



HAL
open science

Microscopies de proximité : Des spectroscopies aux processus physiques

Philippe Dumas

► **To cite this version:**

Philippe Dumas. Microscopies de proximité : Des spectroscopies aux processus physiques. Physique [physics]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2001. tel-00359470

HAL Id: tel-00359470

<https://theses.hal.science/tel-00359470>

Submitted on 7 Feb 2009

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.

Habilitation à diriger des recherches

**Présentée à
l'Université de la Méditerranée
(Spécialité: Science des Matériaux)**

par

Philippe DUMAS

le 11 janvier 2001

**Microscopies de proximité :
Des spectroscopies aux processus physiques**

Devant un jury composé de :

**MM. Claude BOCCARA
François GAUTIER
Herman van KEMPEN
Michel LANNOO
Frank SALVAN
Guy TREGLIA**

Que vogue le navire.....

C'est très chaleureusement que je tiens à remercier les membres du jury pour leur temps et leur travail.

Que toutes les personnes qui, par un biais quelconque, ont contribué à ces résultats et à ces années de recherche trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je terminerai par une mention particulière pour Frank Salvan à qui je suis honoré de pouvoir dédier les pages qui suivent.

PLAN

PRESENTATION GENERALE

-I-

AUTOASSEMBLAGE ET ELECTRONIQUE MOLECULAIRE

-II-

NANORUGOSITE

-III-

INTERACTIONS ELECTROMAGNETIQUES EN STM :

COLLABORATEURS

LISTE DE PUBLICATIONS

SELECTION DE PUBLICATIONS

Présentation générale

On l'a peut être oublié mais c'est la quête d'une sonde spectroscopique locale, qui a conduit H.Rohrer et G.Binnig à l'invention de la microscopie par effet tunnel.¹ C'est en s'appuyant sur la physique des surfaces (domaine qui ne leur était pas familier) que les inventeurs ont favorisé la diffusion de la microscopie tunnel à l'extérieur des laboratoires d'IBM Zürich. De cette opération, initialement parallèle à leur programme de recherche officiel, devait naître toute une famille de sondes locales dérivées à commencer par la microscopie à force atomique. Le jury Nobel a, dès 1986, reconnu la portée de leurs travaux en leur accordant le prix de Physique.

Les développements de cette famille de techniques ont été très rapides et ont entraîné la naissance d'une communauté toujours plus large. Quinze ans après, on pourrait croire que les développements sont achevés, il n'en est rien. Des pans entiers de la recherche n'ont pas encore tiré profit de ces techniques légères de laboratoire. Aujourd'hui, continuent d'apparaître de nouvelles microscopies en champ proche qui soulignent d'autres propriétés physico-chimiques. Il y a ainsi, disponible, une palette variée d'outils, qui permet dans de nombreuses disciplines, de visualiser des surfaces, des objets, de les sonder, de les manipuler même... Sans exclusive, ces outils, particulièrement bien adaptés, ont largement contribué au développement de la nanophysique.

Cette rédaction est pour moi une occasion de revenir sur une dizaine d'années de recherches et sur la physique que m'a permis d'aborder l'utilisation des microscopies en champ proche. Mon propos n'est pas de rédiger une nouvelle thèse mais plutôt de montrer une démarche à moyen terme.

Cette démarche ne peut totalement apparaître dans les seuls articles. Il y manque en effet : la multitude d'expériences toutes individuellement insignes mais qui, touche après touche, permettent d'accéder à une vision cohérente. De même, les rencontres avec d'autres chercheurs n'y sont pas toujours mentionnées. C'est important car, au hasard de ces contacts, des affinités intellectuelles se créent et ont une influence déterminante sur la recherche.

Lorsque je débute ma thèse en 1986, sous la direction de Frank Salvan, je suis instantanément immergé dans cette communauté tunnel naissante^a. L'enthousiasme partagé, les errements communs, l'apprentissage collectif ont été une véritable chance. Je garde de ces premières années un souvenir -non pas nostalgique- mais -au contraire- très vivant. Je me rappelle notamment comment la communauté a surmonté les limitations de la technique en introduisant de nouvelles sondes^b.

^a Juste avant de rejoindre le laboratoire, j'ai l'opportunité de participer à la première conférence tunnel internationale (St Jacques de Compostelle, juillet 86).

^b La microscopie à force atomique ne découle t'elle pas de l'évidence (expérimentalement décelée en STM) des interactions mécaniques entre la pointe et le substrat? Pareillement, la spectroscopie tunnel n'est elle pas la plus élégante des réponses à ceux qui regrettaient de ne pas mesurer la « topographie pure »?

Force est de constater le formidable pouvoir évocateur des images fournies par les microscopies en champ proche. Cette caractéristique, très médiatique, explique indubitablement le succès de ces techniques mais est aussi parfois la raison de leur discrédit. Avec de tels supports -les images- la tentation de vulgarisation exagérée est forte. A cela s'ajoute la facilité d'accès à cette production d'images grâce aux appareils commerciaux existants. L'ensemble concourt malheureusement à la floraison, dans la littérature, d'exemples de sur-interprétation plus ou moins volontaire des données.

On l'a dit, la physique des surfaces, a offert au STM l'occasion de se révéler à la communauté scientifique au travers de superbes images à l'échelle atomique de structures périodiques de surface. Nous sommes nombreux à avoir abordé les microscopies en champ proche en traquant la 7×7 du Si(111).² Quelques années après, malgré les progrès de l'instrumentation qui rendent l'obtention de la résolution atomique plus routinière, "voir les atomes" dégage toujours pour moi une émotion (sans doute liée à la lenteur de prise d'une image). Toutefois, si le STM a permis d'avoir une meilleure connaissance de "l'intérieur" de la maille cristalline, je considère que son apport est plus dans la mise en évidence de l'importance des défauts.

Ainsi, je ne m'étendrais pas sur les applications de la microscopie par effet tunnel à l'étude de l'ordre cristallin en surface ou des premiers stades de la croissance. J'ai en effet rapidement délaissé ce domaine en tant que tel. Je me contenterai d'écrire deux choses :

La première est que, même si l'apport du STM n'avait été que de nous apprendre à (mieux) préparer les surfaces, son invention aurait déjà été très appréciable. C'est un crible qui évite beaucoup d'erreurs et qui contribue alors à mieux tirer profit des autres techniques.

La seconde est que, en champ proche, la réussite des expériences passe de toutes manières par la maîtrise des substrats. Cette "culture" des surfaces est donc une base indispensable. Nous aurons l'occasion d'en donner des exemples.

Le premier volet de ce manuscrit concernera les expériences récentes qui nous préoccupent actuellement dans le domaine de **l'électronique moléculaire**. Alors que les tailles de dispositifs diminuent, il a été maintes fois proposé d'approcher le problème par l'autre extrémité^a et d'utiliser les briques élémentaires parfaites que sont les molécules pour réaliser un édifice réalisant une fonction complexe.

Plus fondamentalement, que cette possibilité devienne un jour réalité ou non, il s'avère que l'on ne connaît qu'extrêmement peu de choses du transport électronique dans une molécule unique et guère plus du transport dans une assemblée de molécules comme en témoigne, par exemple, la mise en évidence récente de la supraconductivité dans des cristaux organiques.³ Une des raisons en est que prendre

^a Approche bottom up versus topdown

(ne serait-ce que) deux contacts sur une molécule unique est une tâche ardue. Comme toujours, l'émergence de ce thème de recherche résulte de la conjonction de plusieurs facteurs.

D'une part, un rapprochement avec des chercheurs d'un laboratoire de chimie du campus (Corinne Moustrou, André Samat et Robert Guglielmetti du GCOPL) capables de synthétiser des molécules photo-commutables transitant entre des formes dites « isolantes » et « conductrices ».

D'autre part, une expertise acquise, au cours de la thèse de Hubert Klein, dans la préparation de couches organiques autoassemblées qui, nous le verrons, sont une composante essentielle de ce projet.

Enfin, notre connaissance des sondes couplant microscopie tunnel et rayonnement électromagnétique que nous retrouverons à la fin de cette étude.

L'ensemble concourait à élaborer un projet de recherche commun qui était rendu encore plus cohérent en suscitant l'intérêt de théoriciens (Thierry Martin du CPT et Andres Saul du CRMC2). Nous ne sommes qu'au tout début de ce travail de longue haleine. Il y a de nombreuses voies à explorer, d'obstacles à contourner, d'instrumentations à développer mais les résultats déjà acquis sont de bon augure.

Le deuxième thème que j'aborderai est celui de la **nanorugosité des surfaces**. Il est utile de replacer les choses dans leur contexte de l'époque. A la fin des années 80, la plupart des chercheurs impliqués dans la microscopie par effet tunnel aspiraient à obtenir la résolution atomique et l'effet médiatique consécutif au prix Nobel et aux « images » (cf. plus haut) drainait vers les laboratoires possesseurs de STM quantité de projets et d'échantillons plus ou moins adaptés. En fait, avec l'avènement du STM, on avait sauté une étape qui allait bientôt être comblée par la disponibilité commerciale du premier microscope à force atomique. On disposait alors d'une visualisation du relief à l'échelle atomique mais on savait en fait très peu de la topographie des surfaces à (un peu) plus grande échelle. De plus, s'il est relativement facile de reconnaître une structure périodique à la surface d'un cristal soigneusement préparé en ultra-vide, comment différencier une surface rugueuse d'une autre? Comment les comparer, les classer? Comment en tirer les paramètres caractéristiques? Comment en comprendre l'évolution ?

C'est une collaboration industrielle qui m'a donné l'occasion de me pencher sur ces problèmes et, par la suite, de développer les outils d'analyse statistique de rugosité.

Parmi les sollicitations extérieures, certaines émanaient d'industriels de la microélectronique (production) soucieux de « voir » pourquoi, lors des procédés en ligne, tel dépôt donnait de meilleurs résultats que tel autre. Eux se satisfaisaient tout à fait de ces fameuses images qui révélaient de nettes différences topologiques. Mais ce type d'analyse nous aurait limité à des cas très caricaturaux. Nous avons alors développé des programmes informatiques qui, à partir de la nappe 2D de la surface, en calculaient la densité spectrale de rugosité^a. Les résultats furent en accord avec nos

^a A ce stade, considérons que cette quantité n'a été choisie que pour représenter statistiquement la surface, par analogie avec les techniques de diffraction...

attentes. A partir d'échantillons identiques, les images conduisaient aux mêmes spectres. Des images visiblement différentes menaient à des spectres significativement distincts. Enfin, des images qui se ressemblaient permettaient de mettre en évidence des différences plus subtiles.

Nous en savions assez pour y consacrer plus de temps.

Tout c'est alors enchaîné assez vite car le hasard a voulu que des opportunités se présentent à ce moment là. Un stagiaire dynamique passait par là alors que le CNET-Meylan voulait aborder la microscopie en champ proche de manière « encadrée ». Une thèse débutait. Dans la lignée des premières expériences, nous avons entrepris des études STM de diverses surfaces de Si. Ce travail a achevé de nous convaincre de la validité de l'approche. Le CNET s'équipait d'un AFM et les expériences prenaient un tour nouveau. On pouvait maintenant balayer des surfaces de plusieurs dizaines de microns de côté alors que le champ de notre STM dédié à la résolution atomique n'était de que de $1\mu\text{m}$. De plus le fait de travailler à la pression atmosphérique décuplait le flux de données et permettait de systématiser les choses. Les mesures étaient reproductibles mais il fallait aller plus loin. En effet, des erreurs systématiques peuvent canuler les mesures. Un contact s'est alors établi avec E.Pelletier et Cl.Amra (ENSPM, Marseille). Spécialistes de diffusion lumineuse, ils maîtrisaient bien la mesure quantitative de la rugosité. En deux mots leur technique est la suivante : un pinceau lumineux monochromatique est envoyé sur une surface. Si celle-ci n'est pas parfaitement lisse (tout est réfléchi dans le spéculaire) ni périodique (phénomène de diffraction), de la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Sa mesure et des modèles classiques permettent de remonter au spectre de rugosité des surfaces dans une gamme de longueurs d'ondes typiquement comprises entre λ et 20 fois λ .

Nous avons défini un protocole de caractérisations croisées qui a permis de prouver que nos mesures de rugosité en AFM étaient parfaitement quantitatives.

La thèse d'Olivier Vatel allait permettre d'appliquer notre travail à un grand nombre de surfaces produites en milieu semi-industriel. Aux delà des spectres de DSP, nous en tirions des paramètres caractéristiques (e.g. longueurs de corrélation verticales et horizontales) et leur évolution temporelle. Sur le plan international, à cette époque, on ne dénombrait que peu de publications tirant profit des mêmes outils d'analyse⁴. Les résultats obtenus nous donnaient l'occasion d'aborder des domaines nouveaux. Nous lisions en particulier beaucoup dans le domaine des lois d'échelle⁵. Ces lectures m'amènèrent à profiter d'un de mes voyages réguliers à Grenoble pour y rencontrer un théoricien dont un article m'avait plu. Je ne le connaissais pas. C'était Jacques Villain. A la sortie de cette discussion, non seulement j'étais conforté dans mes recherches en cours mais de nouvelles perspectives s'offraient. En effet, certains modèles continus de croissance ou d'érosion permettaient en effet le calcul analytique complet de la densité spectrale de puissance que nous mesurions par ailleurs⁶. La thèse de Michel Ramonda qui débutait allait notamment s'attacher à comparer les résultats issus des mesures, des calculs théoriques à l'échelle mésoscopique ou des simulations numériques atomistiques.

