3.

Etude d'un groupe isolé

Une autre zone de la même surface a été étudiée. La topographie et la cartographie photon sont présentées sur la figure XIII.6. Elles ont été réalisées avec la même pointe en or que celle utilisée précédemment.

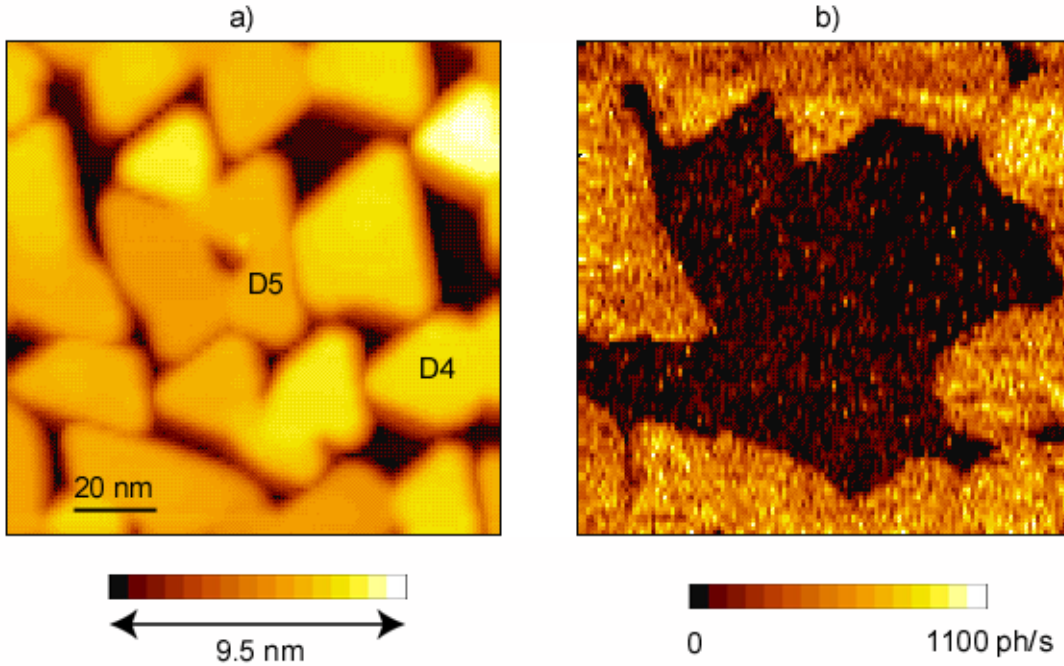


FIG. XIII.6 – a) Topographie tunnel et b) cartographie photon d'un groupe d'îlots présentant un rendement émissif caractéristique [$V_p = 1.6$ V, $I_t = 10$ nA].

Ces images montrent un groupe d'îlots (D5) au centre de l'image possédant une intensité lumineuse faible par rapport au îlots environnants (D4). Il n'est pas possible de dire si tous ces îlots sont en contact entre eux d'après la topographie et s'ils sont en contact avec les îlots environnants. En revanche, la cartographie photon suggère que ce groupe est isolé des autres îlots puisque son rendement émissif est différent.

Une série de spectres a été réalisée sur les domaines D4 et D5 de la figure XIII.6. Le domaine D4 est comparable à un film épais, l'analyse des spectres réalisés sur ce domaine a permis de mettre en évidence une valeur moyenne du gain en énergie égale à 170 meV. Les conditions tunnel utilisées (I_t et V_p) ainsi que la tension V_i déduite des seuils haute énergie des spectres ont été reportées sur le tableau XIII.2 pour la série acquise sur D5. Les tensions utilisées (1.8 et 1.9 V) pour l'acquisition des spectres ont permis de garder le seuil haute énergie dans la gamme 1.2 - 2 eV.

Les résultats montrent que la tension V_i est à nouveau importante et varie en fonction du

I_t (en nA)	V_p (en V)	E_{seuil} (en eV)	V_{tun} (en V)	V_i (en V)	Erreur (en mV)
2.5	1.8	1.813	1.643	0.157	± 24
5	1.8	1.800	1.630	0.170	± 26
10	1.8	1.722	1.552	0.248	± 24
20	1.9	1.782	1.612	0.288	± 26
40	1.9	1.708	1.538	0.362	± 20

TAB. XIII.2 – Paramètres correspondant au domaine D5.

courant tunnel utilisé. La totalité des points acquis en D5, ainsi que ceux acquis sur D4, ont été représentés sur les courbes $I_t(V_i)$ de la figure XIII.7a.

La courbe P4 est semblable à celles observées dans le paragraphe précédent et peut-être assimilée à la caractéristique d'une jonction ohmique. La chute de tension entre l'îlot étudié et le substrat est très faible quelque soit le courant tunnel (elle atteint 60 mV pour un courant tunnel de 50 nA) et les points se situent sur une droite d'équation calculée : $I_t(V_i) = 803 \times 10^{-9} \times V_i + 3 \times 10^{-9}$. La résistance équivalente du contact pour ce domaine, déduite de la pente de la courbe est de $1.24 \text{ M}\Omega$.

La caractéristique réalisée sur le point P5 de la surface montre que la chute de tension V_i est plus élevée : pour un courant tunnel de 50 nA, la chute de tension V_i est voisine de 395 mV, alors qu'elle n'était que de 60 mV en P4 pour le même courant. De plus, les points ne se

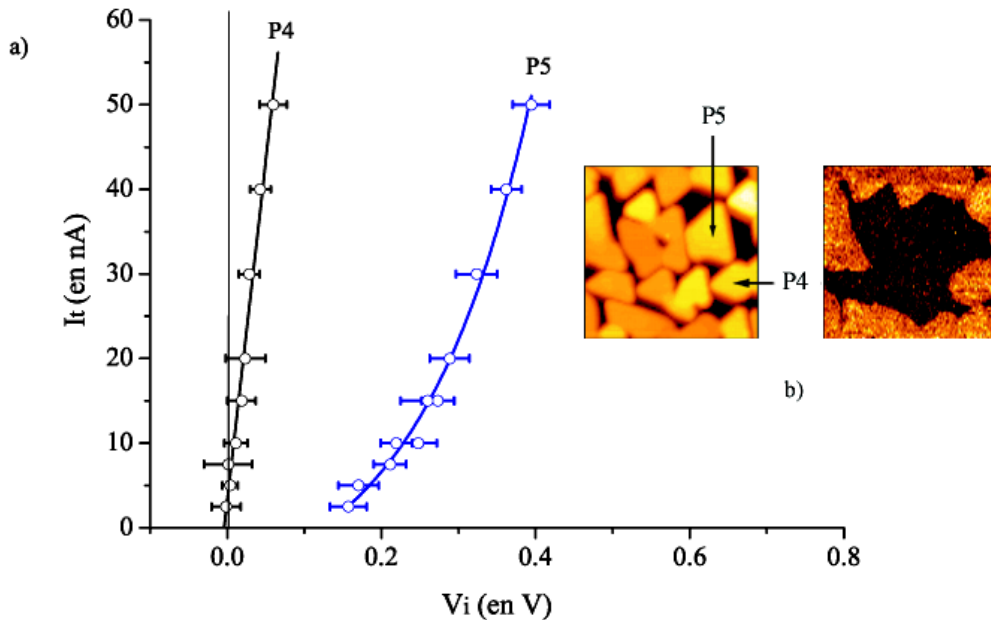


FIG. XIII.7 – a) Courbes $I_t(V_i)$ obtenues sur les points P4 et P5 de la topographie b) et correspondant aux trois domaines D4 et D5 observés sur la cartographie photon. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la détermination de V_i .

rassemblent plus sur une droite mais suivant une courbe d'allure exponentielle. Nous ne pouvons plus, dans ce cas, calculer la résistance équivalente ; l'interface ne possède plus le caractère résistif précédemment observé mais ces caractéristiques s'apparente à un comportement redresseur.

Etude d'un îlot isolé

Malgré un taux de coalescence élevé, il a été possible de réaliser une caractéristique $I_t(V_i)$ sur un îlot isolé. Celle-ci est représentée sur la figure XIII.8a. La topographie de la figure XIII.8b montre que les bords de cet îlot ne sont pas en contact avec les domaines les plus proches, malgré l'effet de convection généralement observé entre la pointe et les zones de plus grande rugosité de la surface étudiée.

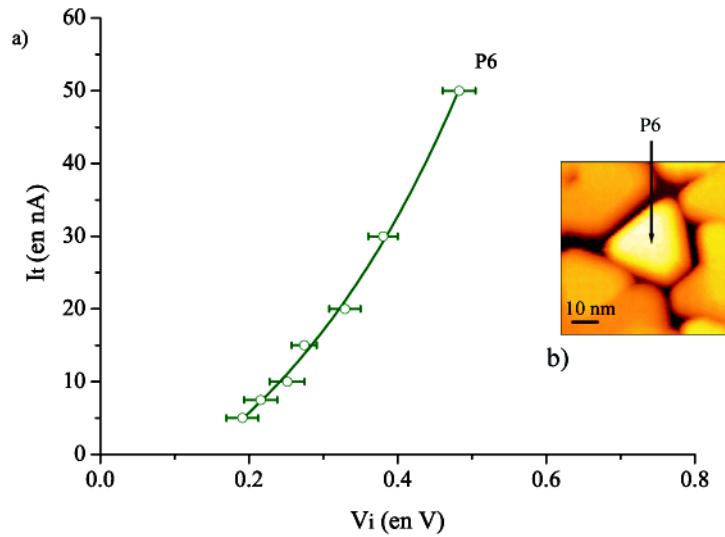


FIG. XIII.8 – a) Courbe $I_t(V_i)$ acquise sur le point P6 de la topographie b)

Cet îlot est de forme triangulaire, de 20 nm de côté et présente une hauteur de 9.5 nm. La valeur du gain en énergie a été prise égale à 150 meV pour le calcul des tensions V_i . La caractéristique $I_t(V_i)$ acquise sur le point P6 de cet îlot présente des points le long d'une courbe exponentielle comparable à celle acquise en P5, mais présentant des chutes de tension V_i supérieures. Par exemple, une chute de tension égale à 480 mV a été mesurée pour un courant de 50 nA.

Déplacement d'un îlot et évolution de $I_t(V_i)$

Une série d'images, toutes centrées sur une zone montrant un autre îlot isolé de la surface, a été réalisée. Cette série, présentée sur la figure XIII.9 a été obtenue avec une tension de polarisation

$V_p = 1.3$ V et un courant tunnel I_t de 10 nA. Cet îlot a un côté de 30 nm et présente une hauteur de 8.9 nm.

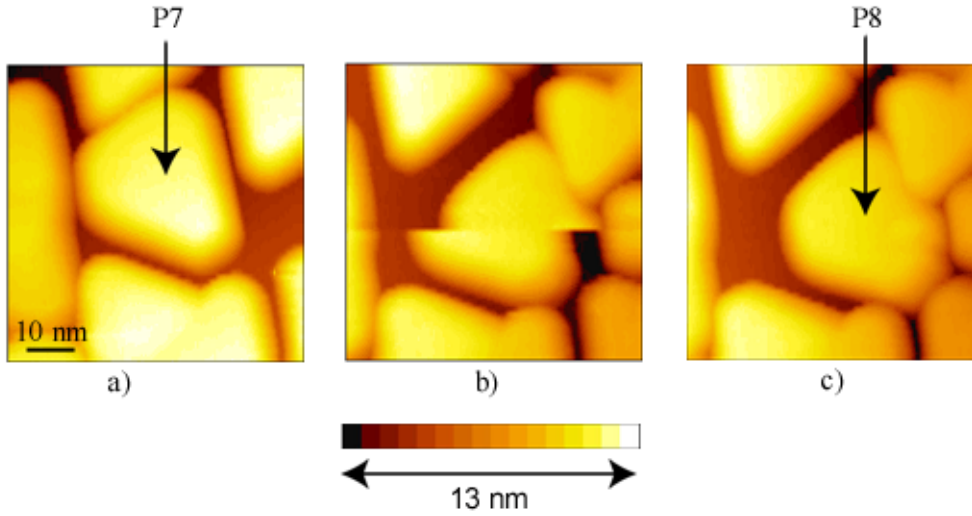


FIG. XIII.9 – Topographie montrant a) un îlot isolé, b) déplacé par la pointe pendant l'acquisition de l'image et c) après déplacement. [$V_p = 1.3$ V, $I_t = 10$ nA].

Au cours du balayage de la pointe, l'îlot a été déplacé et la figure XIII.9b montre la topographie acquise pendant le déplacement de l'îlot produit au centre de l'image. La topographie réalisée par la suite montre l'îlot déplacé de 6.5 nm, et lié à un domaine. L'îlot isolé des domaines environnants avant son déplacement, se trouve après balayage en contact avec l'un de ces derniers.

Des spectres acquis avant et après le déplacement de l'îlot ont permis de mettre en évidence des différences dans la position du seuil haute énergie. Deux de ces spectres sont présentés sur la figure XIII.10. Ils ont été réalisés dans les mêmes conditions : $V_p = 1.9$ V, $I_t = 40$ nA et un temps égal à 100 s.

Deux spectres ont été enregistrés sur cet îlot : un premier sur le point P7, l'îlot étant isolé, puis un deuxième sur le point P8, après déplacement de l'îlot. Les seuils haute énergie diffèrent 90 meV. Le gain en énergie étant pris égal à 150 meV, les tensions V_i associées à P7 et P8 sont égales respectivement à 0.430 et 0.340 mV. La chute de tension entre l'îlot et le substrat est donc plus importante lorsque l'îlot est isolé que lorsque celui-ci est en contact avec les îlots environnants.

Les deux séries de spectres acquises avant et après déplacement ont permis de tracer deux courbes $I_t(V_i)$. Elles sont représentées sur la figure XIII.11. La faible intensité des spectres acquis n'a pu permettre la détermination des chutes de tensions V_i (pour des courants inférieurs

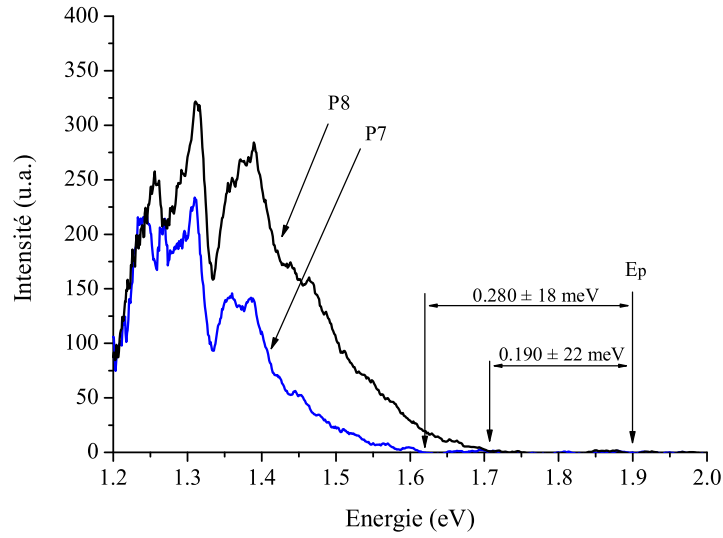


FIG. XIII.10 – Spectres acquis aux points P7 et P8 de la figure XIII.9 respectivement avant et après déplacement de l'îlot [$V_p = 1.9$ V, $I_t = 40$ nA, $t = 100$ s].

à 5 nA). Mais, il apparaît clairement que les deux séries de points se situent sur des courbes exponentielles.

Le déplacement de l'îlot a donc induit un changement de la caractéristique électrique de l'interface métal/semi-conducteur, avec une baisse de la chute de tension V_i lorsque l'îlot est en contact avec d'autres îlots métalliques.

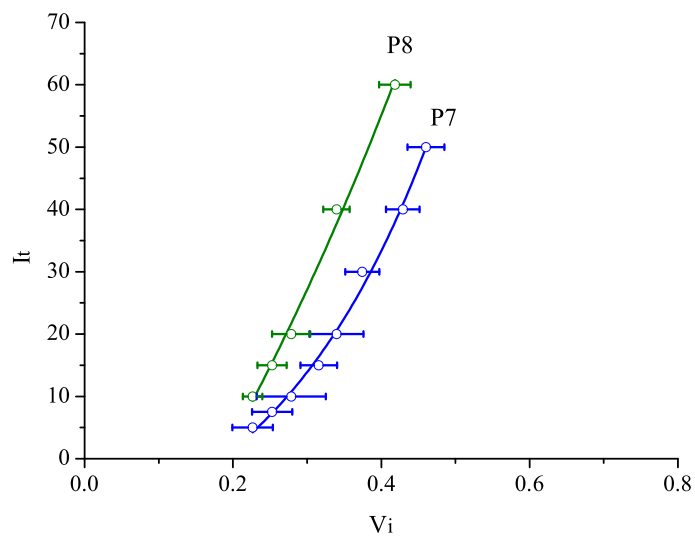


FIG. XIII.11 – Courbes $I_t(V_i)$ réalisées sur les deux points P7 et P8 du même îlot de la figure XIII.9 respectivement avant et après déplacement de l'îlot.

Etude en polarisation négative

Des spectres ont également été obtenus sur cet échantillon, en utilisant une tension de polarisation positive et négative sur deux points de la surface notés P9 et P10.

Le lieu d'acquisition P10 a été représenté sur la figure XIII.12a. La cartographie photon montre que l'îlot considéré présente un faible rendement émissif. En revanche, le lieu d'acquisition de la série de spectres associée à P9 correspond à un large domaine dont le rendement d'émission est comparable à celui d'un film continu.

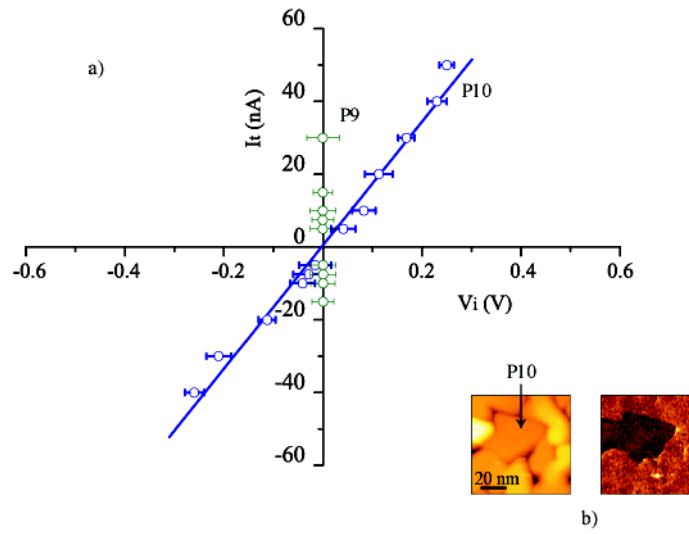


FIG. XIII.12 – a) Courbes $I_t(V_i)$ acquises sur le point P10 de la topographie b) correspondant au domaine D10 de la cartographie photon. La courbe P9 a été réalisée sur un domaine voisin comparable à un film épais [$V_p = 1.67$ V, $I_t = 12$ nA]

Les courbes $I_t(V_i)$ acquises sur les deux zones et dans les deux sens de polarisation sont présentées sur la figure XIII.12c. Un gain en énergie égal à 150 meV a été utilisé pour le calcul de chaque V_i . Les points se rassemblent le long de l'axe des ordonnées pour P9 et le long d'une droite sur P10. Ainsi, l'inversion du sens de polarisation montre le résultat attendu dans le cas d'un contact résistif : les courbes sont symétriques en tension.

XIII.3 Domaines restreints

Nous venons de montrer que les caractéristiques $I_t(V_i)$ évoluent avec la taille des domaines étudiés, les courbes associées aux grands domaines du film métallique étant linéaires et celles obtenues pour des îlots isolés étant d'allure exponentielle. La réduction de l'épaisseur déposée (e

= 1.1 nm) permet d'obtenir des domaines de plus petite taille, composés d'îlots qui ont coalescés (voir figure XI.1b de ce chapitre). Ces domaines, indépendants des îlots voisins, constituent des objets qu'il est facile de caractériser de façon individuelle. L'étude qui suit va donc concerner ce type de domaine.

Observation de contrastes lumineux

Deux images ont été réalisées sur cet échantillon et sont présentées sur la figure XIII.13. La topographie révèle différents domaines dont l'un, visible au centre et que nous appellerons D11, est formé d'un groupe d'îlots en contact.

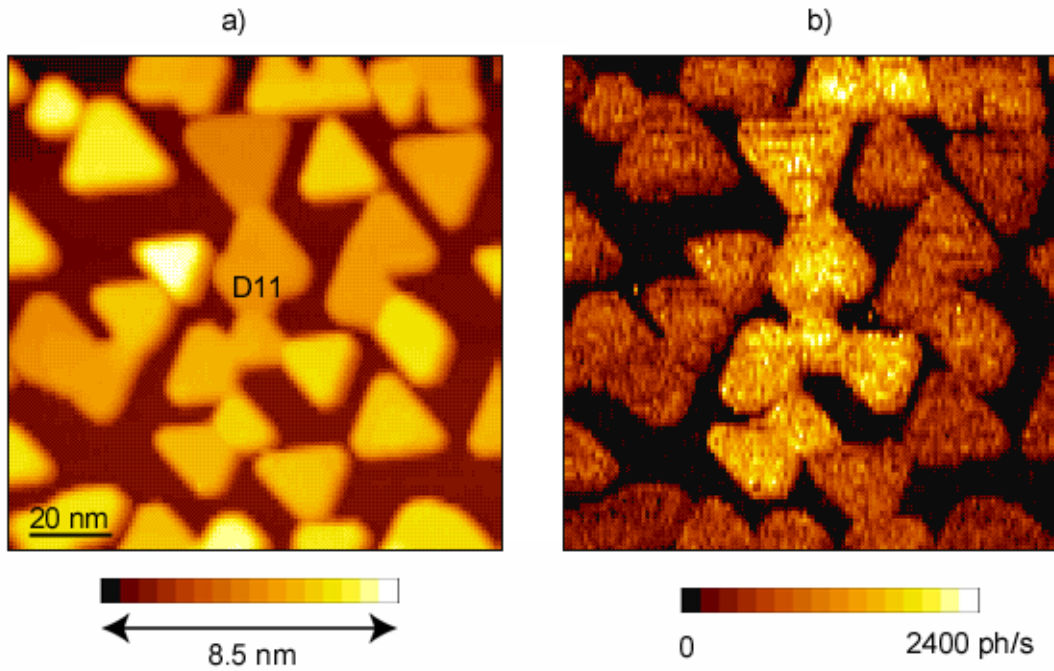


FIG. XIII.13 – a) Topographie tunnel et b) cartographie photon associée montrant un groupe de 9 îlots qui ont coalescé. [$V_p = 2.25$ V, $I_t = 5$ nA]

La cartographie photon montre un contraste entre ce domaine et les domaines environnants. Afin d'avoir une intensité lumineuse acceptable, les tensions utilisées ici sont supérieures à celles utilisées pour réaliser les cartographies photons de l'échantillon précédent ($V_p > 2$ V). De façon intuitive, nous pouvons donc penser que la chute de tension V_i est plus élevée sur cet échantillon. Afin de confirmer cette hypothèse, une étude de la répartition en énergie des photons émis a été entreprise.

Exemples de spectres acquis sur un domaine

Deux spectres présentés sur la figure XIII.14, ont été acquis sur le même point du domaine D11. Les conditions tunnel utilisées afin de les enregistrer sont différentes : $V_p = 2.15$ V et $I_t = 10$ nA pour S1, et $V_p = 2.4$ V et $I_t = 40$ nA pour S2. Ces deux spectres présentent des seuils haute énergie comparables et respectivement égaux à 1.56 et 1.58 eV.

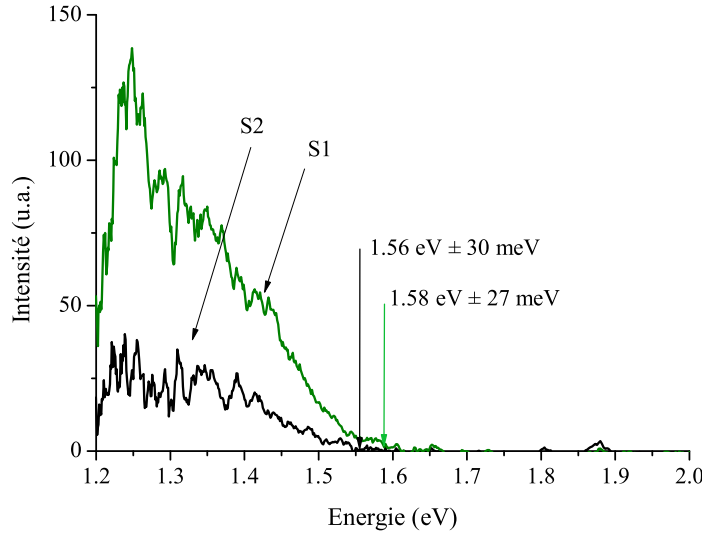


FIG. XIII.14 – Spectres S1 et S2 acquis sur le même point du domaine D11 avec des conditions tunnel différentes. [$V_p = 2.15$ V et $I_t = 10$ nA pour S1 et $V_p = 2.4$ V et $I_t = 40$ nA pour S2, $t = 100$ s]

Ainsi, en considérant un gain en énergie égal à 150 meV pour tous les spectres, le calcul de V_i montre que la chute de tension atteint 740 mV pour S1 et 970 mV pour S2. Nous rappelons que la chute de tension à l'interface métal/semi-conducteur mesurée sur le précédent échantillon ne dépassait pas 500 mV. La réduction en taille conduit donc à une augmentation de la chute de tension à l'interface V_i .

Exemple de caractéristique $I_t(V_i)$

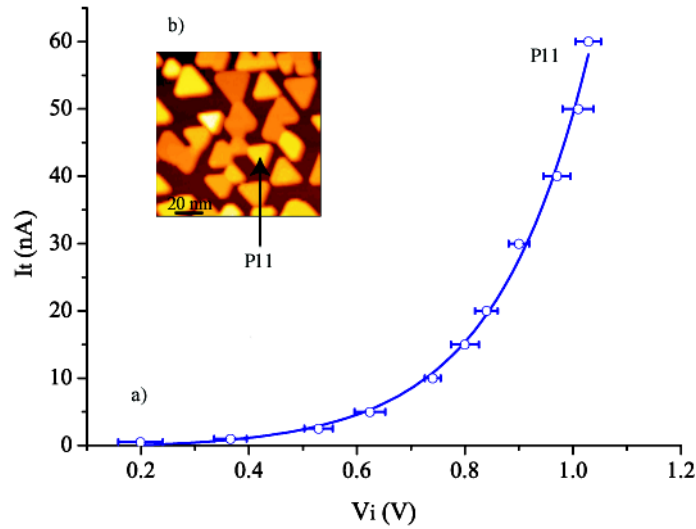
Afin d'étudier le comportement électrique de l'interface du domaine D11 une série de spectres a été réalisée. Les paramètres caractéristiques sont donnés dans le tableau XIII.3.