Enfin, je décrirai quelques unes des expériences **d'émission de lumière stimulée par STM**. Une fois les techniques (approche, usage des céramiques piézo-électriques, asservissement...) héritées du STM et de l'AFM maîtrisées, nombreuses ont été les microscopies à balayage inventées^a. Parmi ces développements l'observation de l'émission de lumière émise à la jonction pointe/surface d'un STM est reportée. Cette idée était dans l'air mais c'est James Gimzewski qui la réalise en premier, accédant ainsi à la vieille requête d'un de ses collègues d'IBM Zurich : Bruno Reihl, expert en photoémission inverse. Dans cette première expérience, l'énergie des photons détectés était d'une dizaine de Volts^b et le STM était plutôt utilisé en régime d'émission de champ. Nonobstant, la voie était ouverte. La perspective de pouvoir mesurer, à l'échelle nanométrique, des propriétés optiques effaçait à nos yeux les difficultés techniques et la maigreur du signal. C'est ainsi, qu'au travers d'une collaboration avec Gimzewski, nous nous sommes lancés dans le sujet. Quelques groupes ont suivi en Europe.^c De timides tentatives ont été reportées aux USA⁷ puis, plus tard, au Japon.^d

En ce qui nous concerne, menant ce thème de recherche simultanément à d'autres,^e nous avons débuté par une période d'apprentissage pendant laquelle nous avons obtenu, par cette technique, un certain nombre de résultats⁸ sur des métaux ou des cristaux de semiconducteurs à gap direct. Ces résultats, avec ceux de la littérature, nous ont montré que les processus d'émission lumineuse à partir de métaux ou de semiconducteurs étaient radicalement différents:

Pour les métaux, l'émission est reliée à une résonance plasmon localisée *entre* la pointe et la surface. Cette émission dépend alors non seulement des deux matériaux mais également de la géométrie de la jonction tunnel (notamment de la forme de la pointe). En fait, la pointe tunnel exalte localement le champ électromagnétique. Les calculs développés dans ce cadre⁹ montrent que l'extension latérale de ces modes peut, selon la pointe utilisée, descendre au nanomètre. C'est la limite de résolution^{10, f} que je pronostiquerai pour toutes ces sondes-outils à balayage tirant profit du champ électromagnétique à l'extrémité d'une pointe. Parmi elles, j'englobe aussi bien les techniques de lithographie en champ proche (STM et AFM) que les microscopes en champ proche optique sans ouverture utilisant des pointes tunnel¹¹. Pour clore cette parenthèse, ajoutons que ces phénomènes physiques sont les mêmes que ceux qui régissent la propagation des ondes électromagnétiques dans les matériaux

^a Toutes soulignent une propriété physico-chimique différente de l'échantillon. A titre d'exemples, on peut citer le champ proche optique bien sûr mais aussi la microscopie d'électrons balistiques, la micro pipette, la sonde de Kelvin, le capacimètre ou encore le thermomètre à balayage. S'il ne fallait citer qu'un nom parmi les inventifs ce serait celui de Kumar Wickramasinghe (IBM, Yorktown).

^b Typique des détecteurs à ionisation utilisés en photoémission inverse et bien adaptés à une excitation par canon à électrons.

^c Dix ans après, un réseau Européen regroupant les principaux laboratoires impliqués existe.

^d Plusieurs groupes très actifs travaillent aussi bien sur les métaux que sur les semiconducteurs.

^e D'abord parallèlement à la thèse de Franck PALMINO sur l'interface Pb/Si(111) puis à celle d'Olivier Vatel consacrée aux mesures de rugosité (cf. 1^{er} thème)

^f Bien que la résolution atomique ait été démontrée (cf. référence), celle-ci n'est qu'une conséquence des variations de la distance pointe/surface à l'échelle atomique.

nanostructurés et qui sont à l'origine par exemple des composants à bande interdite photonique.¹²

Pour les semiconducteurs, la recombinaison radiative électron/trou est le processus majoritaire impliqué dans l'émission de lumière induite par STM. Le lien avec la structure électronique du matériau est donc plus direct puisque l'énergie des photons émis est celle de la bande interdite.

Ces expériences nous encourageaient à dédier un système expérimental complet à cette technique. Son installation a coïncidé avec la découverte de la luminescence du silicium poreux.¹³ Le silicium poreux, matériau nanostructuré présentant de surprenantes propriétés optiques, semblait parfaitement adapté à notre technique. De fait, nous en avons étudié plusieurs aspects (morphologie, lithographie, propriétés optiques et électroniques) et avons pu constater en émission de lumière stimulée par STM des rendements (nombre de photons/électrons) très importants.

Pour pouvoir corrélérer directement la morphologie mesurée par STM à l'émission de lumière, il nous fallait des échantillons bien caractérisés. Nous nous sommes alors intéressés à des nanocristallites métalliques individuelles puis de nouveau aux semiconducteurs avec, notamment, l'étude de l'émission de lumière d'un puits quantique unique d'arséniure de gallium.

Ce dernier thème qui traite de la spectroscopie de nanostructures est à rapprocher de celui ayant trait à l'électronique moléculaire que nous développons actuellement. Nous retrouverons notamment dans les deux la notion, extrêmement importante, du couplage contrôlé entre le nano-objet et les électrodes.

Références de la présentation générale :

- ¹ H.Rohrer & G.Binnig. Nobel lecture, Rev. of Modern Physics (1987).
- ² Voir e.g. G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber et E.Weibel, PRL 50, 120, (1983) ou R.Hamers, R.Tromp et J.Demuth, PRL 56, 1972, (1986).
- ³ Fractional quantum hall effect in organic molecular semiconductors. J.Schön, Ch.Kloc et B.Balogg. Science 288, p2338, (2000)
- ⁴ G.S.Bales, R.Bruinsma, E.Eklund, R.P.U Karunasiri, J.Rudnick et A.Zangwill. Growth and Erosion of thin solid films. Science 249, p264, (1990). E.Eklund, R.Bruinsma, J.Rudnick et R.S.Williams, Submicron-scale surface roughening induced by ion bombardment. PRL 67, p1759, (1991).
- ⁵ Fractal concepts in surface growth. A.Barabasi et H.E.Stanley, Cambridge univ. press, 1995. Surface disordering... Ed. R.Jullien, J.Kerfész, P.Meakin et D.E.Wolf, Les Houches, Nova science pub., 1992. On growth and form. Ed. N.Ostrowski et H.E.Stanley, Martinus Nijhoff pub. (1986). Physique des surfaces fractales. J.F.Gouyet. Masson, 1992.
- ⁶ J.Villain J.Physique I, 1, 19 (1992) ou D.Wolff et J.Villain, Europhys. Lett., 13, 389, (1990).
- ⁷ B.Garni, J.Ma, N.Perkins, J.Liu, T.Kuech et M.Lagally, Appl. Phys. Lett. 68, p1380, (1996).
- ⁸ Ph.Dumas et al., non publiés
- ⁹ P.Johansson, Phys. Rev. B, 58, 10823, (1998).
- ¹⁰ R.Berndt, R.Gaisch, W.Schneider, J.Gimzewski, B.Reihl, R.Schlittler et M.Tschudy. Atomic resolution in photon emission induced by a STM. PRL 74, p102, (1994).
- ¹¹ F.Zenhausern, Y.Martin, H.K.Wickramasinghe. Scanning interferometric apertureless microscopy : optical imaging at 1nm resolution, Science 269, p1083, (1995). Nanometer scale apertureless near field microscopy. S.Gresillon, S.Ducourtieux, L.Aigouy, J.C.Rivoal et A.C.Boccaro, Appl. Surf. Science 164, p118, (2000).
- ¹² e.g. Electromagnetic radiations in nanostructures by JB.Pendry. Ultimate limits of fabrication and measurement. M.Welland et J.Gimzewski editeurs. Kluwer (1995).
- ¹³ L.T.Canham et al. Appl. Phys. Lett. 57, p1046, (1990).

PARTIE I

AUTOASSEMBLAGE ET ELECTRONIQUE MOLECULAIRE

- 1- Contexte**
- 2- Approche**
- 3- Résultats**
 - 3a- Couches organiques autoassemblées**
 - 3b- Molécules isolées**
- 4- Conclusion**
- Annexe & Références**

Autoassemblage et électronique moléculaire

1-Contexte

On connaît relativement peu de choses du transport électronique à travers une molécule unique. Même s'il existe des approches théoriques,¹ il est difficile de les tester car la prise des contacts est expérimentalement assez délicate.

Le travail est (un peu) facilité lorsqu'une dimension de la molécule est très grande (par exemple compatible avec ce que l'on sait faire en lithographie traditionnelle). C'est le cas des nanotubes de carbone² ou de l'ADN.³ Si toutes les dimensions de la molécule sont nanométriques, il faut « manipuler » les contacts à cette échelle. En dehors des techniques basées sur les microscopies en champ proche, on peut citer les jonctions brisées ajustables⁴ ou les jonctions nanométriques contrôlées par électrochimie.⁵ On peut alors intercaler entre les électrodes la (ou quelques) molécule(s) dont les propriétés électroniques nous intéressent. Statistiquement, on trouve des jonctions où l'on n'a affaire qu'à une seule molécule. De plus, la géométrie de la molécule entre les contacts ne peut être que supputée. Ce sont néanmoins des approches très intéressantes qui nécessitent toutefois une lithographie amont.

Utiliser la microscopie par effet tunnel permet de réaliser naturellement un nanocontact défini par la résolution latérale de l'appareil.

L'autre aspect extrêmement important du problème est la "qualité" des contacts pris. Elle est primordiale. Le même système, connecté différemment conduira à des résultats différents.³ Prendre les contacts au travers de barrières tunnels est une solution qui couple peu la molécule aux électrodes. On est alors en droit d'espérer observer les propriétés intrinsèques des molécules.

Parmi les mesures effectuées en champ proche, plusieurs reportent en fait des résultats non pas sur une seule molécule mais sur un film monomoléculaire⁶ autoassemblé. L'autoassemblage est un moyen de forcer toutes les molécules dans la même géométrie (ou presque) et, sous réserve que l'on accepte que le(s) couplage(s) entre molécules ne modifie(nt) pas leurs propriétés de transport, c'est une bonne approche.⁶ Elle est toutefois *-a priori-* limitée aux molécules de petite taille du fait de la gêne stérique (latérale) qui entrave le processus d'autoassemblage^a et peut conduire à un film présentant de nombreuses configurations locales relativisant ainsi la portée d'une mesure moyennée. Il existe toutefois un certain nombre d'expériences adressant effectivement, grâce au STM, des molécules uniques. Celles-ci sont soit évaporées en petite quantité sous vide,⁷ soit dispersées et enchâssées dans une matrice cristalline autoassemblée bidimensionnelle.⁸

Nous intéressent prioritairement à des photochromes commutables qui sont décrits en Annexe, et désireux d'observer^b l'influence de la morphologie de ces molécules (contrôlée optiquement) sur le transport électronique, aucune de

^a au sens cristallin du terme

^b cf. Présentation Générale et Annexe sur les photochromes.

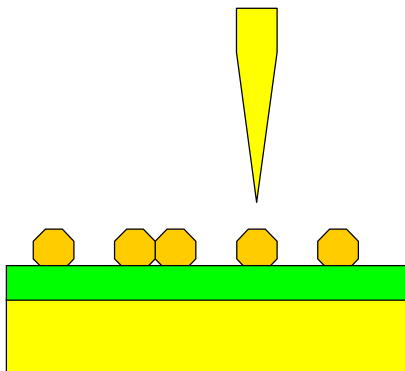
ces deux dernières approches ne pouvait nous convenir. Il a donc fallu imaginer une autre voie.

2-Approche

Nous avons choisi de faire émerger les molécules d'un tapis organique autoorganisé isolant. Le but étant de réaliser localement une jonction à double barrière tunnel. La molécule sera ainsi prise en sandwich entre deux barrières isolantes (le vide et le tapis organique suscité).

Schéma de principe de l'expérience.

La pointe du STM permet de localiser les nanostructures électroniquement découplées du substrat métallique par une cale d'épaisseur isolante



Au-delà des barrières isolantes, on trouve d'un côté la pointe tunnel (qui assure le caractère local) et de l'autre le substrat métallique (Au). Le principal avantage de cette double jonction tunnel est que c'est la géométrie qui préserve au mieux l'intégrité électronique de la molécule. Le principal inconvénient en est que cette géométrie impose un courant-sonde extrêmement faible car il y a deux barrières tunnel à franchir.