Ce tableau montre des valeurs de chute de tension V_i variant entre 399 et 970 mV, pour respectivement des courants variant entre 2.5 et 40 nA. L'importance de ces valeurs rend nécessaire l'utilisation de tensions de polarisation V_p variant entre 2.1 et 2.4 V, ceci afin de conserver le seuil haute énergie dans la gamme utile, soit 1.2 à 2 eV. Les valeurs obtenus ont été représentées sur la

I_t (en nA)	V_p (en V)	E_{seuil} (en eV)	V_{tun} (en V)	V_i (en V)	Erreur (en mV)
2.5	2.1	1.851	1.701	0.399	± 26
5	2.15	1.676	1.526	0.624	± 28
10	2.15	1.560	1.410	0.740	± 15
20	2.3	1.610	1.460	0.839	± 21
40	2.4	1.580	1.430	0.970	± 25

TAB. XIII.3 – Paramètres associés au domaine D11.

courbe $I_t(V_i)$ de la figure XIII.15. Comme dans le cas des petits îlots de l'échantillon précédent, les points sont situés sur une courbe exponentielle.

FIG. XIII.15 – a) Caractéristique $I_t(V_i)$ obtenue sur le lieu P11 de la topographie b).

Le courant tunnel I_t n'évolue plus linéairement avec la chute de tension V_i à l'interface, mais de façon exponentielle. Les propriétés électriques du contact métal/semi-conducteur ont changé et le caractère redresseur de la jonction devient plus marqué.

Evolution des caractéristiques $I_t(V_i)$ selon la taille du domaine

Trois domaines de tailles différentes ont été étudiés avec une tension de polarisation V_p positive et négative et en utilisant la même pointe. Les études en fonction du signe de la tension de polarisation seront présentées de façon séparée pour chacun des domaines.

Domaines de grande taille

Un domaine large présentant un nombre important d'îlots (environ 20) qui ont coalescé, est visible sur la topographie XIII.16a. Ce domaine dont la surface est l'une des plus grandes observées sur cet échantillon, présente un rendement émissif important sur la cartographie photon

XIII.16b par rapport aux domaines environnants de taille plus réduite. Ces deux images ont été réalisées avec $V_n = 2.3$ V et $I_t = 5$ nA.

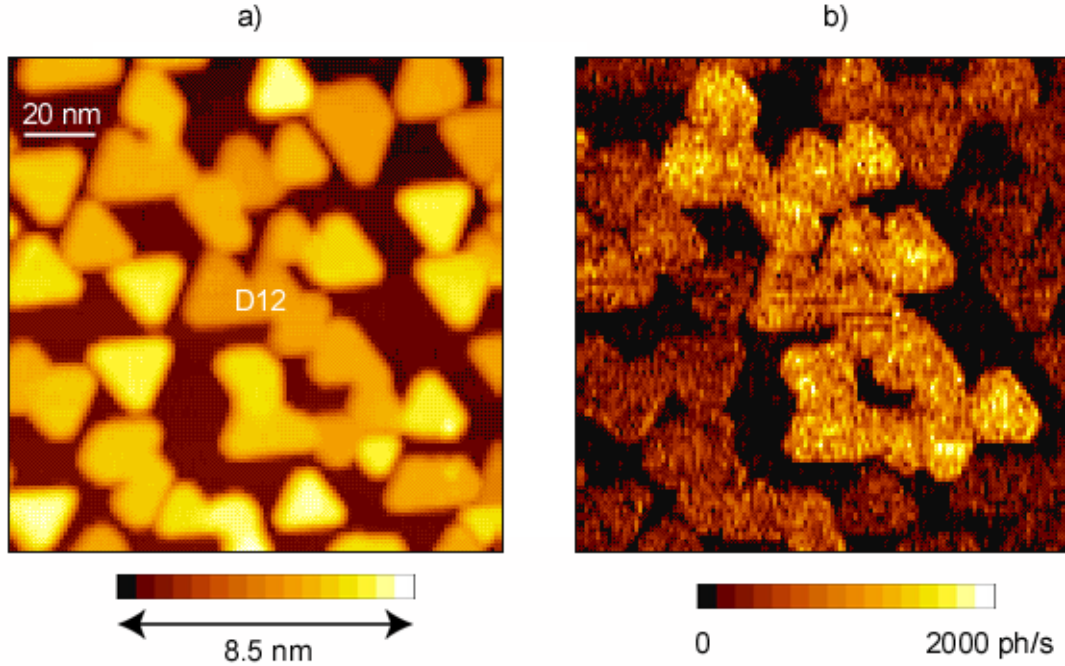


FIG. XIII.16 – a) Topographie tunnel et b) cartographie photon associée montrant le domaine D12. Ce domaine représente la plus large surface étudiée sur cet échantillon [$V_p = 2.3$ V, $I_t = 5$ nA]

La surface de ce domaine a été mesurée; elle atteint approximativement 4500 nm². Des spectres ont été acquis au centre du domaine D12 de la topographie XIII.16a. Deux spectres acquis pour une tension de polarisation V_p positive égale à 2.3 V et une tension de polarisation négative égale à -2.9 V, sont représentés sur la figure XIII.17. Le signal lumineux est très faible pour les deux spectres car les courants utilisés sont respectivement égaux à 10 et 1.5 nA. En polarisation positive, le seuil du spectre est égal à 1.68 eV, ce qui correspond à une chute de tension à l'interface $V_i = 770$ mV (en utilisant $V_{gain} = 150$ mV. Ce seuil vaut 1.82 eV en polarisation inverse. La chute de tension à l'interface atteint alors $|V_i| = 1.23$ V.

Le tableau XIII.4 regroupe différentes valeurs caractéristiques obtenues pour les deux signes de tension de la polarisation.

Ce tableau montre que la chute de tension à l'interface métal/semi-conducteur devient rapidement très grande lorsque $V_p < 0$, alors que le courant tunnel varie très peu. Cette propriété est visible sur la caractéristique $I_t(V_i)$ réalisée sur le point P12 et représentée sur la figure XIII.18.

Pour des tensions V_p positives, la courbe présente le caractère exponentiel observé précédemment, alors que lorsque V_p est négatif, les points sont situés le long d'une droite d'équation

Signe	$ I_t $ (nA)	$ V_p $ (V)	E_{seuil} (eV)	$ V_{tun} $ (V)	$ V_i $ (V)	Erreur (mV)
$V_p > 0$	2.5	2.1	1.734	1.584	0.516	± 30
	5	2.2	1.699	1.549	0.651	± 23
	10	2.3	1.687	1.537	0.762	± 28
	20	2.35	1.610	1.460	0.889	± 41
	40	2.45	1.560	1.410	1.060	± 31
$V_p < 0$	0.5	2.1	1.851	1.701	0.399	± 45
	1	2.4	1.824	1.674	0.726	± 26
	1.5	2.9	1.824	1.674	1.226	± 20
	2	3.5	1.810	1.660	1.839	± 26
	2.5	4.3	1.865	1.715	2.585	± 37

TAB. XIII.4 – Paramètres associés au domaine D12, pour les tensions de polarisation positives et négatives

$I_t = 0.82 \times 10^{-9} V_i - 0.28 \times 10^{-9}$. Cette deuxième partie de la courbe $I_t(V_i)$ permet de calculer une résistance équivalente, que nous appellerons R_s , égale à 1.21 G Ω .

Domaines de taille moyenne

Une autre caractéristique a été réalisée sur le domaine D13 représenté sur la topographie XIII.19 a). Ce domaine présente également un rendement d'émission particulier sur la cartographie photon XIII.19 b), par rapport aux domaines voisins.

En fait, le domaine s'étend au delà des limites de la topographie. Une autre topographie

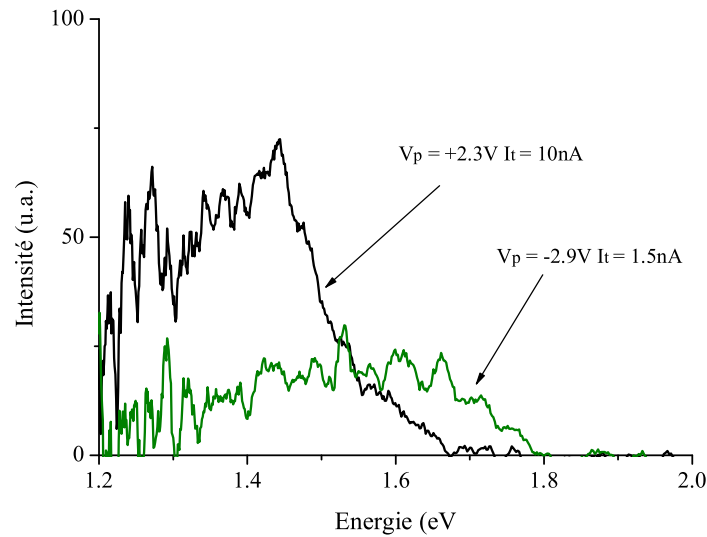


FIG. XIII.17 – Spectres acquis sur le domaine D12 de la surface en polarisation positive et négative. Les conditions d'acquisition sont notées sur la figure et le temps d'acquisition utilisé pour réaliser chaque spectre est : $t = 100$ s.

présentée sur la figure XIII.20a montre toute l'étendue de ce domaine. Sa surface a été évaluée à 1650 nm² et la courbe $I_t(V_i)$ acquise sur le point P13 est représentée sur la figure XIII.20b.

Un comportement comparable à celui observé sur la zone précédente est obtenu avec des points le long d'une droite de faible pente pour une tension de polarisation négative et le long d'une courbe exponentielle lorsque la tension est positive. Pour V_p négative, l'équation de la droite est ici égale à $I_t = 0.78 \times 10^{-9} V_i - 0.18 \times 10^{-9}$, ce qui représente une résistance équivalente R_s égale à 1.28 G Ω . Nous constatons que la pente de la droite a peu varié par rapport à l'étude précédente. Pour des tensions positives, la tension V_i est plus élevée que dans le cas précédent, à courant identique.

Ilots

Enfin, une courbe $I_t(V_i)$ a été réalisée sur un îlot triangulaire isolé. Celui-ci peut être observé sur la topographie de la figure XIII.21a. Les côtés du triangle mesurent 32 nm et la surface de contact est voisine de 430 nm². Le rendement lumineux est très faible sur l'îlot : il atteint 200 coups/s pour les conditions tunnel utilisées. La cartographie photon XIII.21b révèle également que ce rendement émissif est plus faible pour les îlots environnants. L'acquisition d'une série de spectres au centre de cet îlot nommé D14 a permis de tracer la courbe $I_t(V_i)$ représentée sur la figure XIII.22. Celle-ci montre qu'en tension de polarisation négative, les points se rassemblent le long d'une droite très proche de l'axe des abscisses, son équation est $I_t = 0.41 \times 10^{-9} V_i - 0.14 \times 10^{-9}$, et la résistance équivalente associée est $R_s = 2.44$ G Ω . Cette résistance est deux fois plus

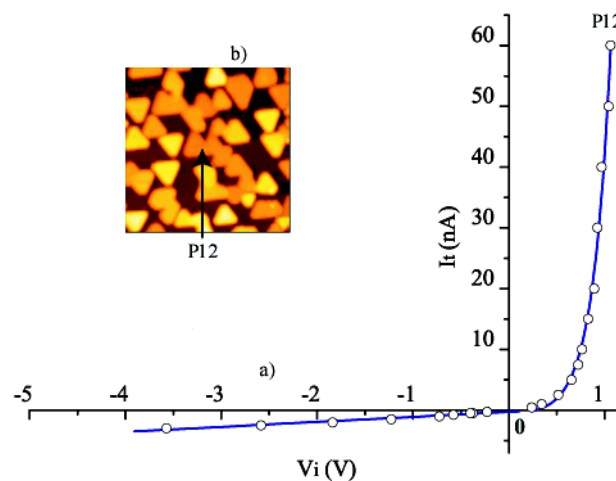


FIG. XIII.18 – a) Caractéristique $I_t(V_i)$ réalisée sur le point P12 de la topographie b). Celle-ci a été réalisée avec des tensions de polarisation positives et négatives.

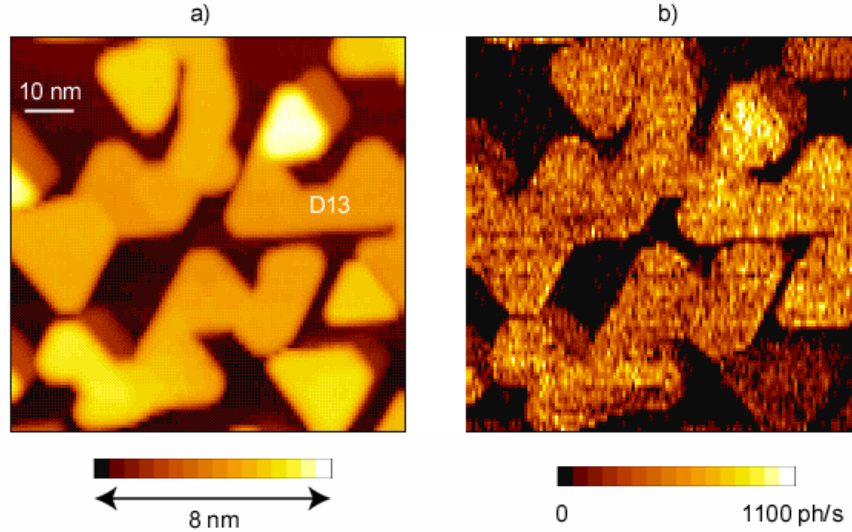


FIG. XIII.19 – a) Topographie tunnel et b) cartographie photon associée montrant le domaine D13. [$V_p = 2.4$ V, $I_t = 5$ nA]

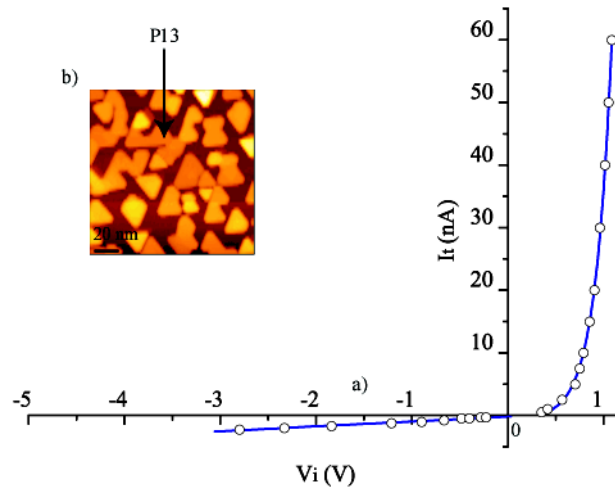


FIG. XIII.20 – a) Caractéristique $I_t(V_i)$ acquise au point P13 de la topographie b).

importante que celle mesurée sur le domaine D13. Il faut également remarquer que des tensions de polarisation variant entre -2 et -5.5V doivent être appliquées pour pouvoir obtenir la valeur de V_i .

Bilan

Le bilan de cette étude est présenté sur la figure XIII.23. Il montre les trois courbes obtenues précédemment. Une évolution de ces courbes est mise en évidence sur ce graphique selon la taille du domaine étudié : 4500 nm² pour P12, 1650 nm² pour P13 et 430 nm² pour P14.

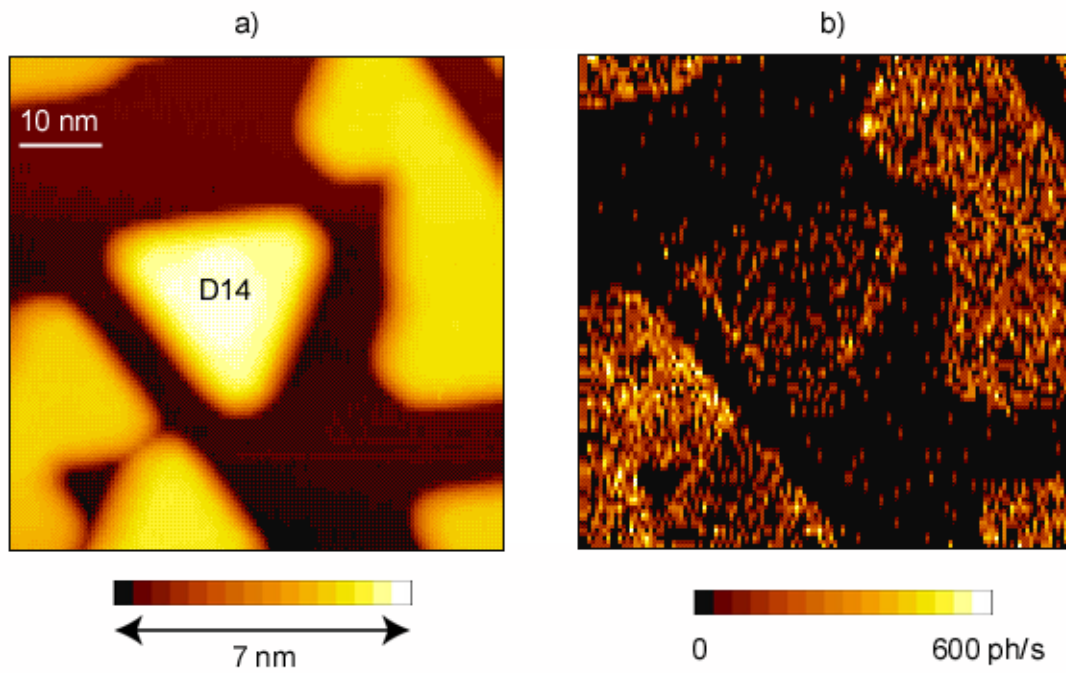


FIG. XIII.21 – a) Topographie tunnel et b) cartographie photon associée montrant le domaine D14. Ce domaine est un îlot en forme de prisme droit à base triangulaire équilatérale [$V_p = 2.2$ V, $I_t = 5$ nA]

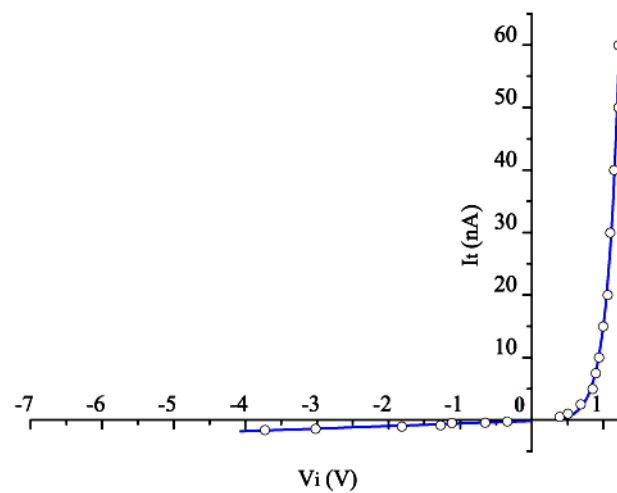


FIG. XIII.22 – Courbe $I_t(V_i)$ réalisée avec une tension de polarisation positive et négative au centre de l'îlot de la figure XIII.21

En particulier, ce bilan montre que pour une tension de polarisation positive, les courbes exponentielles se décalent vers les tensions élevées lorsque la surface du domaine diminue. Par exemple pour un courant égal à 40 nA, la tension V_i passe de 0.968 à 1.15 V pour les deux

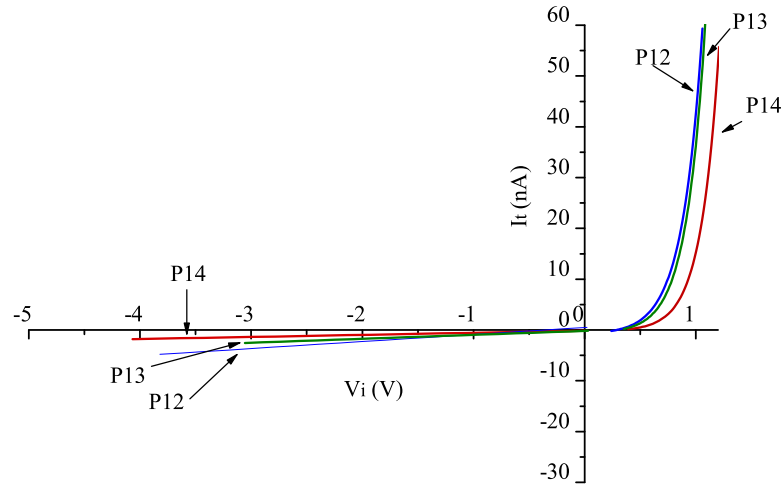


FIG. XIII.23 – Bilan des courbes $I_t(V_i)$ obtenues sur les différents domaines observés D12, D13 et D14.

domaines P12 et P14. Pour une tension de polarisation négative, la caractéristique est linéaire et la pente de la droite diminue lorsque la taille du domaine décroît. Ce qui se traduit par une augmentation de la résistance équivalente R_s de 1.21 à 2.43 G Ω .

XIII.4 Îlots isolés de petite taille

Dans l'échantillon précédent, les courbes $I_t(V_i)$ acquises pour des tensions de polarisation positives avaient une allure exponentielle et nous avons montré que ces courbes évoluaient avec la taille du domaine et l'isolement de ce dernier par rapport à un environnement immédiat. Afin d'avoir des îlots entièrement isolés, nous avons réduit l'épaisseur déposée ($e = 0.4$ nm). La morphologie de ce type d'échantillon a été présentée sur la figure XI.1a de ce chapitre. Sa surface est formée en majorité d'îlots distants les uns des autres qu'il est possible de caractériser individuellement.

Observation de contrastes lumineux

Une topographie de cet échantillon est présentée sur la figure XIII.24. Le rendement lumineux mesuré sur les nanostructures métalliques est ici très faible, et la cartographie photon ne présente pas de contraste significatif entre les différents îlots. D'autre part, il est nécessaire d'utiliser des tensions de polarisation largement supérieures à 2 V et des courants tunnel faibles afin de pouvoir observer un contraste suffisant. Il semble donc que la chute de tension V_i à l'interface îlot/substrat soit plus élevée que sur l'échantillon précédent.

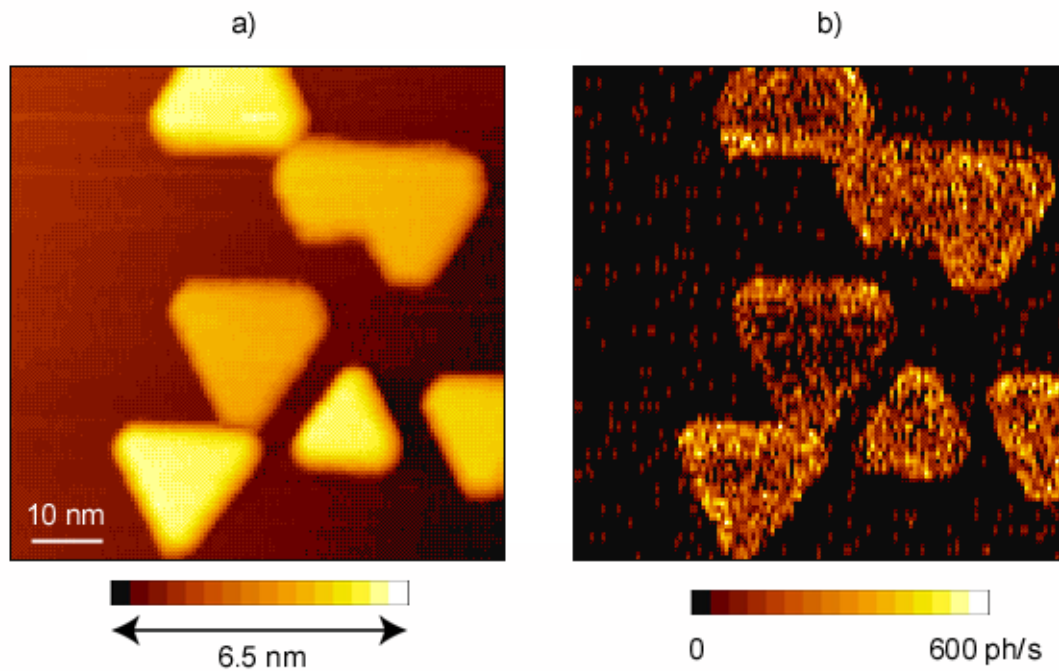


FIG. XIII.24 – a) Topographie tunnel et b) cartographie photon associée représentant des îlots observés sur un film d'or d'épaisseur déposée sur MoS₂ égale à 0.4 nm. [$V_p = 2.55$ V, $I_t = 5$ nA].

Exemple de spectres

Afin de montrer comment la chute de tension V_i évolue avec le courant tunnel sur ces îlots, un spectre est présenté sur la figure XIII.25. Il a été acquis sur un îlot isolé de la surface, avec une tension de polarisation égale à 2.7 V et un courant tunnel de 60 nA, pendant un temps de 100 s. Ce spectre présente un seuil haute énergie à 1.55 ± 0.030 eV, ce qui représente une tension à l'interface $V_i = 1.3$ V (le gain en énergie étant supposé égal à 150 meV).

Cette chute de tension à l'interface est l'une des plus fortes observées. Une étude des courbes $I_t(V_i)$ est nécessaire pour caractériser le comportement électrique de l'interface dans ce cas. Seuls des spectres en tension de polarisation positive ont pu être réalisés. Il n'a donc pas été possible de déterminer le comportement électrique des îlots lors d'une inversion du signe de la tension de polarisation.

Caractéristiques $I_t(V_i)$ sur différents îlots

La topographie de la figure XIII.26a montre deux îlots D15 et D16 de tailles différentes et d'aires respectivement égales à 650 et 315 nm².

La cartographie photon XIII.26b montre un rendement émissif identique entre les différents îlots de la surface. Ces deux images ont été réalisées avec une tension de polarisation $V_p = 2.6$

V et un courant tunnel $I_t = 5$ nA.

Deux caractéristiques $I_t(V_i)$ ont été réalisées sur les points P15 et P16 des îlots présentés précédemment. Elles ont été représentées sur la figure XIII.26a. Des tensions de polarisation entre 2.2 et 2.6 V ont été utilisées, afin de mettre en évidence les variations de chute de tension V_i .

Les points de mesure se situent le long de deux courbes exponentielles très voisines. Ainsi, les deux caractéristiques $I_t(V_i)$ sont sensiblement les mêmes et le comportement électrique de ces deux îlots est identique. La jonction Au/MoS₂ se comporte comme un système redresseur de type diode "Schottky". En revanche, ces deux courbes sont décalées vers des tensions V_i supérieures à celles mesurées sur l'échantillon précédent, et en particulier sur l'îlot de la figure XIII.22 dont la taille est comparable à celle de l'îlot étudié à présent.