Notre travail, pluridisciplinaire, a été conçu de la manière suivante. Nos collaborateurs chimistes^a qui synthétisaient déjà les molécules photochromiques de plusieurs familles devaient notamment apprendre à les fonctionnaliser afin que nous puissions les greffer à la surface. La première tâche des physiciens expérimentateurs a été de maîtriser et d'observer en STM bas courant des couches organiques isolantes. Ensuite, celle d'isoler et de visualiser des molécules individuelles sur ces surfaces. Viendra après la spectroscopie (éventuellement sous irradiation lumineuse) de ces nanostructures. Parallèlement, à partir des géométries connues de la jonction,^b on pourra calculer théoriquement le courant tunnel (élastique) en conjuguant les méthodes ab-initio semi-empiriques pour le calcul du Hamiltonien avec le formalisme des fonctions

^a Groupe de Physique Organique et Physique de Luminy (dir. R.Guglielmetti)

^b La fonctionnalisation et le greffage que nous avons choisis ne laissent que peu de degrés de liberté à la molécule.

de Green pour exprimer la conductance.^a Le calcul de l'effet tunnel inélastique, dont on s'attend à ce qu'il contribue notablement au courant total dans ce type de systèmes, est également planifié.⁹

Nous présentons donc ci-dessous les étapes déjà franchies de l'approche projetée. D'abord, la maîtrise des couches organiques autoassemblées à laquelle nous sommes parvenus, puis, les premières observations de molécules isolées.

Le terme d'autoassemblage est aujourd'hui très utilisé et englobe plusieurs aspects.¹⁰ Nous parlons ici de couches organiques monomoléculaires cristallines greffées sur la face (111) de l'or. Plus précisément, il sera essentiellement question dans cette première partie de couches de décane thiol (HS-(CH₂)₉-CH₃). Dans la suite nous les noterons C₁₀.

L'étude de ces couches est entreprise depuis plusieurs années (y compris en champ proche)^{11,12} et même s'il reste des lacunes dans la connaissance de ces systèmes, ce n'est pas là notre motivation principale.^{11,13} Tant au niveau de la préparation qu'au niveau de l'observation, il nous fallait cependant acquérir notre propre expérience de ces films monomoléculaires afin de pouvoir avoir une lecture critique de la littérature.

Comme nous l'avons écrit, nous voulons utiliser ces couches comme cale d'épaisseur entre des nanoobjets (molécules, agrégats,...) et le métal qui leur sert de support.

L'autolimitation de la croissance des films est, pour l'expérience en question, l'aspect le plus important de l'autoassemblage. Ainsi, l'épaisseur (ajustable) de la cale est-elle bien connue. En outre, même si la cristallinité des couches n'est pas indispensable, nous verrons qu'elle favorise le repérage des nanoobjets individuels qui nous intéressent.

Rappelons que notre but est d'étudier les propriétés (électroniques) individuelles de nanostructures qui, dans un premier temps, sont des photochromes commutables. C'est pour préserver ces propriétés que nous éloignons les nanostructures du substrat en intercalant une couche organique autoassemblée, isolante, qui permet le couplage minimal (par effet tunnel) nécessaire à l'étude.

^a Parties respectivement traitées par Andres Saul (CRMC2, Marseille) et Thierry Martin (CPT, Marseille).

3-Résultats

3a-Couches organiques autoassemblées

Les couches d'or sont évaporées (~100nm) de manière traditionnelle sur un substrat de mica chaud préalablement dégazé.¹⁴ Les plaquettes sont ensuite immergées dans une solution contenant les alkyles thiols (le plus souvent : C₁₀, 10⁻³M dans le dichlorométhane). Le temps d'immersion est de l'ordre de deux heures.^{a,b} Une fois rincés (avec le solvant), les échantillons sont prêts à être observés en STM.

La figure représente une couche autoassemblée de C₁₀ observée en microscopie tunnel à l'air.

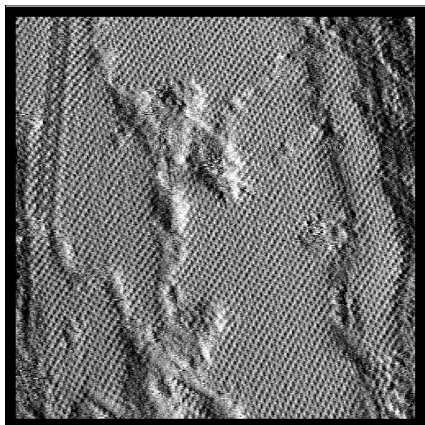


Fig. Micrographie STM (image en courant : $V_{tip}=1V$, $I_{reg}=1pA$, $F_{ligne}\sim 20Hz$) d'une couche autoassemblée de C₁₀. Le paramètre de maille vaut 0,5nm.

On reconnaît des marches du substrat d'or, sur la droite de l'image, et on observe deux types de défauts caractéristiques. Quelques régions moins bien organisées ainsi qu'une paroi entre deux domaines du cristal organique (en haut à gauche).

Le caractère isolant (liaisons saturées) et l'épaisseur (~nm) de la couche étudiée imposent de travailler à bas courant (typiquement 1pA pour 1Volt soit une impédance de 1T Ω) afin que la pointe soit assez éloignée de l'échantillon et ne détériore pas la couche autoassemblée en la raclant.^{11,13}

Décrivons brièvement les données obtenues.

La principale caractéristique des zones cristallines est le motif hexagonal. Il est tourné de 30° par rapport aux directions denses de la face (111) de l'or sous-jacent. Le côté de la maille résultante est $\sqrt{3}$ plus grand que la distance entre premiers voisins de l'Au(111) et vaut donc 0.5nm.

Si les échantillons ont été insuffisamment immergés ou sont âgés, on observe des zones non cristallines. Avec d'autres auteurs,¹⁵ nous assignons ce désordre à la présence de chaînes de C₁₀, couchées sur la surface.

^a beaucoup plus court, les couches ne sont pas bien organisées; beaucoup plus long, l'érosion de l'or par les chaînes thiolées devient notable.

^b Ces conditions de préparation demandent à être modulées en fonction de la longueur de la chaîne à autoorganiser. Pour des chaînes plus courtes, on peut faciliter l'autoassemblage en augmentant le temps d'immersion ou la température de la solution.

Des mesures en microscopie de friction avec des pointes fonctionnalisées sur des échantillons montrent que le frottement y est moindre que sur les zones cristallines.¹⁶ Il n'y a toutefois pas, à ce jour, de corrélation générale établie entre dissipation et ordre ou désordre locaux.¹⁷ Malgré des pointes et des échantillons (partiellement) fonctionnalisés, en effectuant nos observations à l'air, nous avons mis en évidence l'importance de l'humidité ambiante. C'est notamment pour mener quantitativement ces expériences, qui constitueront un sujet à part entière, dans les meilleures conditions possibles, que nous avons décidé de nous équiper d'un microscope à force atomique en milieu liquide.

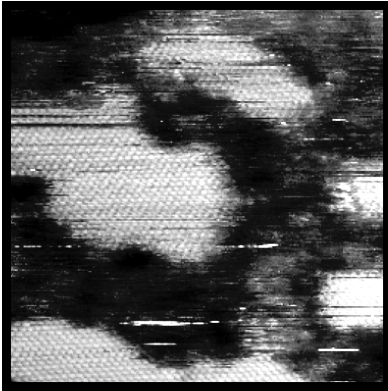


Fig. Allure d'un échantillon après une immersion d'une seconde dans une solution de C_{10} . Les domaines les plus clairs sont cristallins et correspondent à des zones de plus grande friction.

Avant de passer à l'utilisation de ces couches autoassemblées, nous voudrions montrer que la compréhension que nous pourrions en avoir sur la foi des publications faisant référence sur le sujet est très insuffisante pour notre programme.^{11,13} Pour l'illustrer, nous commentons l'une de nos expériences. Entre la $\sqrt{3}$ qui est observée avec des impédances du $T\Omega$ et la destruction^a locale de la couche pour des impédances 100 fois^b plus faibles, il existe un domaine pendant lequel on observe nettement, en STM, une surstructure de la $\sqrt{3}$: une $c4x2$. Afin de mettre en évidence cet effet sur une seule image, nous avons modifié le courant de régulation à tension constante. Comme on peut le voir sur la figure, on modifie ainsi réversiblement la périodicité apparente.

Obtenir une $c4x2$ n'est pas étonnant puisque c'est la périodicité sur laquelle s'accordent maintenant les techniques de diffraction.^c Son observation en STM bas courant a d'ailleurs déjà été reportée.¹² Toutefois, sur plusieurs points, nos résultats contredisent les interprétations des publications précédentes dans lesquelles, notamment, les déformations (élastiques) de la couche par la pointe ont été sous-

^a Lithographie eût été un terme plus politiquement positiviste. D'aucuns parlent de nanorasage!

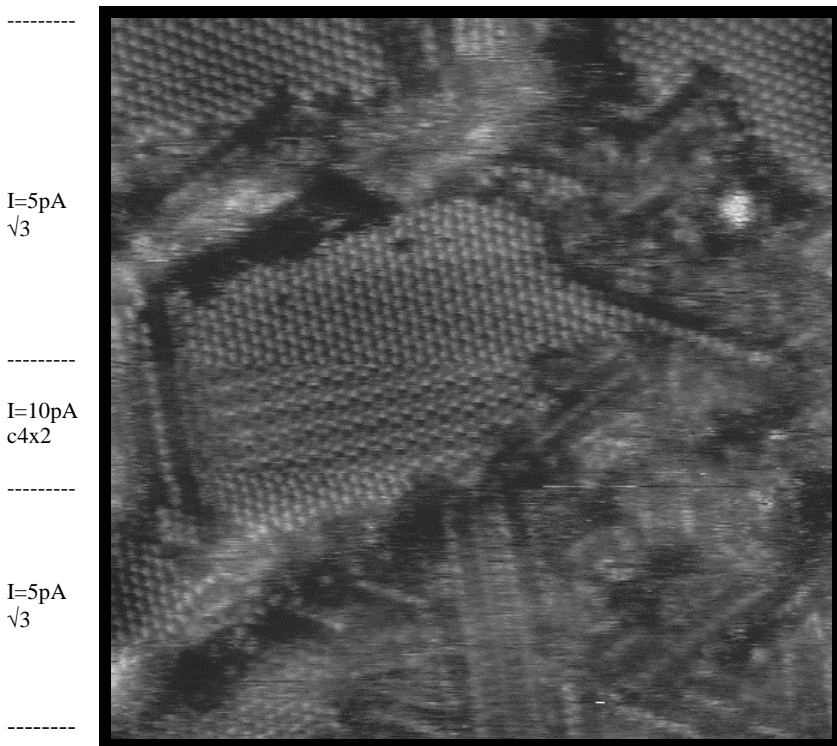
^b C'est un ordre de grandeur. La valeur précise dépend de la pointe.

^c Les techniques par faisceau d'électrons sont à la peine puisqu'elles endommagent la couche.

estimées et la chute de potentiel dans la couche diélectrique d'alcanes¹⁸ complètement négligée.

Ceci démontre une fois de plus que les mécanismes régissant la formation d'une image STM sont complexes,¹⁹ qu'une description par trop schématique peut entraîner des interprétations erronées et souligne la nécessité d'un dialogue entre théoriciens et expérimentateurs.

Ces quelques considérations visent à souligner que, quoiqu'on en dise dans la littérature, la compréhension du transport électronique au travers d'une simple couche autoassemblée d'alkyles thiols est encore aujourd'hui bien ténue. Comme on l'aura compris, c'est l'utilisation ultérieure de ces couches en tant que cale isolante spectroscopiquement propre qui justifie la minutie de ces études amont.



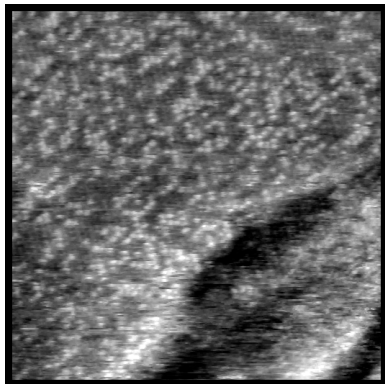
*Image acquise sur une couche (partiellement) autoorganisée de C₈.
Le courant demandé est, pendant quelques lignes, augmenté de 5 à 10 pA.
La périodicité apparente passe conjointement de $\sqrt{3}$ à c4x2.*

3b-Molécules isolées

Les couches étudiées ci-dessus constituent la cale d'épaisseur destinée à supporter les molécules photochromiques. Si on les dispersait sur la surface par évaporation sous vide ou par dépôt non sélectif en phase liquide, ces molécules prendraient toutes les configurations. Pour limiter au maximum le nombre de degrés de liberté (sans empêcher les changements de conformation du photochrome), nous voulons attacher ces molécules, par une extrémité déterminée, sur la surface. La première voie investiguée a été de fonctionnaliser les photochromes^a par une chaîne organique semblable aux C₁₀, de les mélanger en petite quantité à la solution de C₁₀ et de les co-absorber sur la surface. Même à toute petite concentration, le système obtenu a tendance à la démixtion et nous n'avons pu observer que des paquets de photochromes. La taille de la partie active de la molécule rend peu probable sa libre commutation dans des agrégats même petits et bidimensionnels. En effet, bien qu'elles soient utilisées dans des verres ou dans des gels, les molécules photochromiques ne conservent pas leurs propriétés en film mince ou en couche autoassemblée.