XIII.5 Evolution des courbes $I_t(V_i)$ avec le vieillissement de l'échantillon

Une évolution dans le temps du phénomène lumineux a été observée sur l'échantillon pour lequel l'épaisseur de métal déposée est égale à 0.4 nm. Deux images montrant la topographie et la cartographie photon de la surface sont présentées sur la figure XIII.27. Ces images ont été acquises 17 jours après l'élaboration de l'échantillon.

L'analyse de ces images montre que tous les îlots possèdent un rendement émissif comparable

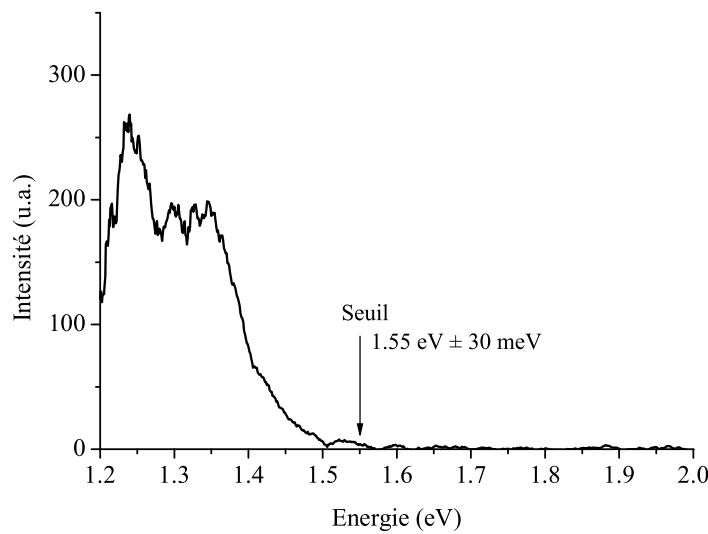


FIG. XIII.25 – Spectre acquis sur un îlot de la surface Au/MoS₂ [$V_p = 2.7$ V, $I_t = 60$ nA et $t = 100$ s].

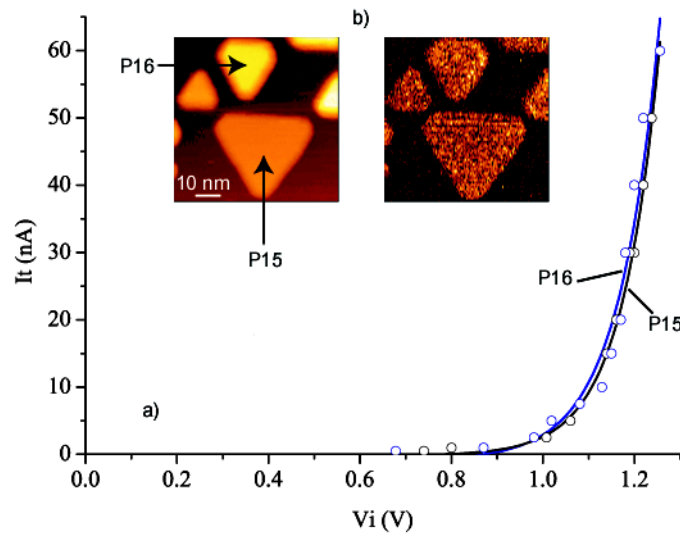


FIG. XIII.26 – a) Caractéristiques $I_t(V_i)$ acquises sur les points P15 et P16 et réalisées avec $V_p > 0$.

b) Topographie tunnel et cartographie photon donnant les zones d'acquisition des spectres.

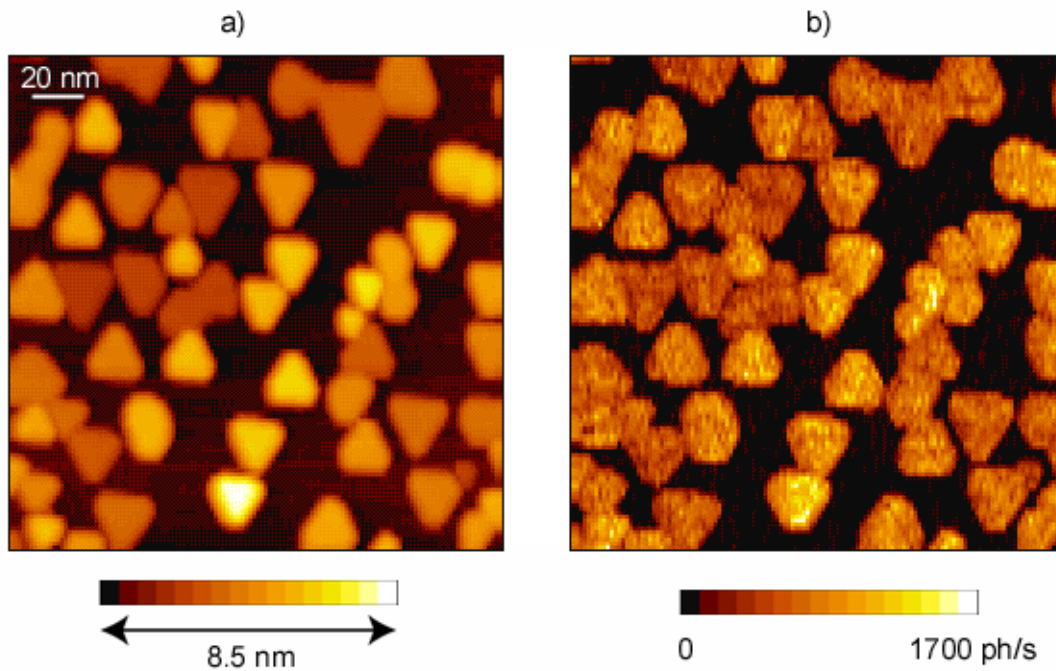


FIG. XIII.27 – a) Topographie tunnel et b) Cartographie photon de la surface d'Au/MoS₂ ($e = 0.4$ nm) après 17 jours d'étude. [$V_p = 1.7$ V et $I_t = 5$ nA].

et voisin de 1000 coups/s. La tension de polarisation est fixée à 1.7 V, alors que celle utilisée 17 jours plus tôt lors de l'acquisition de l'image présentée figure XIII.24 était de 2.55 V (pour un courant tunnel identique). Ainsi après vieillissement de l'échantillon, l'émission de photons est observée pour une énergie injectée beaucoup plus faible.

De plus, un faible signal lumineux atteignant 200 coups/s, non visible sur la figure XIII.24 à cause de la "forte" de l'intensité lumineuse sur les îlots, a été perçu à la surface de la molybdénite.

Afin de montrer l'influence du vieillissement de l'échantillon sur la jonction métal/semi-conducteur, nous avons comparé différentes courbes $I_t(V_i)$ obtenus après 1 jour, 7 et 17 jours suivant l'élaboration. Ces courbes ont été acquises sur trois îlots de taille comparable qui sont présentés sur les topographies de la figure XIII.28 a, b et c.

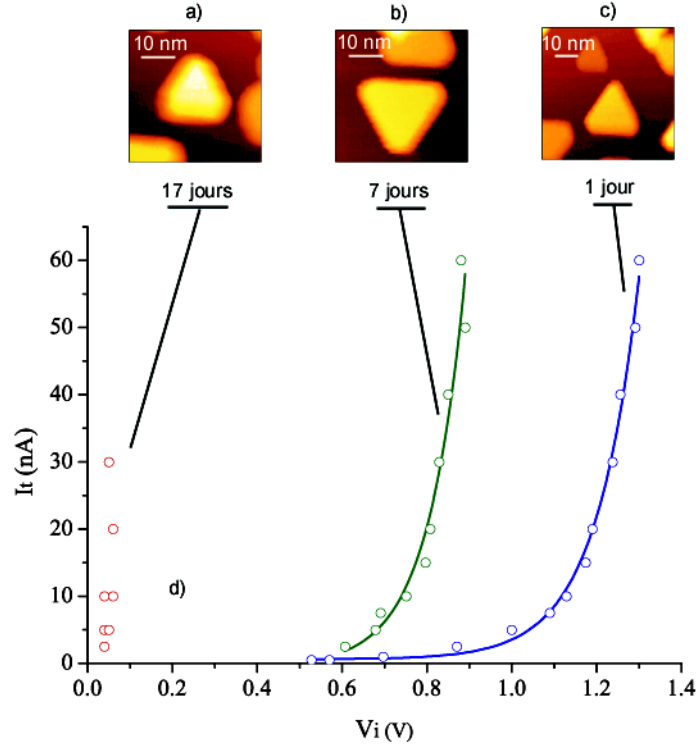


FIG. XIII.28 – a), b), c) Topographies tunnel montrant les îlots sur lesquels ont été enregistrées les courbes $I_t(V_i)$ et d) évolution de ces courbes avec le vieillissement de l'échantillon (1 jour, 7 jours et 17 jours après l'élaboration).

Les points de la courbe $I_t(V_i)$ obtenus sur la topographie b) et réalisée 7 jours après l'élaboration de l'échantillon se situent sur une courbe exponentielle décalée vers des chutes de tensions V_i plus faibles. Enfin les derniers points acquis 17 jours après le dépôt, ne présentent plus le caractère exponentiel mis en évidence sur les courbes précédentes.

Discussion

XIV.1 Bilan général

Avant de décrire le comportement électrique de la jonction Au/MoS₂ étudiée, nous avons fait un bilan des différentes courbes $I_t(V_i)$ obtenues sur l'ensemble des échantillons d'épaisseur d'or déposé décroissante.

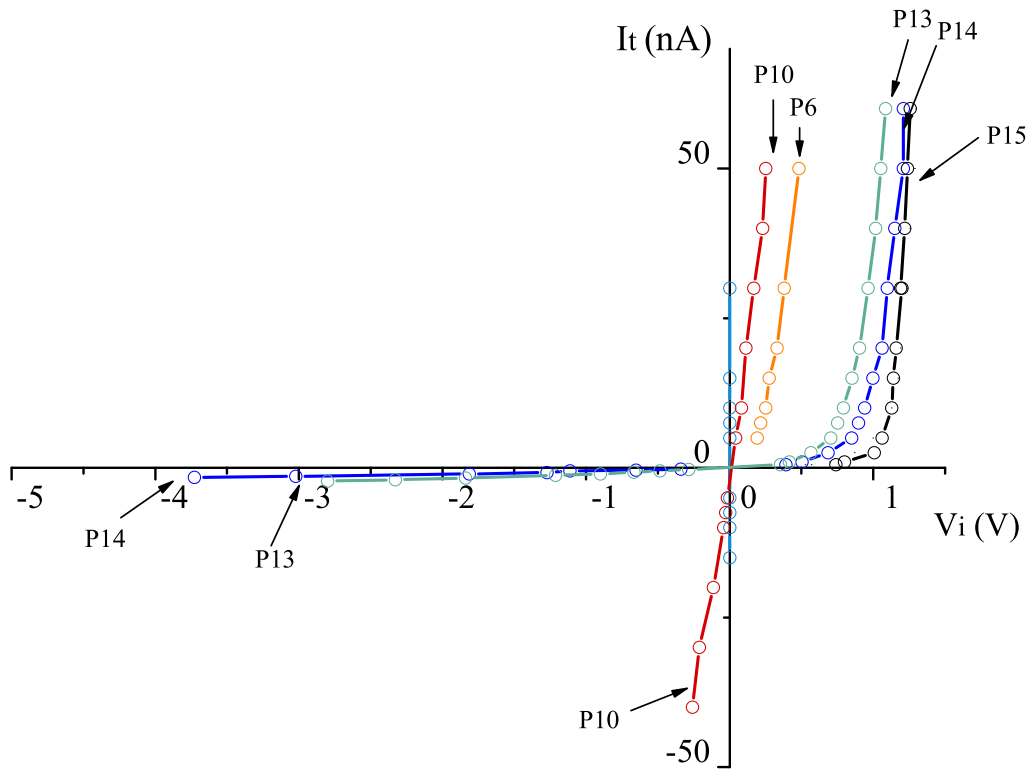


FIG. XIV.1 – Evolution des courbes $I_t(V_i)$ acquises sur les différents échantillons dont les épaisseurs déposées varient de 0.4 à 50 nm. Ces courbes sont repérées par la zone d'acquisition.

Ces courbes ont été reportées sur un même graphe (figure XIV.1) et ont été repérées par

leurs zones d'acquisition sur les différents échantillons. L'évolution des différentes courbes avec la tension d'interface V_i montre le passage d'un contact de type ohmique à un contact de type redresseur selon la taille des domaines étudiés. Avant d'interpréter les résultats obtenus et de faire un lien avec le modèle théorique que nous avons utilisé, un bref rappel sur les différents contacts métal/semi-conducteur va être présenté.

XIV.2 Contact métal semi-conducteur

Généralités

Le contact métal/semi-conducteur peut engendrer deux types de comportement électrique : ce contact peut-être ohmique ou redresseur. Cette différence de comportement dépend en général de la différence de travail de sortie des électrons des deux matériaux, nommés ϕ_m pour le métal et ϕ_s pour le semi-conducteur sur la figure XIV.2a.