Nous avons donc décidé de passer par une étape supplémentaire. Choisir un système binaire n'ayant pas une trop forte propension à la démixtion puis, fonctionnaliser la chaîne minoritaire pour y greffer *directement sur la surface* les photochromes.

La figure montre des images obtenus sur un mélange C₁₀/C₈. Les chaînes les plus longues^b apparaissent "en site" et ne perturbent pas l'arrangement cristallin de la couche.



Ci-contre :
Mélange C₁₀/C₈ (C₁₀ minoritaire). Les chaînes les plus longues apparaissent en site et ne perturbent pas l'ordre cristallin.

^a Travail mené par le Groupe Chimie Organique et Physique de Luminy

^b A l'ordre zéro, les chaînes les plus longues apparaîtront plus longues si l'on a affaire à du transfert tunnel et si elles sont moins isolantes que la barrière entre la couche et la pointe. Une discussion détaillée nous entraînerait trop loin.

A des dilutions encore plus grandes, on repère plus facilement les chaînes hétérogènes et on observe qu'elles sont effectivement individuellement enchâssées dans la matrice cristalline de C_8 .

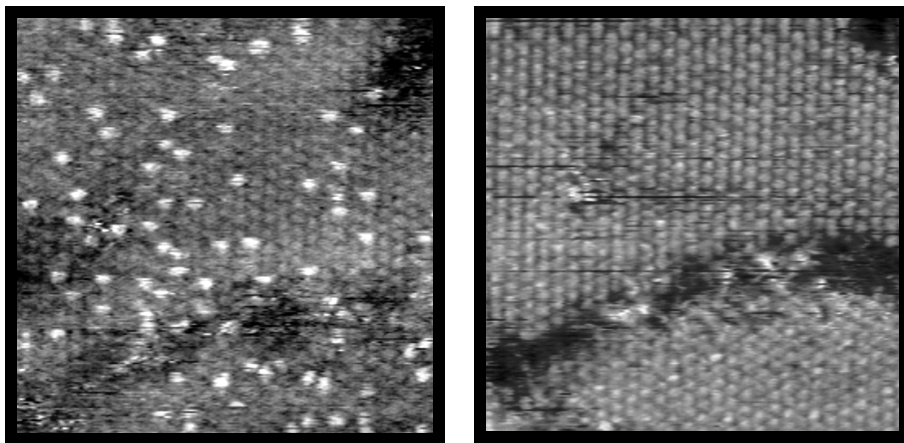


fig. émergence de chaînes C_{10} d'une matrice bidimensionnelle de C_8 . Les deux images sont prises au même endroit mais les conditions d'imagerie sont différentes.

Pareillement, nous avons pu observer des chaînes hydroxyles ($HS(CH_2)_{11}OH$) que nous dénoterons C_{OH} , isolées dans la matrice bidimensionnelle de C_{10} . Parallèlement à ces expériences, il a été vérifié en solution que la réaction d'estérification permettant de greffer les photochromes aux chaînes C_{OH} était activée à température ambiante et que les photochromes ainsi fonctionnalisés conservaient leurs propriétés. La prochaine étape est de réaliser directement cette estérification (douce) sur une surface autoassemblée (disons C_{10}) dans laquelle nous aurons volontairement substitué quelques chaînes par des C_{OH} . La réussite de cette étape nous permettra ainsi de disposer de photochromes observables individuellement.

4-Conclusion

Nous avons illustré ci-dessus notre savoir-faire dans le domaine des couches organiques autoassemblées.²⁰ Nous avons montré l'influence des conditions d'imagerie et souligné la prudence de rigueur dans l'analyse de ce type d'images. Enfin, nous avons montré des premiers résultats obtenus sur des molécules isolées et mentionné la maîtrise du greffage spécifique sur les sites hydroxyles isolés. Ce savoir-faire, directement issu de notre collaboration avec les chimistes, va nous procurer une nouvelle souplesse expérimentale que nous allons maintenant mettre à profit lors de l'étude spectroscopique des nanoobjets.

Annexe. Les photochromes

Les photochromes sont des molécules sujettes à des phototransformations réversibles entre deux formes isomériques présentant des spectres d'absorption optiques différents.

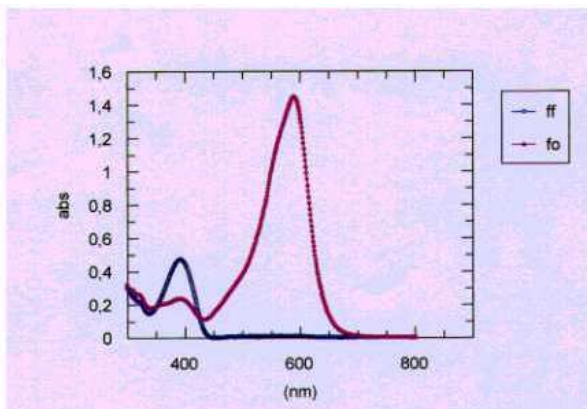


fig. Spectres d'absorption des deux formes isomériques d'une molécule photochromique en solution. Une forme (dite fermée: ff) n'absorbe que dans l'UV et est donc incolore. L'autre, colorée (dite ouverte: fo), a son pic d'absorption vers 580nm.

Une des applications les plus connues de ces molécules est leur utilisation dans la fabrication de verres photosensibles. Sous l'effet de la lumière solaire (UV), les photochromes insérés dans une matrice commutent vers leur forme colorée absorbant dans le visible. Ainsi, les verres se teintent et protègent les yeux des rayonnements. Pour de telles applications, on utilise des photochromes réversibles thermiquement (T-type, famille des spiropyranes par exemple), c'est à dire retournant spontanément à leur forme incolore. Il existe aussi des composés bistables (P-type, famille des diaryléthènes par exemple), retournant à leur forme incolore uniquement par absorption d'une longueur d'onde lumineuse.

Les propriétés optiques collectives (cinétique de coloration/décoloration, photodégradation, spectres d'absorption...) de ces espèces sont étudiées par les physico-chimistes et sont bien connues.

Une propriété de ces molécules potentiellement très intéressante réside dans les changements de structure électronique entre les formes incolores et colorées. L'ouverture de la molécule (qui provoque sa coloration) conduit à un recouvrement des systèmes π des différents cycles aromatiques la constituant, et aboutit à la formation d'un système π où les électrons sont délocalisés sur la totalité de la longueur de la molécule. Ce système se scinde lors du retour vers la forme incolore. Sous l'effet de la lumière, la molécule commute ainsi entre une forme dite

« conductrice » et une forme dite « isolante ». Ce phénomène dont on peut tirer profit dans des photodiodes impliquant un grand nombre de molécules, n'a jamais été mis en évidence à l'échelle de la molécule unique. Ce changement de structure électronique, induit par un phénomène extérieur (l'irradiation lumineuse), fait de ces molécules de bons candidats pour la réalisation de commutateurs optiques monomoléculaires.

Références Autoassemblage et électronique moléculaire :

- ¹ E.g. M. Di Ventra, S.Pantelides et N.Lang, The benzene molecule as a resonant tunneling transistor. *Appl. Phys. Lett.* 76, p3448, (2000).
- ² Kasumov, A.Yu.; Deblock, R.; Kociak, M.; Reulet, B.; Bouchiat, H.; Khodos, I.I.; Gorbatov, Yu.B.; Volkov, V.T.; Journet, C.; Burghard, M., Supercurrents through single-walled carbon nanotubes *Science*, 284, p1508, (1999) et références citées
- ³ H.W.Fink et C.Schönenberger, Electrical conduction through DNA molecules. *Nature* 398, (1999) et références citées.
- ⁴ C.Kergueris et al., Electron transport through a metal-molecule-metal junction. *Phys. Rev. B* 59, p12505, (1999) et références citées.
- ⁵ A.F.Morpurgo, C.M.Marcus et D.Robinson, Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation. *Appl. Phys. Lett.* 74, p2084, (1999).
- ⁶ e.g. S.Datta et al., *PRL* 79, p2530, (1997).
- ⁷ V.Langlais, R.Schlittler, H.Tang, A.Gourdon, C.Joachim et J.Gimzewski. *Phys. Rev. Lett.* 83, p2809, (1999).
- ⁸ M.Cygan, T.Dumbar, J.Arnold, L.Bumm, N.Shedlock, T.Burguin, L.Jones II, D.Allara, J.Tour et P.Weiss. Insertion, conductivity and structures of conjugated organic oligomers in self-assembled alkanethiols monolayers on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.*, 120, p2721, (1998).
- ⁹ H.Ness et A.J.Fisher, Transmission through Peierls distorted one-dimensional atomic wires: quantum coherent electron-phonon coupling. *Appl. Surf. Sci.* 162, p613 (2000).
- ¹⁰ A.Ulman, An introduction to ultrathin organic films, Academic Press, (1990).
- A.Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* 96, p1533, (1996).
- ¹¹ G.Poirier, Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using STM. *Chem. Rev.* 97, p1117, (1997).
- ¹² D.Anselmetti, A.Baratoff, H.Güntherhodt, E.Delamarche, B.Michel, Ch.Gerber, H.Kang et H.Wolf. Domain and molecular superlattice structure of dodecanethiols self-assembled on Au(111). *Europhys. Lett.* 27, p365, (1994).
- ¹³ L.A.Bumm et al. *J.Phys.Chem B*, 1999, 103.
- ¹⁴ H.Klein, W.Blanc, R.Pierrisnard, C.Fauquet et Ph.Dumas. Self assembled monolayers of decanethiols/Au(111)/mica. *Eur. Phys. J. B* 14, p371, (2000).
- ¹⁵ G.Poirier et E.Pylant, The self assembly mechanism of alkanethiols on Au(111). *Science* 272, p1145, (1996).
- ¹⁶ H.Klein et al., non publié.
- ¹⁷ J.L.Loubet, communication privée.
- ¹⁸ cf e.g.L.Bell, W.Kaiser, M.Hecht and J.Grunthaner, *Appl. Phys. Lett.* 52, p278, (1988).
- ¹⁹ pour une revue, on pourra se reporter à : Ph.Sautet, *Chem. Rev.*, (1997), pp1097-1116
- ²⁰ H.Klein et al. Structural and transport properties of alkylthiols monomolecular films. En préparation

PARTIE II

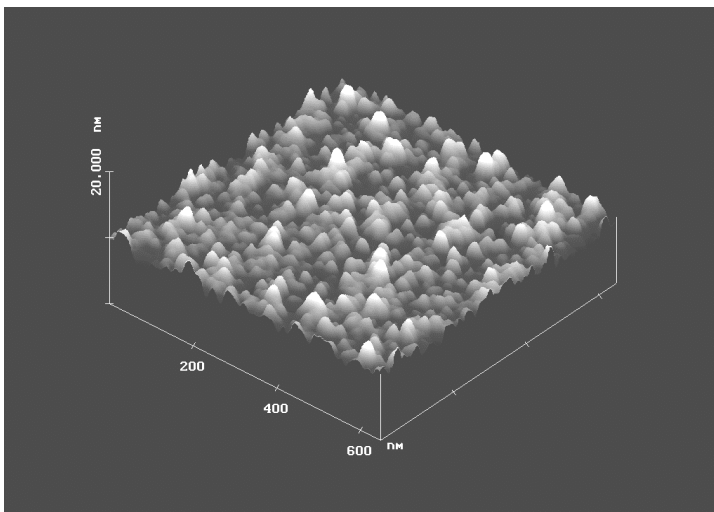
NANORUGOSITE

- 1- Introduction**
- 2- L'outil statistique**
- 3- Concept et cadre théorique**
- 4- Méthodologie et caractérisations croisées**
 - 4a- Caractérisation croisée**
 - 4b- AFM et Rayons X**
- 5- De la DSP aux exposants critiques :**
 - 5a- Croissance du Silicium polycristallin**
 - 5b- Erosion plasma du Silicium.**
- 6- Croissance d'un film mince sur une surface idéalement plate : un système modèle à confronter à la théorie linéaire et à l'équation de KPZ.**
 - 6a- Le Si(111) hydrogéné**
 - 6b- Dépôt de Silicium sur H-Si(111)**
- 7- Conclusion**
- Annexes & références**

Nanorugosité :

1-Introduction

Les applications de l'optique ou de la microélectronique exigent couramment le contrôle de la rugosité des surfaces à toute petite échelle. Que ce soit pour les miroirs ou les filtres comme pour les fluctuations d'épaisseur de films très minces, une maîtrise de la rugosité à mieux que l'Angström est en effet requise. D'un autre côté, la compréhension indispensable des mécanismes fondamentaux qui se produisent et sont impliqués dans cette rugosité est encore imparfaite. Donc une approche permettant de traiter ces deux aspects (quantification de la nanorugosité et test des modèles) nous apparaissait extrêmement souhaitable à l'époque à laquelle nous avons abordé cette thématique. Le STM et la microscopie à forces atomiques (AFM) sont, a priori, de bonnes sondes topographiques. Pourtant, si dès ses débuts le STM a été largement utilisé pour étudier la physico-chimie locale à l'échelle (nanométrique) des sites atomiques de surfaces cristallines, il l'a été paradoxalement peu à une échelle plus grande (au micron) où l'on parle plutôt de rugosité.



Relief d'un dépôt de Silicium. L'échelle verticale est dilatée ~10 fois par rapport aux échelles dans le plan.

La principale raison en est probablement que l'image (cf figure), qui est l'outil naturel d'analyse des microscopies en champ proche, est très mal adaptée à l'étude des surfaces désordonnées pour lesquelles, contrairement aux surfaces périodiques, on ne "reconnaît" pas ce que l'on observe.

Il fallait donc développer des outils statistiques adaptés à la quantification de la rugosité et à l'étude de la physique associée. C'est ce que nous avons fait et que nous explicitons ci-dessous.

2- L'outil statistique

Un bon outil statistique doit notamment permettre une comparaison des résultats avec ceux provenant des autres techniques. Les techniques existantes peuvent être classées en deux grandes catégories. D'une part, celles opérant dans l'espace direct comme les topographes en champ proche ou tout autre profilomètre. D'autre part, celles utilisant la diffusion d'un rayonnement et dites indirectes parce que travaillant dans l'espace réciproque.

Cette seconde catégorie englobe aussi bien la diffusion de photons (RX, ou lumière visible) que de particules massives (neutrons, électrons). La modélisation théorique de l'interaction entre ces rayonnements et une surface rugueuse diffère selon la nature de l'onde mais fait souvent apparaître le spectre de rugosité.¹ Ainsi, dans le visible, la section efficace de diffusion est proportionnelle à ce spectre de rugosité² tandis que, pour les rayons X, Sinha et al. ont montré qu'elle variait comme son cube.³

A partir des résultats des techniques profilométriques, on peut calculer un certain nombre de quantités^a et en particulier, *ce spectre de rugosité qui est la moyenne angulaire de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des hauteurs* et contient toute l'information statistique. En particulier il donne accès aux longueurs de corrélation perpendiculaires σ (qui est l'écart type du profil de distribution des hauteurs) et latérales ξ .

Disposant des mesures topographiques en champ proche, nous avons choisi de calculer le spectre de rugosité. Plus précisément nous lui préférons la Densité Spectrale de Puissance (DSP(k)) qui lui est directement proportionnelle^b et qui permet de comparer des mesures faites à des échelles différentes ce qui, nous le verrons, est essentiel pour notre projet. Nous avons préféré reporter en Annexe la description, pourtant importante, des étapes du protocole de calcul de la DSP. Ce protocole que j'ai développé et amélioré au cours du temps avec de jeunes étudiants stagiaires et thésards tient compte des spécificités liées à la prise de mesure en champ proche.

3-Concept et cadre théorique

Nous allons voir que notre choix permet aussi des confrontations avec les résultats des modèles théoriques. Nous devons pour cela présenter la notion de surfaces fractales auto-affines que nous utiliserons à plusieurs reprises dans notre travail. Celle-ci englobe dans un même cadre mathématique des classes de

^a Nous ne parlerons pas ici des "moments" et autres oblicité (skewness) ou étalement (kurtosis) de la distribution de hauteur qui sont aisément calculables dans l'espace direct mais perdent l'information dans le plan de la surface.

^b La DSP est le spectre de rugosité divisé par la surface de l'image.

relief de surface variées rencontrées à des échelles de taille et/ou de temps très différentes. Le concept de fractalité a été introduit par Mandelbrot⁴ et il s'avère en effet permettre la description phénoménologique d'une grande variété de surfaces depuis le relief des montagnes⁴ jusqu'aux défauts de planéité d'un échantillon préparé en ultra-vide.⁵ Ainsi, sur des ordres de grandeur, le même type d'outil est alors applicable.

Une surface auto-affine de profil $h(x,y)$ obéira à la relation de renormalisation :

$$a^H h(x,y) \equiv h(ax,ay)$$

(où \equiv signifie : "a les mêmes propriétés statistiques que" et dans laquelle H est un exposant caractéristique, que nous retrouverons ci-dessous).

Qu'il y ait une raison pour laquelle deux surfaces, résultant de processus physiques complètement différents, exhibent des lois d'échelles et soient autoaffines demeure le plus souvent une question sans réponse.

Pour décrire l'évolution temporelle des surfaces, le concept a été étendu à celui de loi d'échelle dynamique dès '85 par Family et Vicsek.⁶ Dans ce cadre, la largeur d'interface σ dépend de la taille du support L et du temps t (*L, comme t, sont des grandeurs réduites, sans dimension*) comme :

$$\sigma(L,t) \# L^H F(t/L^{H/\beta})$$

(dans tout le manuscrit, # signifie : "proportionnel à")

dans lequel $F(x)$ vaut 1 à grand x et vaut x^β lorsque x tend vers 0.

Ce qui peut se réécrire :

$$\sigma(L) \# L^H \quad (\text{à grand rapport "temps/support"})$$

et

$$\sigma(t) \# t^\beta \quad (\text{à petit rapport "temps/support"})$$

Implicitement, nous avons défini une longueur de corrélation (ξ) qui obéit à :

$$\xi \# t^{\beta/H}$$

ou, si l'on préfère la relation entre longueurs de corrélation latérale et perpendiculaire :

$$\xi^H \# \sigma$$

On note souvent $z = H/\beta$ et on l'appelle l'exposant d'échelle dynamique.

H est l'exposant de Hurst aussi connu comme exposant de rugosité.

La classe d'universalité d'une surface autoaffine est alors définie par deux de ses exposants critiques (H et z par exemple) mais, pour des raisons de commodité, nous préférons donner les trois valeurs du triplet (H, β , $z=H/\beta$). La "vraie" surface n'a alors besoin que des pré-facteurs pour être statistiquement décrite.^a

Ces exposants sont expérimentalement mesurables⁵ et proviennent également de modèles théoriques. Sans vouloir en faire une revue⁷, on peut brièvement mentionner les différents types de théories décrivant l'évolution dynamique de la rugosité d'une surface :

^a On peut alors écrire des relations d'égalité plutôt que de proportionalité.

Guidés par l'intuition, une voie⁸ est d'écrire une équation de type Langevin :

$$\partial h(r,t)/\partial t = \eta(r,t) - D_s \nabla^4 h(r,t) + v \nabla^2 h(r,t) + \lambda \nabla h^2(r,t) + R \Omega(r,r',t) + \dots$$

Le premier terme du membre de droite représente les fluctuations du flux de matière arrivant sur la surface. Faute de la connaissance de leur statistique, pour des raisons mathématiques, on les suppose généralement décorrélées dans le temps et dans l'espace. D_s et v expriment respectivement la diffusion de surface et un mécanisme d'évaporation-redéposition.

λ donne le poids du terme non-linéaire⁹ et R celui du terme d'ombrage.¹⁰

Enfin, les pointillés attestent de la possibilité d'inclure d'autres termes pour prendre en compte d'autres mécanismes comme, par exemple, la dissymétrie de la barrière de potentiel lors du franchissement d'une marche.

Quelques cas particuliers de cette équation de diffusion ont une importance particulièrement grande.

Par exemple, Wolff et Villain ont montré qu'en ne gardant que les *termes linéaires pairs* (et le terme de bruit), on savait analytiquement calculer la DSP(k,t).^{a,11}

Toutefois, une telle équation linéaire ne rend pas correctement compte de mécanismes tels que la croissance par avancée de marches. Kadar Parisi et Zhang (KPZ)⁹, en ne conservant que les termes en $\lambda \nabla h^2$ (linéaire) et en $v \nabla^2 h$ (*non-linéaire le plus simple*), aboutissent à une relation importante entre les exposants critiques: $H + z = 2$. Cette relation définit la classe d'universalité de KPZ. De plus, les simulations numériques^b en 2+1 dimensions tendent vers $H \sim 0,4$ et $\beta \sim 0,25$ (soit $z = H/\beta \sim 8/5$) et vérifient donc bien $H + z = 2$.¹² Le terme en λ favorisant la croissance dans le plan de la surface, on comprend le succès de l'équation de KPZ à décrire des expériences comme l'épitaxie par jets moléculaires par exemple.⁸

Par contre, les phénomènes de croissance colonnaire (ou réversiblement d'érosion plasma) seront mieux décrits par des modèles faisant intervenir le terme non-local d'ombrage.¹³

Dans la plupart des situations, une fois choisis les termes de l'équation de Langevin relevant dans le problème considéré, l'étape qui suit est de recourir à l'ordinateur. Mentionnons tout de suite qu'il n'est évidemment pas nécessaire de partir d'une équation d'évolution continue pour simuler l'évolution d'un profil. On peut par exemple considérer un réseau (solide discret) bidimensionnel, l'exposer à un flux d'atomes que l'on laissera diffuser à la surface en obéissant à quelques règles probabilistes avant qu'ils ne soient définitivement incorporés au cristal. De l'évolution temporelle des longueurs de corrélation, on peut ensuite remonter aux exposants critiques. Cette approche atomistique peut maintenant être abordée avec des moyens informatiques à la portée de tout le monde^c et

^a Nous en verrons un exemple dans la suite

^b L'équation non-linéaire de KPZ n'est pas analytiquement soluble.

^c Nous commentons cela plus avant en Annexe

permet de faire le lien avec les modèles mésoscopiques continus à l'échelle du micron.

4-Méthodologie et caractérisations croisées

A partir des nappes topographiques en dimension 2+1 fournies par les SXM, on calcule donc la puissance de la transformée de Fourier bi-dimensionnelle. Modulo quelques précautions dues aux bruits, en moyennant sur les angles et en normalisant, on obtient alors la Densité Spectrale de Puissance^a (DSP(k)), fonction du vecteur d'onde de surface k. S'il est difficile d'affirmer après un examen de deux images que celles-ci correspondent à la même surface, la DSP(k) s'avère être un outil à la fois fiable et précis. On peut ainsi vérifier que des images "qui se ressemblent", prises en différents lieux d'un même échantillon ou sur des échantillons ayant subi une préparation identique, conduisent à la même DSP.

Un autre point tout aussi remarquable qu'il faut souligner est que la DSP(k) est sensible à des variations de morphologie qui peuvent nous échapper sur l'image. A elles seules, ces constatations auraient suffi à justifier notre démarche initiale mais nous allons voir ci-dessous que nous pouvons dépasser le stade comparatif et réaliser un travail réellement quantitatif.

Précisons que notre but est d'utiliser des microscopes de laboratoire ordinaires mais dont on connaît bien les limites, pour de la mesure quantitative de rugosité de surfaces. Si ce travail ne nous demande pas de repousser les limites des appareils^b en développant une instrumentation spécifique,¹⁴ il s'agit bien d'une approche métrologique puisqu'elle nous permet de mesurer. Elle s'applique très bien en milieu de recherche et, comme nous l'avons déjà mentionné, elle est indispensable pour les applications.

4a- Caractérisation croisée

Par souci de précaution, nous avons confronté une DSP mesurée par AFM à une DSP mesurée par diffusion optique, technique éprouvée dans le domaine.¹⁵ Une collaboration avec le groupe de Cl.Amra (ENSPM, Marseille) et le CNET Meylan a été mise en place dans ce but.

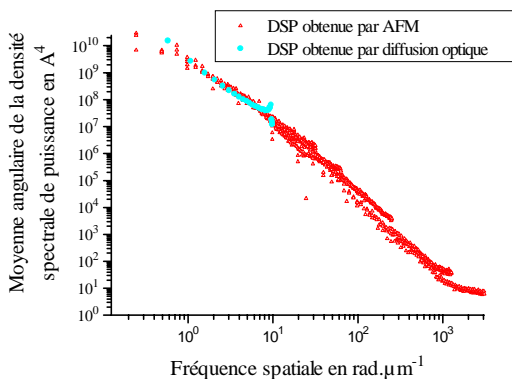
En deux mots la technique de "diffusion optique" est la suivante : un pinceau lumineux monochromatique (λ) est envoyé sur une surface (quasiment à incidence normale). Si celle-ci n'est ni parfaitement lisse (auquel cas tout serait réfléchi dans le spéculaire) ni périodique (auquel cas on aurait le phénomène de diffraction), de la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Sa mesure, de 90° à presque^c 180°, et des modèles permettent de remonter à la densité spectrale de rugosité des surfaces dans une gamme de longueur d'onde typiquement comprise entre λ et 20 fois λ .²⁰

^a Pour plus de détails, le lecteur se reportera à l'annexe technique.

^b Il n'est par exemple pas utile de se positionner avec une précision d'un nm dans une fenêtre de 100µm.

^c Limité par l'aveuglement dû au spéculaire.

On peut ajuster la taille de l'image AFM pour couvrir le même domaine fréquentiel. Dans cette gamme, l'accord entre les résultats issus des deux techniques sur un verre noir dépoli est excellent.



DSP(k) mesurées par diffusion optique et par AFM. On notera d'une part l'excellent accord entre les deux techniques dans la gamme 1-10 rad.μm⁻¹, d'autre part la linéarité du spectre sur 4 ordres de grandeur en fréquence.

De plus l'AFM permet de couvrir une très grande dynamique latérale (4 ordres de grandeur dans l'exemple) puisque des amplitudes de balayage de 0,1 mm peuvent succéder à des images à l'échelle nanométrique.¹⁵ Dans toute cette gamme, il apparaît que la DSP(k) varie comme $k^{-2.7}$, donc $\sigma(L)$ comme $L^{0.35}$. Nous avons ici affaire à un échantillon présentant des propriétés d'auto similarité dans toute la gamme de fréquences couverte. La DSP ne fait donc pas apparaître de longueur de corrélation latérale.