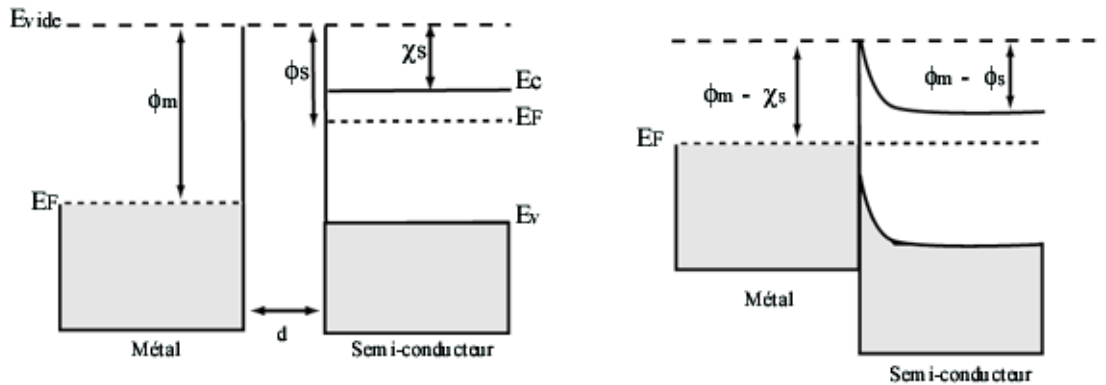


FIG. XIV.2 – a) Profil de bandes d'un métal (à gauche) et d'un semi-conducteur (à droite) avant contact, lorsque $\phi_m > \phi_s$. b) Jonction métal/semi-conducteur de type n lorsque le contact est réalisé.

En effet, lorsque la distance d entre le métal et le semi-conducteur devient très petite, un transfert d'électrons apparaît vers le matériau qui possède le travail de sortie le plus élevé, ceci afin d'aligner les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur. La figure XIV.2b montre le cas de la jonction à l'équilibre dans le cas où $\phi_m > \phi_s$. Il apparaît alors dans le semi-conducteur une région de charge d'espace et un champ électrique provoqué par la différence de charge entre la surface du métal et celle du semi-conducteur. Une courbure des bandes est ainsi observée à l'interface et la jonction va se comporter de façon différente selon la valeur des travaux de sortie

du métal et du semi-conducteur :

- si $\phi_m < \phi_s$, un contact ohmique est réalisé ; la caractéristique $I(V)$ est linéaire,
- si $\phi_m > \phi_s$, un contact de type redresseur est réalisé ; la caractéristique $I(V)$ est exponentielle.

Cette différence de comportement va également dépendre fortement de la qualité du contact métal/semi-conducteur réalisé. En effet, la structure électronique de l'interface peut être influencée par différents facteurs pouvant varier comme la propreté des surfaces lors de l'élaboration, l'orientation cristallographique du film métallique, le dopage du semi-conducteur...

Réduction en taille

De précédents travaux ont montré que les contacts métal/semi-conducteur à l'échelle nanométrique peuvent présenter des propriétés électriques particulières. Ces contacts résultaient de dépôts de nanoclusters ou de nanoparticules métalliques sur des surfaces semi-conductrices par des techniques telles que l'évaporation thermique, l'épitaxie par jet moléculaire ou le dépôt stimulé par STM.

Divers couples de matériaux (métal/semi-conducteur) ont été testés sous la forme de nanoparticules déposées en particulier Au/p-Si(111) [87], Ag/n-GaAs(110) [88], Cu/TiO₂ [89], Au/n-GaAs(100) [90]. Dans ce cas, les nanoparticules étudiées possèdent une taille comprise entre 1 et 100 nm. Les propriétés électroniques de ces nanoparticules déposées sur semiconducteur dépendent à la fois du métal, de leur taille, du semi-conducteur et de la technique de fabrication. Ces études ont montré que les propriétés observées se répartissaient en trois catégories :

- contact SET (Single Electron Tunneling)
- contact Schottky de taille nanométrique
- contact ohmique de taille nanométrique

Le premier type de contact est observable sur des clusters ou nanoparticules de taille nanométrique. Dans ce cas, la capacité de la jonction métal/semi-conducteur est assez faible pour que l'énergie stockée dans la capacité lors de sa charge par un électron $\frac{e^2}{2C}$ soit supérieure à l'énergie thermique $k_B T$. La probabilité de transport tunnel dans la jonction devient alors très faible pour des tensions inférieures à $\frac{e}{2C}$ et un seuil de conduction apparaît dans la jonction. Ce phénomène, appelé blocage Coulombien, peut être mis en évidence par spectroscopie tunnel $I(V)$. A température ambiante ce phénomène peut être observé sur des particules de taille typiquement inférieure à 3 nm.

Lorsque la taille de l'îlot métallique est supérieure à cette valeur le phénomène ne peut plus

être observé et la jonction acquiert un caractère redresseur. Par exemple, ce comportement a été mis en évidence sur des courbes I-V mesurées sur Pt/n-GaAs.

Lorsque la jonction métal/semi-conducteur perd ses qualités de redressement, le contact devient ohmique. Ce phénomène peut être induit par une interdiffusion des matériaux à l'interface, un choix de matériaux inadapté, des courants de fuite importants...

XIV.3 Application aux contacts Au/MoS₂

Analyse des résultats et modélisation

La technique précédente a permis l'étude de contacts Au/MoS₂, lorsque ces contacts sont réalisés entre des îlots métalliques de taille nanométrique et le substrat semi-conducteur. La coalescence de ces îlots a permis d'étudier des domaines dont l'aire de contact croît jusqu'à l'obtention d'un film continu. Les différentes courbes $I_t(V_i)$ obtenues représentées sur la figure XIV.1 montrent une évolution du comportement électrique d'un contact redresseur vers un contact ohmique selon l'épaisseur d'or déposée.

Ces caractéristiques montrent également que sur les îlots de taille nanométrique, la jonction métal/semi-conducteur se comporte comme une jonction macroscopique. Afin de calculer le courant traversant cette jonction (égal au courant tunnel I_t dans nos expériences), nous avons utilisé un modèle dans lequel ce courant se répartit sur deux circuits branchés en parallèles représentés sur la figure XIV.3. D'après ce schéma, I_t obéit à la relation $I_t = I_b + I_s$, où I_b est le courant

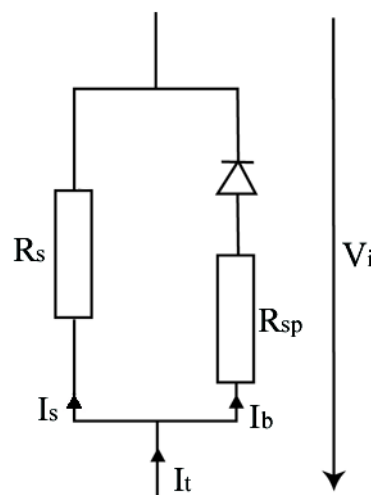


FIG. XIV.3 – Schéma électrique équivalent associé à la jonction Au/MoS₂

traversant le contact Schottky et une résistance R_{sp} placée en série, et I_s correspond au courant qui circule dans une résistance R_s placée en parallèle de la première branche. Les deux résistances R_{sp} et R_s , représentent respectivement la résistance de "spreading" et la résistance de fuite. La résistance R_{sp} est liée à la résistivité du semi-conducteur et représente une des caractéristiques électriques du contact, alors que R_s est une résistance liée aux courants de fuite de la jonction.

Le courant dans la diode est calculé en utilisant la théorie de l'émission thermoélectronique pour laquelle la densité de courant est exprimée par :

$$J = J_0 \cdot \exp\left(\frac{-q\phi_B}{k_B T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{q(V_i - I_b R_{sp})}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{XIV.1})$$

Dans cette équation, ϕ_B représente la hauteur de la barrière Schottky et n représente le facteur d'idéalité dont la valeur est proche de l'unité pour des contacts Schottky macroscopiques idéaux. Le facteur J_0 est le produit de la constante de Richardson A par le carré de la température T . La valeur de A dans le cas du MoS₂ n'étant pas connue, nous avons pris pour notre calcul de la constante de Richardson du silicium : $A = 120 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$. La température T est quant à elle égale à 300 K.

Ainsi, le courant total traversant la jonction va s'écrire :

$$I_t(V_i) = \left\{ S.A.T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q\phi_B}{k_B T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{q(V_i - I_b R_{sp})}{nk_B T}\right) - 1 \right] \right\} + \frac{V_i}{R_s} \quad (\text{XIV.2})$$

dans cette expression, S est la surface du contact en cm^2 .

L'évolution des caractéristiques montrant le passage d'un contact de type redresseur vers un contact de type ohmique peut ainsi s'expliquer par les variations des résistances mises en jeu et par les caractéristiques intrinsèques de la jonction Schottky. L'augmentation de l'épaisseur d'or se traduit par le branchement en parallèle d'un grand nombre de circuits identiques à celui de la figure XIV.3. La résistance R_s diminue alors sensiblement et le premier terme de la relation XIV.2 devient négligeable.

Relation modèle/points expérimentaux

Nous avons ajusté les différents paramètres, ϕ_B , R_s et n afin d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus. S est l'aire des îlots mesurée sur la topographie. Nous avons choisi de déterminer ces paramètres dans le cas des trois caractéristiques P10, P13 et P15 présentées dans le paragraphe précédent sur les échantillons d'épaisseurs respectives 2.5, 1.1 et 0.4 nm. La première est associée à un contact ohmique et les deux autres à un contact redresseur. Les points

expérimentaux ainsi que les courbes calculées en utilisant le modèle précédent ont été reportées sur la figure XIV.4.

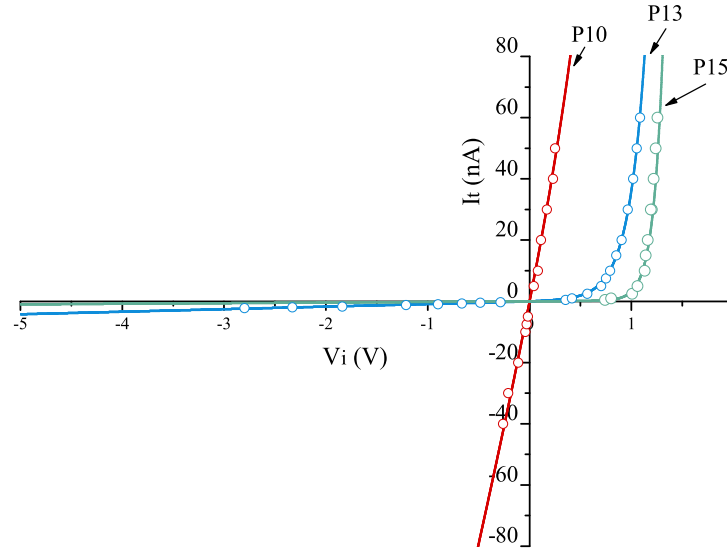


FIG. XIV.4 – Points expérimentaux et courbes calculées pour les trois caractéristiques $I_t(V_i)$ nommées P10, P13 et P15

Les paramètres utilisés pour le calcul ont été reportées dans le tableau XIV.1.

Courbe expérimentale	Surface de contact (en cm ²)	ϕ_B (eV)	R_s (M Ω)	R_{sp} (M Ω)	n
P10 (ohmique)	10×10^{-12}	0.25	8	1	-
P13 (diode)	16.5×10^{-12}	0.381	1200	1	6.2
P15(diode)	7×10^{-12}	0.54	≈ 5000	1	3.55

TAB. XIV.1 – Paramètres utilisés pour le calcul des trois courbes P10, P13 et P15

Il est maintenant nécessaire de discuter la pertinence des valeurs obtenues ainsi que leur évolution selon le type de contact étudié. Nous pouvons déjà dire que ces valeurs sont cohérentes avec celles observées couramment pour des nanojonctions métal/semi-conducteur.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la résistance de "spreading" R_{sp} dont la valeur obtenue est égale à 1 M Ω . Le calcul de cette résistance par l'équation classique $R_{sp} = \frac{\rho}{2D}$ (où ρ est la résistivité du semi-conducteur égale à 40 Ω/cm et D le diamètre du contact) montre que pour un îlot triangulaire classique ($D \approx 20 \text{ nm}$), cette résistance est de 10 M Ω , soit une valeur dix fois plus importante que celle obtenue pour interpréter les courbes expérimentales. Cette différence suggère que la valeur de la résistivité mesurée en volume est supérieure à celle mesurée en surface. Cela est tout à fait envisageable si l'on considère qu'à l'interface entre l'îlot et le substrat, l'or peut diffuser dans le semi-conducteur et provoquer une chute sensible de la

résistivité en surface.

Les courants de fuite (modélisés par la résistance R_s dans le circuit), vont avoir une grande importance sur la qualité de la diode étudiée. Ces courants dépendent fortement de l'environnement des îlots. Ainsi, une diminution de l'épaisseur déposée (de 2.5 à 0.4 nm) renforce "l'isolement" électrique des îlots, ce qui se traduit par une forte augmentation de la résistance R_s de 8 M Ω à 5 G Ω . La diffusion de l'or sur la surface de MoS₂ ou à l'interface peut également jouer un rôle important dans le processus. Ce phénomène peut favoriser l'augmentation des courants de fuite et ainsi expliquer la diminution de R_s lors du vieillissement de l'échantillon étudié. De ce point de vue, le comportement de ces nanojonctions est tout à fait identique à celui d'une diode macroscopique.

D'autre part, un autre paramètre à discuter est la hauteur de la barrière Schottky à l'interface appelé ϕ_B . Celle-ci change entre les différents contacts : elle est égale à 0.25 eV sur les contact réalisés sur l'échantillon d'épaisseur déposée 2.5 nm et atteint 0.54 eV sur l'échantillon de 0.4 nm. Ces valeurs sont sensiblement inférieures à celles publiées par Mönch pour le même contact Au/MoS₂ ($\phi_B = 0.8$ eV) [91]. Des précédentes études ont montré que des diodes Schottky, d'un diamètre de l'ordre de 10 nm, pouvaient être créées par simple contact entre la pointe d'un STM et une surface de silicium [92, 93]. Dans ce cas, le point de contact montre des propriétés comparables à des diodes avec une hauteur de barrière Schottky très faible (environ 0.1 eV) alors que la valeur macroscopique attendue est voisine de 0.7 eV. Nos résultats semblent donc en accord avec de telles observations, le contact îlot/MoS₂ pouvant être assimilé à un point de contact métal/semi-conducteur. Plusieurs paramètres peuvent alors expliquer les faibles hauteurs de barrière obtenues comme la densité de courant circulant à travers la la jonction et la structure de l'interface. Dans des contacts Schottky de taille nanométrique, des charges peuvent traverser par effet tunnel la barrière de potentiel à l'interface si celle-ci est suffisamment fine. La contribution de ce courant conduit à une augmentation de la conductance totale et affecte fortement la hauteur de barrière apparente. Ce courant tunnel dans la jonction peut devenir non négligeable par rapport au courant thermoélectronique [94]. Par rapport à une jonction plane étendue, la faible épaisseur de la barrière de potentiel et l'aire de contact réduite favorisent fortement l'apparition du phénomène.

Les résultats observés sur des films épais et sur des groupes d'îlots ayant coalescés montrent que les domaines larges ont plutôt un caractère ohmique. Deux paramètres interviennent pour définir le caractère ohmique ou redresseur de la jonction lorsque l'épaisseur déposée diminue : l'environnement immédiat des domaines et l'aire de contact. Le tableau XIV.1 et la courbe XIV.4

montrent que P10 présente un caractère ohmique alors que l'aire de contact est comparable à celle de P15. Dans ce cas, le courant de fuite est donc plus élevé ce qui est confirmé par l'environnement de l'îlot étudié alors que P15 est relativement isolé. De plus, la modification des caractéristiques $I_t(V_i)$ lors du déplacement d'un îlot et de la mise en contact de celui-ci avec un domaine plus large confirme le rôle de l'aire de contact. Au cours de l'expérience, l'îlot acquiert les propriétés du domaine de grande taille auquel il est rattaché. Son aire de contact a changé et s'est accrue : en conséquence la chute de tension V_i a diminué.

Sur les échantillons de plus faible épaisseur déposée (1.1 nm par exemple), la baisse de l'aire de contact se traduit par des caractéristiques $I_t(V_i)$ dont le caractère exponentiel est de plus en plus marqué. L'évolution du facteur d'idéalité n définissant la qualité de la diode étudiée est également significatif. Ce facteur possède une valeur proche de 1 dans le cas où la diode est idéale. Ainsi, les meilleurs contacts réalisés présentent un n égal à 3.55 et ont été acquis sur l'échantillon de plus faible épaisseur ($e = 0.4$ nm). Dans ce cas, il devient également difficile voir impossible d'acquérir la partie de la courbe $I_t(V_i)$ en polarisation inverse car pour une diode idéale, le courant est bloqué lors de l'inversion du signe de la tension de polarisation.

Au final, tous ces paramètres sont importants pour définir les propriétés électriques de la nano-jonction. Les courants de fuite, liés à "l'isolement" des domaines et l'aire de contact vont ainsi être les paramètres les plus pertinents pour expliquer le comportement ohmique ou redresseur des contacts Au/MoS₂.

Spectroscopie tunnel $I(V)$

Ces résultats peuvent être confirmés par des expériences de spectroscopie tunnel de type $I(V)$. Ces résultats concernent l'échantillon d'épaisseur d'or déposée égale à 0.4 nm. Les courbes ont été obtenues à l'aide d'un dispositif fonctionnant à l'air et à température ambiante (Nanoscope II) après l'obtention des courbes $I_t(V_i)$ sous ultravide. La pointe est placée en point fixe sur une zone choisie de la surface. Elle est ensuite stabilisée à une distance d constante de la surface en fixant un courant tunnel I_{to} et une tension de polarisation V_{po} . Une modulation ΔV_p est ensuite appliquée à la tension de polarisation et pour chaque valeur de tension de polarisation V_p , le courant I_t circulant dans la jonction tunnel est mesuré. Une courbe $I_t(V_p)$ est ainsi réalisée.

La figure XIV.5 présente trois courbes réalisées en spectroscopie tunnel $I(V)$, l'une sur un dépôt d'or épais, la deuxième sur un îlot de l'échantillon d'épaisseur d'or déposée égale à 0.4 nm, la dernière directement sur le substrat de MoS₂. Elles ont été acquises dans les mêmes conditions tunnel : une tension modulée variant entre 0 et +2V, et une distance fixée par les conditions V_{po}

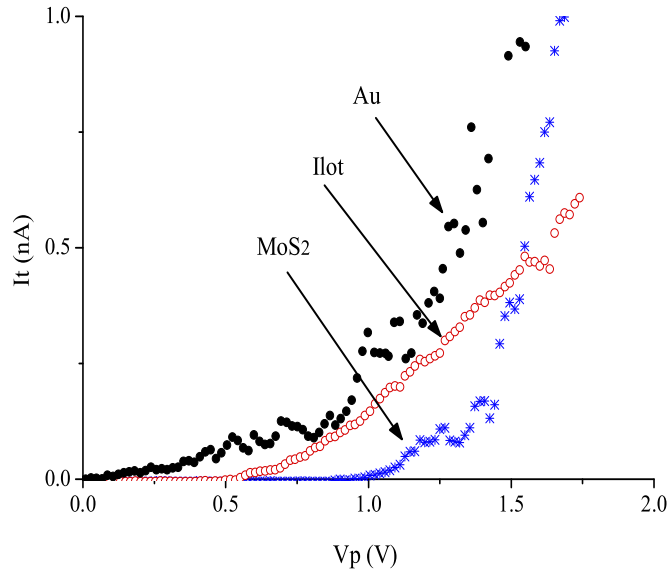


FIG. XIV.5 – Courbes $I(V)$ obtenues en spectroscopie tunnel, sur un îlot et sur le substrat de MoS₂ pour une tension variant de 0 et +2V [$V_{po} = 1.5$ V et $I_{to} = 0.5$ nA].

= 1.5 V et $I_{to} = 0.5$ nA.

Les courbes acquises sur l'or et sur le MoS₂ sont comparables à des courbes $I(V)$ classiques obtenues sur un métal et sur un semi-conducteur [95]. Dans le cas de l'or, pour de très faibles tensions, la courbe possède le comportement linéaire caractéristique d'une jonction tunnel faiblement polarisée. Puis lorsque les tensions deviennent importantes, la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la tension domine [95].

Sur le MoS₂, la bande interdite du semi-conducteur intervient et fait apparaître un seuil de tension en dessous duquel aucun courant tunnel n'est détecté. Pour des tensions élevées, le caractère exponentiel du courant en fonction de la tension est à nouveau prépondérant.

Sur un îlot d'or, la courbe $I(V)$ est différente. Tout d'abord, elle met en évidence un seuil en tension (voisin de 0.5V). La diode joue donc un rôle pour les faibles tensions en bloquant le courant. Au delà du seuil, le courant varie linéairement en fonction de la tension de polarisation. Une résistance dynamique égale à 1.7 G Ω peut être mesurée. Afin de connaître l'origine de ce comportement électrique, il faut retrouver la résistance responsable de ce caractère ohmique. La résistance équivalente associée à la jonction tunnel entre la pointe et la surface de l'îlot, pour les conditions tunnel utilisées $V_p = 1.5$ V et $I_t = 0.5$ nA, est égale à 3.6 G Ω . Le travail effectué précédemment montre que la chute de tension apparaissant à l'interface entre l'îlot et le substrat doit être prise en considération. La tension V_p n'est donc pas la tension réelle appliquée entre la

pointe et la surface de l'îlot.

Pour calculer cette tension, nous avons utilisé la courbe $I_t(V_i)$ réalisée sous ultravide sur l'îlot P15 (voir figure XIII.26) du même échantillon (les deux îlots choisis étant de taille identique). Pour un courant tunnel de 0.5 nA, nous avons mesuré une tension d'interface V_i égale à 0.678 V. En spectroscopie tunnel, la tension réelle entre la pointe et la surface est donc voisine de $V_p - V_i = 1.5 - 0.678 = 0.822V$. Nous pouvons alors calculer la résistance équivalente à la jonction tunnel R_t entre la pointe et la surface de l'îlot qui est alors égale à 1.64 GΩ. Cette valeur est tout à fait comparable à celle mesurée sur la partie linéaire de la courbe $I(V)$ de la figure XIV.5. Cette partie linéaire au delà de la tension seuil de la nanodiode, résulte donc de la conduction à travers la jonction tunnel et le contact Au/MoS₂. La résistance tunnel entre la pointe et l'îlot métallique est alors l'élément prépondérant du circuit pour l'évaluation de la résistance dynamique donnée par la courbe $I(V)$.

Nous venons ainsi de montrer que la technique basée sur l'émission de photon présentée dans ce manuscrit permettait de compléter les informations obtenues en spectroscopie tunnel $I(V)$ sur ce type d'échantillon. De ce point de vue, les techniques $I(V)$ et $I_t(V_i)$ paraissent complémentaires.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés électriques de l'interface Au/MoS₂. Différentes épaisseurs d'or ont été déposées formant des échantillons nanostructurés constitués de domaines métalliques de tailles variables. Lorsque l'épaisseur d'or déposée devient faible (quelques nanomètres ou moins), la taille de ces domaines diminue et l'influence sur la conduction des domaines voisins s'atténue.

Nous avons montré que les spectres d'émission acquis sur ce type de domaine étaient différents de ceux obtenus sur des dépôts d'or épais. Le seuil haute énergie étudié nous donne ici une information directe sur la chute de tension à l'interface entre le domaine et le substrat. Il est alors possible de réaliser des courbes $I_t(V_i)$ caractéristiques des propriétés électriques locales de l'interface.

Deux types de comportements liés à la taille du contact étudié, ont été observés. L'étude de domaines larges formés d'îlots qui ont coalescé révèle un contact de type ohmique, avec des résistances équivalentes variant entre 0 (cas du film épais) et 10 M Ω . Sur les îlots isolés de taille nanométrique, le contact métal/semi-conducteur devient redresseur.

Un modèle basé sur le calcul du courant par la théorie de l'émission thermoélectronique a permis de faire le lien avec les résultats expérimentaux. Les paramètres utilisées pour le calcul sont en accord avec ceux généralement utilisés dans les diodes macroscopiques. La diminution des courants de fuite liée à l'isolement des îlots de plus petite taille, ainsi que la diminution de l'aire de contact contribue à améliorer la qualité de la nano-diode Schottky ainsi formée.

Ces résultats ont été confirmés par des expériences de spectroscopie tunnel de type I(V) dans lesquelles l'ensemble de la jonction pointe-substrat est analysée.

Grâce à ce dispositif, il est donc possible de déterminer directement les propriétés électriques

locales de l'interface entre un îlot individuel et le substrat. Ce type de caractérisation peut s'avérer ainsi très utile pour la caractérisation de nano-composants.

Conclusion générale

Ce travail de thèse, a porté sur le phénomène d'émission de photons induite par microscopie à effet tunnel. Des surfaces d'or de morphologies et de cristallographies différentes, ont été caractérisées grâce au dispositif sous ultravide mis en place et présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude de la répartition énergétique des photons émis en fonction de différents paramètres pouvant varier dans la jonction (matériau constituant la pointe, courant tunnel, tension de polarisation). L'objectif était de comparer nos résultats à ceux obtenus précédemment pour le même type de jonction à l'air, sous UHV ou dans des liquides. Nous avons montré que le milieu influençait très peu le phénomène lumineux, et que la gamme en énergie des photons, le nombre de modes excités et l'évolution des spectres avec le courant tunnel étaient identiques à l'air ou sous ultravide. Des différences conséquentes ont été mises en évidence lors de l'évolution des spectres en fonction de la tension de polarisation. Ces différences concernent le caractère symétrique de l'émission avec le signe de la tension, mais également les perturbations contrôlées du phénomène lumineux engendrées à fortes tensions. Enfin, un gain en énergie des photons émis, perceptible à l'air, a été étudié. Ce phénomène est attribué à la cristallographie de la surface étudiée.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressé au rôle de la géométrie de la jonction sur le phénomène lumineux. Différentes morphologies de surfaces ont été étudiées afin d'étudier l'énergie des photons émis en fonction de la localisation de la pointe sur l'échantillon. Le rôle de la cristallographie sur le processus émissif a ainsi été mis en évidence. Nous avons également observé des perturbations du phénomène lumineux sur des marches monoatomiques, mais également sur les atomes. Le rôle de la pointe a également été étudiée. Nous avons montré à l'aide d'une double pointe que les spectres pouvaient être différents en un même point de la surface selon l'apex utilisé pour l'acquisition. Cela nous a conduit à discuter le rôle de la longueur de confinement sur l'énergie des modes excités dans la jonction.