Une loi de puissance^a respectée sur une telle dynamique est assez rare. Un cas de figure plus fréquent est celui de la figure suivante. La DSP, extraite d'une image du type de la figure 1, fait apparaître une cassure qui correspond à l'inverse de la longueur de corrélation dans le plan.

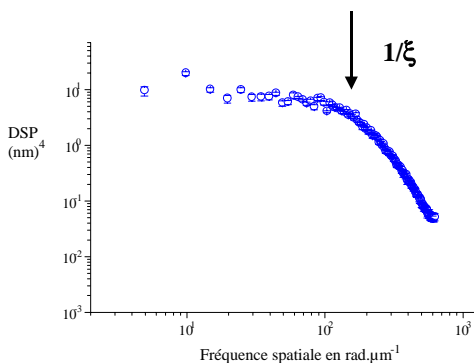


Fig. Allure générale d'une Densité Spectrale de Puissance de rugosité. Le plateau à basse fréquence traduit la saturation de σ pour les grands L. L'inflexion vers 100 rad.μm⁻¹, l'inverse de la longueur de corrélation dans le plan. (Cf. Concepts et cadre théorique)

^a Donc une droite en échelle log-log

4b-AFM et Rayons X

Plus tard, nous avons effectué une démarche similaire en étudiant les mêmes échantillons en AFM et par diffusion de rayons X. Il ne s'agissait plus alors de valider l'une ou l'autre des deux techniques mais plutôt de jauger la complémentarité des deux méthodes.

La technique de diffusion des X est une technique extrêmement sensible et réputée.

Si de nombreux réflectomètres (voire diffusomètres) à RX existent, le groupe du Pr W.Press,^a à Kiel (Allemagne), est l'un des plus avancés dans l'analyse des données expérimentales. W.Press étant très intéressé par notre approche en champ proche, les contacts se sont facilement créés lors d'un de ses séjours à Luminy et une collaboration s'est établie sur plusieurs années.

Contrairement à l'optique visible qui permet d'accéder directement à la DSP(k), le lien entre les RX et la rugosité de surface est plus délicat. Une des raisons est que la géométrie du faisceau n'est en général pas du type "trou d'épingle, faisceau à incidence normale" (comme pour le visible) mais de type "fente, faisceau à incidence rasante". Il en résulte en particulier que la mesure en X est intégrée dans une direction de la surface.^b A ce jour, l'usage est de calculer l'effet de cette intégration expérimentale à partir d'une rugosité de surface dont on se donne une forme analytique (la plus manipulable possible pour repousser au plus les intégrations numériques) et de comparer ensuite aux résultats de RX.^{3,1} Dans ce cadre, la confrontation avec les résultats en champ proche passe donc (pour l'instant) par une modélisation de la rugosité. Il ne s'agit pas de mesurer directement sur une image AFM la largeur d'interface (σ , rappelons-le, dépend de la taille de l'image L), mais d'ajuster une DSP(k) analytique (de zéro à l'infini) à la mesure de la DSP(k) en AFM (de k_{min} à k_{max}), puis d'utiliser ces paramètres (σ, ξ, H, \dots) dans la fonction qui sera utilisée pour simuler le spectre de RX. Nous avons effectué nos mesures sur des échantillons de Si amorphe déposé sur Si hydrogéné car l'AFM montre que leur DSP de rugosité obéit à une représentation analytique simple.^c Avec cette méthodologie, les valeurs dérivées de l'AFM, directement injectées dans les modèles de diffusion de RX, fournissent ainsi sans ajustement ni arbitraire une partie des paramètres du problème. Le mécanisme physique de base pour les rayons X est l'interaction photon/électron. La technique est donc sensible à la densité électronique et ce, sur une certaine épaisseur^d qui comprend donc éventuellement plusieurs interfaces. Il reste ainsi des paramètres "invisibles" pour l'AFM. Nous les avons ajustés en utilisant les programmes traditionnellement utilisés dans ce cas.^e

^a Plusieurs fois Professeur invité à l'Université d'Aix-Marseille 2; Luminy.

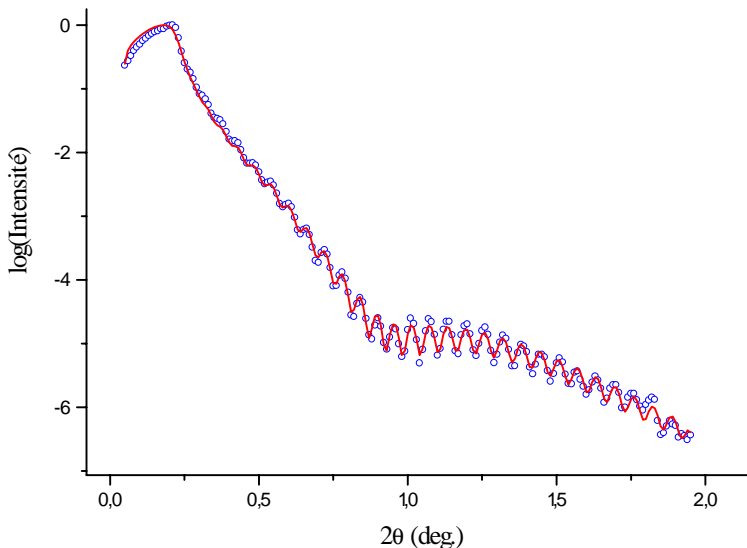
^b Celle parallèle à la fente.

^c Une équation de Wolff-Villain comme nous le verrons plus bas

^d limitée par l'absorption

^e Ce qui a été fait grâce au programme d'ajustement multi-variables et surtout multispectres développé à l'Université de Kiel.

La figure qui suit montre l'excellent accord auquel nous sommes parvenus entre le spectre de réflectivité mesuré et le spectre simulé.



Réflectivités mesurée (ronds) et calculée (trait plein) d'une couche mince de Silicium. Commentons-en deux caractéristiques. Avant $2\theta \approx 0.25^\circ$ (angle de réflexion totale), la réflectivité serait constante (100%) si l'échantillon était assez grand pour réfléchir tout le faisceau. Au delà, la décroissance est très forte. La période des oscillations rapides témoigne des interférences entre les faisceaux réfléchis à l'interface couche/air et à l'interface substrat/couche. Elle permet de contrôler l'épaisseur du dépôt.

Ainsi, nous avons montré que l'AFM permettait de réduire, sans arbitraire, le nombre d'inconnues du problème RX. Une utilisation systématique des deux techniques nous paraît hautement souhaitable dès que les circonstances le permettent. Auquel cas, on pourra alors envisager un programme plus ambitieux. En effet, les modèles qui sont utilisés pour l'analyse des données X font des hypothèses sur le profil (gaussien) de la rugosité qui ne sont pas nécessairement justifiées et qui pourraient être remplacées par des profils mesurés en champ proche.

Nous allons maintenant présenter deux exemples illustrant comment, à partir de la DSP, on peut obtenir les exposants critiques.

5-De la DSP aux exposants critiques :

Comme nous l'avons expliqué, nous pouvons quantifier l'évolution d'une surface par le biais des DSP(k,t) desquelles nous tirons les dépendances temporelles des longueurs de corrélation verticales et horizontales.

5a- Croissance du Silicium polycristallin

Le premier sujet traité fut une croissance,^{16,17} celle du silicium polycristallin. Les grandeurs statistiques mesurées (de 10 secondes à 45 minutes) ont permis de mettre en évidence la succession de deux régimes : dans un premier temps, une croissance (avec nucléation sur défauts) de grains isolés, suivie, dans un deuxième temps, d'une coalescence des grains. Dans cette deuxième phase, pour chaque temps de dépôt, la DSP a été calculée et on en a tiré^a la valeur de la longueur de corrélation dans le plan ξ . Ainsi:

$$\xi \propto \sqrt{t} \quad \text{soit } z \sim 2 \quad (\text{rappelons que } \xi \propto t^{1/z})$$

ξ correspondant à la distance moyenne entre grains, le nombre de grains^b par unité de surface décroît donc en $1/t$.

Le caractère auto-affine de la surface est dans ce cas clairement mis en évidence par la similitude présentée par la juxtaposition d'images à $L.t^{-0.5} = \text{constant}$ qui affiche notamment un nombre de grains constant.

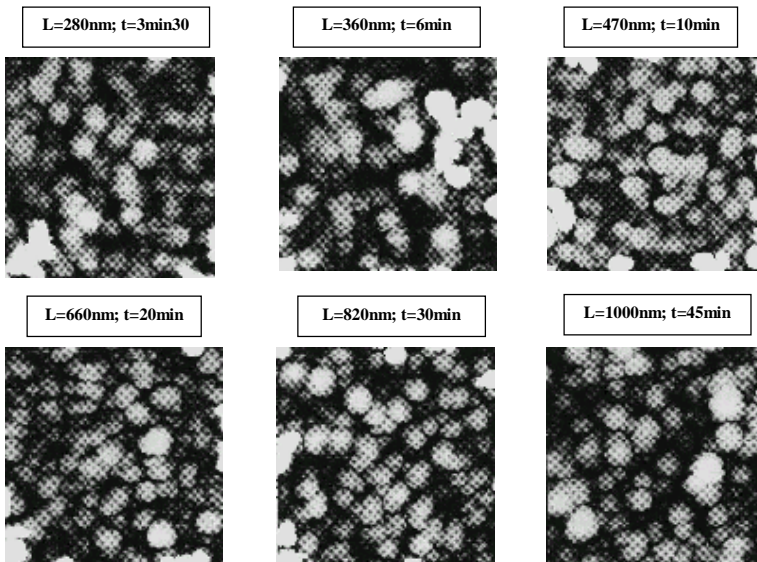


Fig. Illustration d'une loi d'échelle dynamique. Le rapport Surface / temps de dépôt est constant. La "granulométrie" de la surface apparaît inchangée dans la plage temporelle explorée (dynamique temporelle ~ 15).

^a plus haut

^b également mesurable par comptage sur les images (méthode fastidieuse).

5b- Erosion plasma du Silicium.

L'étude suivante a porté sur un cas d'érosion, par plasma (SF₆), d'une surface de silicium^{18,8}. En dépit du grand nombre de paramètres impliqués dans un réacteur industriel, il a été possible d'isoler les plus importants et de mesurer leur influence sur la rugosité. En particulier, l'action synergique des ions et des neutres ainsi que leur influence respective sur le relief ont été mises en évidence. Ainsi, nous avons montré que les ions favorisent la gravure verticale (i.e. de tranchées) alors que les neutres ont plutôt tendance à graver la surface de manière isotrope. Les mesures montrent que la rugosité σ dépend du flux d'ions SF₅⁺ (noté J₊), du flux de d'atomes de Fluor (noté J) et du temps comme :

$$\sigma(t) \propto (J_+/J_F)^\delta t^\beta \quad \text{avec } \delta=0,45 \text{ et } \beta=1.$$

Obtenir un exposant critique β supérieur à 0,5 implique des processus spécifiques. En effet, si l'on ne tient compte que des fluctuations spatio-temporelles de la source, l'équation de Langevin^a s'écrit $\partial h(r,t)/\partial t = \eta(r,t)$ et on obtient : $\sigma \propto t^{0,5}$

Comme le montre le tableau ci-dessous, les termes linéaires de même que le terme non-linéaire en ∇h^2 ont tous tendance à diminuer β . On dit qu'ils "lissent" la surface.

Modèle	Equation de Langevin correspondante	(H,β,z=H/β)
Stochastique pur	$\partial h/\partial t = \eta$	$\beta=1/2^b$
Edwards-Wilkinson ^{c,30}	$\partial h/\partial t = \eta + v\nabla^2 h$	(0,0,2)
Diffusion pure ¹¹	$\partial h/\partial t = \eta - D_s\nabla^4 h$	(1,1/4,4)
KPZ	$\partial h/\partial t = \eta + v\nabla^2 h + \lambda\nabla h^2$	(0.4,0.25,1.6) ¹²

Par contre, comme l'ont montré Yao et Guo,¹³ la prise en considération d'un terme non-local en $R\Omega(r,h(r'\neq r),t)$ rend la surface plus rugueuse.

Nos expériences ont montré que la vitesse de gravure dans le plasma (ions + neutres) était plus importante que la somme des deux vitesses lorsque les espèces n'étaient pas mélangées. Cela s'explique bien si l'on considère que l'action des ions (minoritaires : typiquement 100 fois moins d'impacts que les neutres) est d'affaiblir localement le cristal, ce qui augmente le taux de gravure par les neutres. L'érosion n'est alors plus aléatoire puisqu'un défaut créé va localement favoriser l'érosion par les neutres dans le volume perturbé par l'ion incident. Si l'on préfère raisonner en terme de croissance, tout se passe comme si une protusion grossissait plus vite qu'une dépression. C'est ce que simulent les

^a Cf. plus haut

^b Il n'y a pas de longueur de corrélation dans ce cas

^c Historiquement, le terme en $\nabla^2 h$, avait été introduit pour rendre compte de l'effet de la gravité sur la rugosité d'une couche de granulats macroscopiques. En effet, il "fait tomber" les grains des sommets ($\nabla^2 h < 0$) vers les vallées ($\nabla^2 h > 0$).

modèles avec ombrage.¹³ La conclusion la plus importante de ces calculs est que:

$$\sigma \# t$$

soit exactement ce que donne l'expérience.