Dans le dernier chapitre, une application originale de ce dispositif consistant à étudier le seuil haute énergie des spectres a été présentée. Cette technique permet de caractériser l'interface de nano-jonctions Au/MoS₂, et de réaliser des courbes $I_t(V_i)$ caractérisant les propriétés électriques du contact de taille nanométrique. Nous avons pu ainsi montrer, grâce à l'élaboration de différentes épaisseurs d'or, que le comportement électrique de l'interface pouvaient varier selon la taille du

contact réalisé. La réduction en taille des îlots conduit à un isolement électrique de ces derniers par rapport aux îlots environnants, et la jonction passe d'un caractère ohmique où la résistance est nulle (films épais), à un caractère redresseur pour les îlots de taille nanométrique. La jonction métal/semi-conducteur à cette échelle se comporte donc comme une jonction macroscopique, et la modélisation des résultats peut être réalisée par la théorie de l'émission thermoélectronique. Nous avons également comparé ces résultats à ceux obtenus en spectroscopie tunnel, et montré que l'émission de photon permettait de comprendre certaines courbes $I(V)$ obtenues en spectroscopie tunnel.

Les perspectives de ces travaux pourraient être l'étude d'îlots de très petite taille (inférieure à 10 nanomètres). La facilité de déplacement de ces îlots pourrait permettre de les connecter entre eux et d'observer l'évolution des caractéristiques avec l'aire contact. Enfin, il serait également intéressant d'appliquer ce dispositif à d'autres nanocontacts (Au/WSe₂, Ag/MoS₂...) afin d'étudier le comportement électrique des jonctions en fonction des matériaux utilisés.

Bibliographie

- [1] W. Schottky, C.A. Hartmann, *Z. Phys.* **2** (1920) 206.
- [2] R.H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. A* **119** (1928) 173.
- [3] R. Young, J. Ward, R. Scire, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 922.
- [4] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.
- [5] G. Binning, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta.* **55** (1982) 726.
- [6] D. Bohm, *Quantum Theory* Prentice Hall, Englewood, NJ (1951) 275.
- [7] J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1793.
- [8] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 805.
- [9] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1052.
- [10] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 57.
- [11] J. Lambe, S.L. McCarthy, *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 923.
- [12] S.L. McCarthy, J. Lambe, *Appl. Phys. Lett.* **30** (1977) 427.
- [13] J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.H. Coombs, R.R. Schlitter, *Zeitschrift für Physik B* **72** (1988) 497 .
- [14] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of solids materials* Springer edition.
- [15] B. Rheil, *Surf. Sci.* **162** (1985) 1.
- [16] J.H. Coombs, J.K. Gimzewski, B. Rheil, J.K. Saas, R.R Schlittler, *J. Microsc.* **152** (1988) 325 .
- [17] E. Rudberg, *Phys. Rev.* **50** (1936) 138.
- [18] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* **82** (1951) 625.
- [19] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* **92** (1953) 609.
- [20] C. J. Powell, J. B. Swan, *Phys. Rev.* **115** (1959) 869.

-
- [21] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod université, 5ème édition (1983) .
- [22] H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, **88**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1980) .
- [23] R.H. Ritchie, *Surf. Sci.* **34** (1973) 1.
- [24] R.H. Ritchie, R.E. Willem, *Phys. Rev.* **178** (1969) 130.
- [25] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988) .
- [26] H. Jensen, *Z. Phys.* **106** (1937) 620.
- [27] F. Fujimoto, Komaki, K. Ishida, *J. Phys. Soc. Japan* **23** (1967) 1186.
- [28] J. Crowell, R. H. Ritchie, *J. Opt. Soc. Am.* **60** (1970) 794.
- [29] P. Johansson, R. Monreal, *Z. Phys. B* **84** (1991) 269.
- [30] P. Johansson, *Thèse de l'université de Göteborg* (1991).
- [31] D. L. Mills, M. Weber, B. Laks, *Light emission from tunnel junctions*, P.K. Hansma edition, Plenum Press, new york, 151 .
- [32] P. Johansson, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 10823.
- [33] R. W. Rendell, D. J. Scalapino, B. Mühschlegel, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 1746.
- [34] B. N. J. Persson, A. Baratoff, *Bull. Am. Phys. Soc.* **35** (1990) 34.
- [35] J. K. Gimzewski, J. K. Sass, R. R. Schlitter, J. Schott, *Europhys. Lett.* **8** (1988) 435.
- [36] P. Johansson, R. Monreal, P. Apell, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9210.
- [37] R. W. Rendell, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 3276.
- [38] J. Aizpurua, S. P. Apell, R. Berndt, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 2065.
- [39] K. Strokbro, U. Quaade, F. Grey, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 907.
- [40] Y. Uehara, Y. Suda, S. Ushioda, K. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1718.
- [41] Y. Uehara, Y. Kimura, K. Takeuchi, S. Ushioda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 2365.
- [42] M. Iwami, Y. Uehara, S. Ushioda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 4912.
- [43] K. S. Yee, *IEEE Trans. Antennas Propag.* **14** (1966) 302.
- [44] A. Downes, M. E. Taylor, M. E. Welland, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 6706.
- [45] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Rheil, R. R. Schlittler, M. Tschudy, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 102.

-
- [46] Y. Uehara, T. Fujita, S. Ushioda, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2445.
 - [47] Y. Uehara, S. Ushioda, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 165420.
 - [48] A. Downes, P. Guaino, P. Dumas, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 380.
 - [49] R. Berndt, *Thèse de l'université de Bâle* (1992).
 - [50] R. Berndt, J. K. Gimzewski, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 14095.
 - [51] R. Berndt, R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Rheil, R.R. Schlittler, W. D. Schneider, M. Tschudy, *Science* **262** (1993) 1425.
 - [52] G. E. Poirier *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 83.
 - [53] F. Touhari, E. J. A. Stoffels, J. W. Gerritsen, H. Van Kempen, P. Callant, *Appl. Phys. Lett.* **79**(2001) 527.
 - [54] G. Hoffmann, L. Libioulle, R. Berndt, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 212107.
 - [55] X. H. Qiu, G. V. Nazin, W. Ho, *Science* **299** (2003) 542.
 - [56] V. Sivel, *Thèse de l'université Paul Sabatier* (1994).
 - [57] R. Péchou, *Thèse de l'Université Paul Sabatier* (1997).
 - [58] M. Matuszczyk, *Thesis of Chalmers University of Technology*(1993).
 - [59] W. Denk, D. W. Pohl, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 510.
 - [60] Y. Uehara, H. Gotoh, R. Arafune, S. Ushioda, *Journ. Appl. Phys.* **93** (2003) 3784.
 - [61] R. Pechou, R. Coratger, F. Ajustron, J. Beauvillain, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 671.
 - [62] R. Nishitani, A. Kasuya, *Surface science* **433-435**(1999) 283.
 - [63] K. Perronet, F. Charra, *Mat. Sci. Eng C* **1012** (2002) 1-4.
 - [64] Z.H. Wu, T. Nakayama, M. Sakurai, M. Aono, *Phys. Lett. A* **234** (1997) 396.
 - [65] F. Silly, *Thèse de l'Université Paris VI* (2001).
 - [66] A. Carlados, *Thèse de l'Université Paul Sabatier* (2000).
 - [67] G. Hoffmann, R. Berndt, P. Johansson,
 - [68] Y. Uehara, T. Fujita, M. Iwami, S. Ushioda, *Sol. State Commun.* **116** (2001) 539.
 - [69] G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *Hanbook of Vibrational Spectroscopy* Chalmers and Griffiths Ed. (2002).
 - [70] A. Downes, Ph Dumas, M.E. Welland, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1252.
 - [71] R. Berndt, J. K. Gimzewski, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4746.

-
- [72] N. Yamamoto, S. Kagami, H. Minoda, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **588** (2000) 43.
- [73] G. Hoffmann, R. Berndt, *Appl. Phys. A* **72** (2001) S173.
- [74] J. Aizpurua, G. Hoffmann, S. P. Apell, R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 1568031.
- [75] H. J. Mamin, J. Chiang, H. Birk, P. H. Guethner, D. Rugar, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**(1991) 1398.
- [76] H.J. Mamin, P.H. Guethner, D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990) 2418.
- [77] J.I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, N. Garcia, Vu Thien Binh, *Phys. Rev. Lett.* **71**(1993) 1852.
- [78] C. Lebreton, *Thèse de l'Université Paris VI*(1996).
- [79] G. Seine *Thèse de l'Université Paul Sabatier* (1999).
- [80] M.M.J. Bischoff, M.C.M.M. van der Wielen, H. Van Kempen, *Surf. Sci.* **400**(1998) 127 ;
- [81] G. Hoffmann, J. Aizpurua, P. Apell, R. Berndt *Surf. Sci.* **482-485** (2001) 1159.
- [82] K. Meguro, K. Sakamoto, R. Arafune, M. Satoh, S. Ushioda, *Phys. Rev. B* **65**(2002) 165405.
- [83] T. P. Darby, C. M. Wayman, *Phys. Stat. Sol A* **25** (1974) 585.
- [84] G. Honjo, K. Takayanagi, K. Kobayashi, K. Yagi, *Phys. Stat. Sol A* **55** (1979) 353.
- [85] T. Ichinowaka, T. Ichinose, M. Tohyama, H. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 500.
- [86] A. Carlados, R. Coratger, F. Ajustron, G. Seine, R. Péchou, J. Beauvillain, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 045401.
- [87] P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, M. Enachescu, E. Stefanov, E. Hartmann, F. Koch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 1229.
- [88] C.S. Jiang, T. Nakayama, M. Aono *Appl. Phys. Lett.* **74** 1716.
- [89] D. L. Carroll, M. Wagner, M. Rhüle, D. A. Bonnell *Phys. Rev. B* **55** (1997) 9792.
- [90] T. Lee, J. Liu, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, J. Dicke, R. P. Andres, J. Lauterbach, M. R. Melloch, J. M. Woodall, R. Reifenberger *Appl. Phys. Lett.* **74**(1999) 2869.
- [91] W. Mönch, *Appl. Surf. Sci.* **72** (1998) 1899.
- [92] R. Hasunuma, T. Komeda, H. Tokumoto *Appl. Surf. Sci.* **130-132** (1998) 84.
- [93] P. Avouris, I. Lyo, Y. Hasegawa *J. Vac. Sci. Technol.* **11**(4) (1993) 1725.
- [94] G. Smit, S. Rogge, T. Klapwijk *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2568.
- [95] J. A. Stroscio, W. J. Kaiser *Scanning Tunneling Microscopy* Academic Press vol. 27 (1993)

-
- [96] C. Maurel, R. Coratger, F. Ajustron, G. Seine, R. Péchou, J. Beauvillain, *Eur. Phys. J. A.P.* **21** (2003) 121.
- [97] C. Maurel, R. Coratger, F. Ajustron, G. Seine, R. Péchou, J. Beauvillain, *Surf. Sci.* **529** (2003) 359.
- [98] C. Maurel, R. Coratger, F. Ajustron, P. Gerard, J. Beauvillain, *Journ. Appl. Phys.* **94** (2003) 1979.

EMISSION DE PHOTONS INDUITE PAR MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL SOUS ULTRAVIDE. ETUDE DE NANOJONCTIONS Au/MoS₂

Les travaux réalisés portent sur l'étude de l'émission de photons induite par un microscope à effet tunnel fonctionnant sous ultravide et à température ambiante. Sur des surfaces métalliques, le phénomène étudié est lié à la désexcitation radiative de modes plasmons localisés entre la pointe et la surface et excités par des électrons transitant inélastiquement dans la jonction. Dans un premier temps, ce phénomène a été étudié sur des surfaces d'or en fonction de différents paramètres pouvant varier dans la jonction (milieu, pointe, courant tunnel, tension de polarisation). Par la suite, des spectres localisés ont pu être obtenus en plaçant la pointe sur des zones données de la surface. Des modifications de la répartition en énergie des photons émis ont été observées et attribuées soit à la surface étudiée (morphologie, cristallographie, contamination), soit à la pointe utilisée (matériau, géométrie de l'apex). Enfin le dispositif a été appliqué à l'étude de nano-objets métalliques constitués d'îlots d'or de taille nanométrique déposés sur un substrat semi-conducteur (MoS₂). Dans ce cas, la position du seuil haute énergie du spectre permet de déterminer l'énergie réellement injectée dans la jonction. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de déterminer les propriétés électriques de l'interface entre l'îlot et le substrat grâce à la mesure de ce seuil. Des caractéristiques I(V) de type α -redresseur ont pu être observées lors de la réduction en taille de ces îlots, faisant de ce dispositif un outil de caractérisation électrique de nano-composants.

PHOTON EMISSION INDUCED BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY IN ULTRA HIGH VACUUM. STUDY OF Au/MoS₂ NANOJUNCTIONS.

This work presents a study of photon emission induced by scanning tunnelling microscopy in ultra high vacuum at room temperature. On metallic surfaces, the emitted photons originate from the radiative decay of plasmons localised between the tip and the sample surface and excited by electrons tunnelling inelastically in the junction. This phenomenon has been studied on gold surfaces and the influence of different tunnelling parameters (environment, tip, tunnelling current, bias voltage) has been studied. Afterwards, optical spectra have been acquired with the tip fixed at chosen positions above the surface. Variations in the photon energy distribution have been observed and attributed to the studied surface (morphology, crystallography, contamination) or to the tip (material, apex geometry). Finally, the system has been used to study metallic nano-objects consisting of gold islands grown on semiconductor surfaces (MoS₂). In this case, the spectra high energy threshold gives information about the real energy injected in the junction. Throughout these threshold measurements, results show the possibility to determine electrical properties of the interface between the island and the substrate at a nanometer scale. I-V curves showing rectifying behaviour have been obtained when the island size decreases. Photon emission in the tunnelling junction of the STM appears to be a powerful technique for electrical characterisation of nano-components.