Ces résultats font partie de ceux développés dans la thèse d'Olivier Vatel¹⁹ et dans les articles associés. Un travail dans le même esprit a été réalisé par Carole Deumie²⁰ qui a effectué sa thèse au laboratoire d'optique de l'ENSPM. Elle a étudié la rugosité de films minces utilisés dans des applications de filtres ou de miroirs afin d'en améliorer les performances. Elle a utilisé des techniques optiques (diffusion, ellipsométrie) et effectué ses mesures AFM avec nous²¹. Elle a également posé les premiers jalons pour l'utilisation de l'analyse en ondelettes pour exploiter les données enregistrées en champ proche.^a L'approche est séduisante puisque ondelettes et fractals reposent sur des formalismes semblables. Elle note que la transformée en ondelettes permettrait d'éliminer de l'image les défauts localisés qui empêchent son analyse par des méthodes de Fourier. Mais cette technique apparaît surtout comme complémentaire de l'analyse par DSP puisqu'elle souligne efficacement les similitudes de formes alors que la DSP est plus sensible aux périodicités de l'échantillon.

6- Croissance d'un film mince sur une surface idéalement plate.

Un système modèle à confronter à la théorie linéaire et à l'équation de KPZ.

Les échantillons ayant permis l'obtention des résultats présentés ci-dessus n'avaient pas été élaborés dans le but de mener des études fondamentales de rugosité dynamique. Comme nous l'avons vu, une description en termes de loi d'échelle dynamique s'avère néanmoins fructueuse. Toutefois, pour aller plus loin dans le rapprochement entre mesures, modèles théoriques et simulations numériques, nous avons souhaité nous placer dans les meilleures conditions possibles et élaborer des échantillons adaptés. Ce travail a fait l'objet de la thèse de Michel Ramonda.²²

6a- Le Si(111) hydrogéné

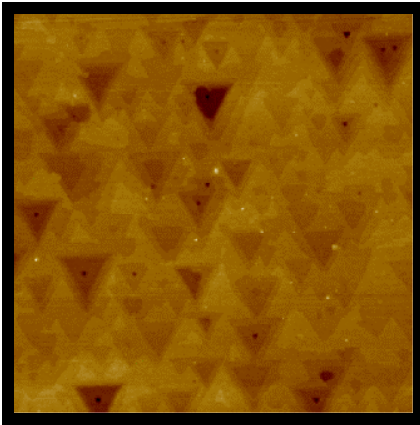
Nous avons choisi de travailler sur le Si(111) hydrogéné pour plusieurs raisons. Nous voulions en effet un système simple, suffisamment inerte pour être observé en AFM à l'air et largement étudié par ailleurs. De surcroît, cet échantillon intéressait le laboratoire pour diverses autres applications (substrat pour les dépôts de nanoagrégats métalliques ou semiconducteurs, support de nanoécriture, etc...)²³.

Le H-Si(111) est considéré comme une surface très lisse, quasiment exempte de défauts. Elle s'obtient par voie humide par une succession de cycles d'oxydation (dans H₂O₂)/desoxydation (dans un mélange de NH₄F et de HF) se terminant par une passivation de la surface dans une solution de NH₄F. Nous avons étudié

^a Contrairement à l'analyse de Fourier, l'analyse en ondelettes ne permet pas de contourner le bruit (cf. Annexe) et il n'existe pas d'algorithme de calcul rapide.

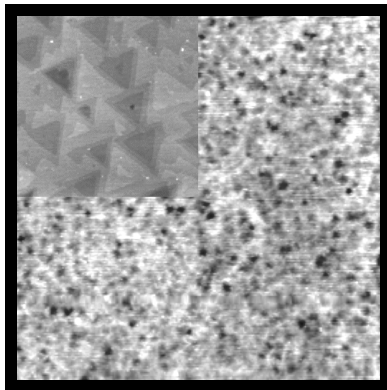
l'évolution de la rugosité en fonction du temps passé dans la solution de NH_4F et du dopage des plaquettes de départ.²⁴

Les images montrent clairement l'implication de quelques couches atomiques seulement, séparées par des marches de haute densité. Des figures d'attaque triangulaires sont ainsi révélées. La rugosité des échantillons s'avère donc très faible.



Surface de Silicium hydrogéné obtenue à partir d'une plaquette dopée n. La taille de l'image est de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

Seuls les échantillons fortement dopés p (typiquement 10^{19} at/cm^3) échappent à la règle et la surface a "perdu" tout aspect cristallin. Leur rugosité augmente avec le temps comme dans le cas d'une érosion purement aléatoire ($\sigma \propto t^{0.5}$).



Comparaison des surfaces de Silicium hydrogéné obtenues à partir de plaquettes fortement dopées p (image principale) ou n (insert). La taille de l'image est de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Les échelles latérales relatives sont respectées.

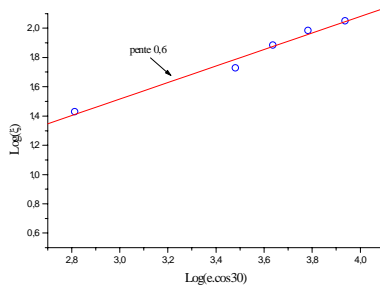
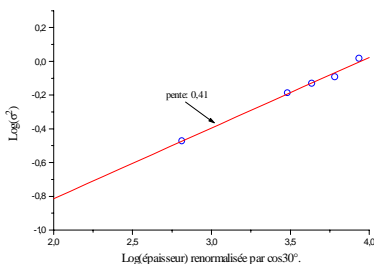
Si les plaquettes dopées n (prises comme prototypes du cas général) présentent des triangles, c'est que la vitesse d'attaque des crans est très rapide devant celle des marches elle-même supérieure à la vitesse d'attaque d'un site quelconque d'un plan. Pour le p+, ce dernier processus semble être prépondérant. Nous avons attribué cette différence à un mécanisme supplémentaire d'érosion d'origine électrochimique produisant une attaque aléatoire et inhibé dans le cas des échantillons qui ne sont pas fortement dopés p.^{a,24,25} Nous avons en effet vérifié, par une mesure différentielle, que la vitesse (totale) d'attaque du p+ était supérieure à celle du n.^b Enfin, des simulations de Monte-Carlo ont permis d'affiner notre compréhension des mécanismes.²⁶

Cette étude nous a permis d'obtenir une famille de surfaces de très grande qualité tant au niveau de la planéité de la surface que de sa stabilité à l'air. De telles surfaces sont précieuses pour l'expérimentateur. Ces surfaces hydrogénés, avec la 7x7 et la rac.3 x rac.3 induite par le bore, complètent la famille des faces de Si(111) "à chimie contrôlée".

6b-Dépôt de Silicium sur H-Si(111)

Pour ce qui nous concerne, les surfaces de silicium hydrogéné constituent les substrats idéalement plats (comme présupposé dans tous les modèles) sur lesquels nous allons effectuer des dépôts. L'objet de ce travail est de confronter un modèle aussi simple que possible aux résultats d'une expérience dont les conditions respectent les hypothèses du modèle. Nous avons choisi de faire une évaporation thermique de silicium sur le H-Si(111) très plat et de comparer nos résultats aux modèles les plus simples exposés plus haut.

Nous commencerons par une description de nos résultats en termes de loi d'échelle dynamique qui s'avère fructueuse et permet d'extraire les exposants critiques décrivant l'évolution spatio-temporelle du profil. Des DSP(k,t), mesurées pour chaque temps de dépôt, nous pouvons en effet tirer $\sigma(t)$ et $\xi(t)$.^c



^a Parce qu'il faut un transfert tunnel de trous entre la bande de valence et la surface.

^b Echantillon fourni par D.Stievenard, IEMN, Lille.

^c ξ est déterminé par la (première) coupure entre le plateau basse fréquence et le régime haute fréquence.

Nous obtenons alors :

$$\sigma(t) \# t^{0,2 \pm 0,02} \quad \text{et} \quad \xi(t) \# t^{0,6 \pm 0,01}$$

Ce qui nous permet de mesurer directement:

$$\beta = 0,2 \quad \text{et} \quad 1/z = 0,6$$

Il suit :

$$(H, \beta, z) \approx (1/3, 0.2, 5/3)$$

On peut d'abord remarquer que ces exposants vérifient la relation universelle de KPZ :

$$H + z = 1/3 + 5/3 = 2$$

De plus, un à un, ils sont raisonnablement proches des valeurs déterminées numériquement dans ce cadre :

$$(0.4, 0.25, 1.6).^{12}$$

L'évolution de ces échantillons est donc, comme dans beaucoup de cas, correctement décrite par le formalisme dérivé de l'équation de KPZ; toutefois, il est possible d'aller plus loin car le prix à payer pour l'universalité de la classe de KPZ est que son formalisme "oublie" des éléments importants de la statistique de la surface. A titre d'exemple, la pente haute fréquence de le DSP(k) n'influencera que peu σ ou ξ . Elle ne jouera donc pas beaucoup sur la détermination des exposants critiques. Cette pente à haute fréquence contient pourtant des informations importantes.

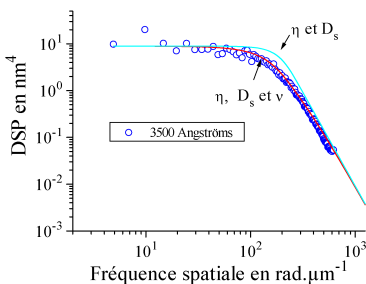
En effet, si nous décrivons maintenant nos résultats en nous appuyant sur les solutions analytiques connues de la croissance, quel que soit le temps de dépôt (donc l'épaisseur de la couche entre 75 et 1000 nm), les DSP(k) sont ajustables par une équation analytique de type Wolff-Villain.¹¹

$$DSP_{WV}(k,t) = \eta^2 (1 - e^{-2P(k)t}) / (2 \cdot P(k))$$

dans laquelle $P(k) = Dk^4 + \nu k^2$ est le polynôme en k issu de la transformée de Fourier spatiale de l'équation de Langevin correspondante :

$$\partial h(k,t) / \partial t = \eta(k,t) - P(k) \cdot h(k,t)$$

La figure illustre l'accord entre mesures et modèle pour un dépôt de 350nm d'épaisseur.



*Comparaison modèle linéaire (traits pleins)/expériences (cercles).
Spectre de rugosité d'une couche de silicium amorphe déposée sur H-Si(111) très plat de type n. Thèse de M.Ramonda.^{22,28}*

A haute fréquence, $P(k)$ est dominé par le terme en Dk^4 qui, rappelons-le, exprime la présence d'un mécanisme de diffusion de surface (non pris en compte dans KPZ) et qui se traduit par un comportement de la DSP(k) en $1/k^4$.

Les valeurs de D et de ν trouvées pour les différents temps de dépôts sont proches (à un facteur deux près). La mesure de D^a permet de remonter quantitativement à celle du coefficient de diffusion de surface à 300°K du silicium $D_s^{b,27,28}$. On obtient :

$$D_s = 1.10^{-10 \pm 0.3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Notons que la détermination du coefficient de diffusion est assez directe et indépendante du modèle. On n'utilise en effet que le comportement en $1/k^4$ de la DSP(k) à haute fréquence indépendamment des autres termes. Il est intéressant de rapprocher notre résultat obtenu à l'échelle *mésoscopique* de celui, très proche ($D_s = 8.10^{-11 \pm 0.9} \text{ cm}^2/\text{s}$), tiré des mesures récentes à l'échelle *atomique* de B.Stipe, M.Rezaei et W.Ho.²⁹

Si le terme en $1/k^4$ était attendu, il ne suffit pas à ajuster les résultats expérimentaux. Dans le cadre du modèle linéaire, on est contraint de prendre en compte (cf.figure) un terme en $1/k^2$ (également présent dans l'équation de KPZ). Ce terme avait été initialement introduit par Edwards et Wilkinson³⁰ pour rendre compte de la gravité qui tendait à faire tomber les granulats des protusions vers les dépressions. Dans le cadre d'une croissance atomique, il a été montré¹¹ que ce terme représentait la contribution à la morphologie d'un mécanisme de réévaporation en surface, préférentiellement à partir des aspérités.

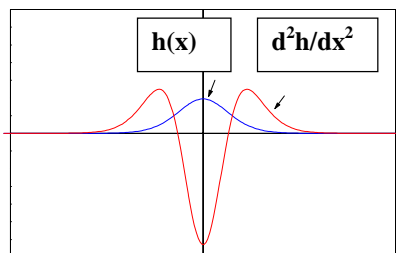


Illustration de l'influence du terme en $\nabla^2 h(x)$ sur l'évolution du profil $h(x)$. La matière est "chassée" des protusions

^a De l'équation de Wolff-Villain.

^b En $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

On aurait toutefois tort de prétendre apporter ainsi la preuve de la présence d'un mécanisme d'évaporation/redéposition. C'est, en sus de la diffusion de surface,^a l'un des mécanismes possibles au même titre que de la diffusion limitée^b par exemple.

En conclusion, ce dernier travail a montré que les deux descriptions (linéaire et non linéaire) se complètent pour décrire nos résultats de manière très satisfaisante. Nous pouvons extraire de ce dernier travail une mesure quantitative du coefficient d'autodiffusion du Si et démontrer que nos surfaces appartiennent à la classe universelle dérivée de l'équation de KPZ.²⁸

Compte tenu de notre connaissance de la DSP et notamment de son comportement à haute fréquence, il serait intéressant de calculer numériquement les exposants critiques en s'appuyant sur une équation KPZ modifiée de la forme:

$$\partial h/\partial t = \eta + D_s \nabla^4 h + \lambda \nabla h^2$$

Egalement, dans le cadre d'une simulation numérique de type KPZ, il serait très intéressant de calculer la totalité de la DSP(k,t)^c afin de pouvoir la comparer aux solutions analytiques connues.^{1,11}

7-Conclusion

Nous avons démontré que les topographes en champ proche peuvent être efficacement utilisés, à haute résolution, pour quantifier la rugosité et analyser finement les mécanismes physiques l'engendrant. Le champ d'application est très large puisque, comme nous l'avons vu, il couvre aussi bien des préoccupations fondamentales (compréhension de la croissance, confrontation aux modèles,..) que technologiques (caractérisation systématique pour diminuer les rugosités résiduelles par exemple). Nous considérons comme très positif le fait qu'au travers de nos collaborations, nos partenaires^d aient pu être convaincus par cette approche, voire se soient équipés de microscopes en champ proche.

Pour le futur, les possibilités ne manquent pas.

La généralisation des STM et AFM à température variable ouvre de nouvelles perspectives. A titre d'exemple, simplement en mesurant, à différentes températures, l'évolution de la DSP(k,t) lors du retour vers l'équilibre d'une surface initialement rugueuse, on peut extraire beaucoup d'informations.

D'un autre côté, la dynamique latérale^e accessible par les microscopes en champ proche combinée la puissance de calcul aujourd'hui disponible parachèveront de faire le lien entre modèles atomistiques et mésoscopiques.

^a quant à elle, prouvée et mesurée.

^b Les atomes de silicium arrivent chauds et se thermalisent sur le substrat à température ambiante.

^c et pas uniquement les exposants critiques

^d ici cités ou non.

^e de l'atome à plusieurs microns

ANNEXES

A1. Quelques définitions et liens entre les grandeurs statistiques :

- Notons $z(x,y)$ le profil de la surface

Définissons la (normalisation de la) Transformée de Fourier (TF_{2D}) par :

$$z(k_x, k_y) = (2\pi)^{-1} \iint dx dy z(x,y) \exp(-ik_x \cdot x - ik_y \cdot y)$$

n.b : pour une image en champ proche, les valeurs de x et y (corrolairement de k_x et k_y) sont discrètes. L'adaptation est immédiate.

La densité spectrale de puissance est alors:

$$\text{DSP}(k_x, k_y) = (2\pi/L)^2 \cdot z(k_x, k_y) \cdot z^{cc}(k_x, k_y) \text{ (dans lequel } L \text{ est la taille du support)}$$

La moyenne (angulaire) dans toutes les directions de l'espace donne immédiatement DSP(k).

- Mathématiquement, la longueur de corrélation verticale (σ ou rms) est aussi bien calculable dans l'espace direct que dans l'espace de Fourier. En effet :^a

$$\sigma^2(L) = \langle z^2(x,y) \rangle_{L \times L} - \langle z(x,y) \rangle^2 = 2\pi \int_{2\pi/L} \text{DSP}(k) \cdot k \cdot dk$$

Faisons remarquer que :

- Pratiquement, à cause des bruits, il vaut mieux extraire σ de la DSP.
- Pour une image telle que $L \sim 10 \cdot \xi$, $\sigma(L)$ sera très proche de sa limite lorsque L tend vers l'infini. Ceci peut, *a posteriori*, justifier certaines comparaisons directes entre σ mesuré sur une seule image en champ proche et σ_{RX} par exemple.
- La fonction de corrélation des hauteurs est :

$$C(u,v) = 1/\text{Aire} \iint dx dy z(x,y) z(x+u, y+v)$$

Il en découle son lien avec la densité spectrale de puissance :

$$\text{DSP}(k_x, k_y) \# \text{TF}_{2D}(C(u,v))$$

Et donc si l'on suppose $C(u,v)$ isotrope, l'intégration angulaire conduit à :

$$\text{DSP}(k) \# \int dr C(r) J_0(k \cdot r) dr$$

- Remarque sur la dimensionnalité de la DSP :

Avec cette définition de la TF, $z(k_x, k_y)$ a les dimensions d'une longueur au cube. La DSP a donc les dimensions d'une longueur à la puissance 4. Les échelles verticales de nos spectres seront donc en nm^4 . En fait, on devrait plutôt écrire nm^2/nm^2 voire $\text{nm}^2/\mu\text{m}^2$. On ferait ainsi mieux apparaître la dépendance de l'échelle verticale (z en nm) et du balayage de la surface (x,y en μm^2).

On peut faire le lien avec une quantité qu'on a plus l'habitude de rencontrer (en électronique). Un oscilloscope mesure des volts en fonction du temps : $V(t)$ en Volt(seconde). La densité spectrale de puissance (du bruit) sera donc exprimée en V^2/Hz qui est l'analogie de notre densité spectrale de puissance (de rugosité) qui s'exprime en $\text{nm}^2/\mu\text{m}^2$ puisqu'on mesure $z(x,y)$ en $\text{nm}(\mu\text{m}, \mu\text{m})$.^b

^a Nous mélangeons sciemment les notations et négligeons les contributions de la DSP au delà de $k_{\max} = \pi/\delta$ (δ étant l'écart entre points)

^b On rencontre plutôt en électronique la racine carrée de la DSP du bruit exprimée donc en $V/\sqrt{\text{Hz}}$.

Annexe 2. Simulations numériques

La simulation numérique, même avec des moyens de bureau est un outil qui permet de tester l'effet d'un mécanisme sur la rugosité.³¹ Comme nous l'avons mentionné, on peut effectuer des simulations de croissance sur réseau cristallin. Ces calculs feront nécessairement appel à des générations de nombre aléatoires. Compte tenu de la quantité de données à traiter,^a la qualité du générateur est primordiale. Nous voudrions juste mentionner au lecteur intéressé par de telles simulations que certains générateurs sont particulièrement calamiteux. Il faut donc les tester avant utilisation. Nous l'avons fait dans le cas d'un dépôt stochastique pour lequel on sait que $\sigma(t) \propto t^{0.5}$.

Pour information, nos simulations ont été programmées en langage C et les programmes exécutés sur 4 machines^b en parallèle. Cette solution nous a donné plus de souplesse que de travailler sur un seul ordinateur.

^a nous avons déposé jusqu'à 2^{28} atomes avec pour chacun plusieurs tirages au hasard pour déterminer son devenir

^b Ordinateurs Acorn à processeur RISC.

A3. Calculs et précautions pour obtenir une DSP

Tout un chacun peut, dès lors qu'il dispose d'un STM ou d'un AFM, calculer des DSP(k) à partir de ces images, et ce, d'autant plus aisément que la plupart des logiciels commerciaux intègrent maintenant cette routine^a.

Nous décrivons d'abord les différentes étapes de notre protocole :

- Étape 1 : On enregistre une image carrée de taille L (dimension x égale à la dimension y) sur un maillage (NxN) correspondant à une puissance de deux en prenant garde à ce que la dérive soit négligeable.
- Étape 2 : Un plan des moindres carrés est soustrait à l'image brute. Aucun autre traitement n'est souhaitable à ce stade. En particulier aucun algorithme mélangeant les pixels voisins (moyennage, interpolation,..).
- Étape 3 : La puissance de la transformée de Fourier de l'image est calculée. Notons la $P(k_x, k_y)$. Rappelons que les valeurs de k_x sont discrètes et que le fichier 2D calculé est carré.
- Étape 4 : Chaque point dont les coordonnées appartiennent au cercle inscrit (rayon $\pi N/L$) dans ce carré sera pris en considération. Les points de même $k_{//}$ sont moyennés et l'on obtient un spectre $P(k_{//})$ qui, par simple normalisation, conduit à la Densité Spectrale de Puissance.

Pour ne pas surinterpréter les données, il importe toutefois, d'avoir à l'esprit les limites de la technique. Nous donnons donc ci-après un certain nombre d'éléments qui devraient permettre à l'expérimentateur d'éviter les pièges les plus grossiers.

- Le premier paramètre susceptible de déformer l'image est la pointe. Un œil exercé saura écarter les cas trop clairement douteux mais la taille finie de la pointe et la rugosité résiduelle de la surface impliquent une certaine dilatation^b des images. D'expérience, pour des surfaces plates, on a rarement de soucis pour des périodes supérieures à 20 nm.
- A supposer maintenant la pointe infiniment fine, dans quelle mesure la nappe en dimension 2+1 est-elle la réplique de la topographie. Aux échelles qui nous intéressent (typiquement le micron), la principale limitation vient de la non-linéarité dynamique des céramiques piézoélectriques. Si besoin est, ceci est perfectible par des techniques d'asservissement mais le plus souvent on se contente de tabuler ces effets et d'en tenir compte dans le balayage (on applique alors une rampe de tension non-linéaire en temps pour avoir un déplacement latéral de la pointe qui soit linéaire en temps). Ainsi, un réseau 2D apparaît périodique. A notre connaissance, le même algorithme n'est pas appliqué sur l'axe Z. Pourtant, l'inévitable angle entre le plan de la surface et le plan de balayage impose à la céramique Z un mouvement en dents de scie

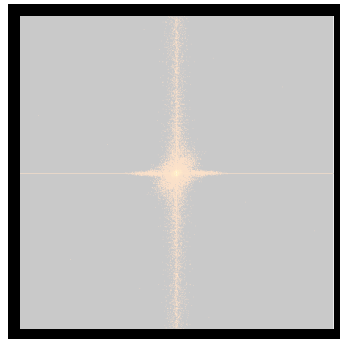
^a A notre connaissance, c'est Digital Instrument qui a le premier intégré cette routine suite à un exposé d'Olivier VATEL à un forum des utilisateurs à Santa Barbara. Toutefois, très vraisemblablement aucune précaution n'est prise pour augmenter le rapport signal/bruit (cf. plus bas)

^b Dilatation est pris ici dans son acception mathématique liée au "traitement d'image". Ce terme est préféré à celui de convolution mal adapté à la description des non-linéarités en jeu.

(en général d'amplitude supérieure au signal). Entre l'aller de la pointe et son retour, on observe ainsi une hystérésis due à la non-linéarité de la céramique. Une courbure (positive ou négative selon le sens de balayage) se superpose alors à l'image. Si on ne peut l'éviter (meilleur choix) en faisant en sorte qu'il n'y ait pas de pente selon la direction de balayage, on peut toujours la soustraire analytiquement a posteriori (avec le même type de correction que celle utilisée dans le plan de balayage). Notons également que rien n'empêche que cette non-linéarité soit directement prise en compte dans la boucle de régulation^a.

- Certaines déformations d'image sont dues à des pointes non rigides. C'est en particulier le cas si la friction entre la pointe et la surface est importante. Les effets les plus indésirables se produisent lorsque la pointe change de direction de balayage, le temps qu'il lui faut pour retrouver une sorte d'équilibre dynamique. Pour contourner la difficulté, la manière la plus simple est de balayer une surface plus grande que celle qui nous intéresse mais c'est rarement suffisant. Un moyen plus efficace repose sur la constatation que ce signal de friction est le même quelle que soit la ligne de balayage (conventionnellement nous appellerons x l'axe de balayage rapide et y l'axe lent). Dans le fichier $P(k_x, k_y)$ ce phénomène n'apparaîtra donc que sur l'axe $k_y=0$. Si l'on écarte cet axe (moins de 1% des points de l'espace des k) dans le moyennage de l'étape 4, cette friction ne contribue pas à la DSP.
- Dans l'espace de Fourier toujours, il s'avère que le bruit en $1/f$ est, lui aussi, bien localisé^{32,33}. Il est concentré dans les quelques axes autour de l'axe $k_x=0$. Similairement à ce que nous venons de voir, écarter ces quelques points du moyennage diminue considérablement la contribution du bruit dans la DSP et donc dans les quantités qui en découlent. Pour les fichiers peu bruités (friction et $1/f$) toutefois, on obtient de bons résultats en soustrayant simplement à chaque ligne de balayage sa moyenne^b et en conservant tous les points de l'espace de Fourier.

Ci-contre: Vue de dessus de la puissance de la transformée de Fourier d'un fichier acquis en AFM (mode contact) en montrant la localisation dans l'espace de réciproque du bruit en $1/f$ (axe vertical) et de la friction (axe horizontal).



^a Ceci est aisé en recourrant à des boucles digitales.

^b Ceci enlève la majeure partie des « sauts de ligne » qui proviennent des instabilités des céramiques piézo-électriques.

Références :

- ¹ G.Palasantzas, Phys. Rev. B, 48, 14472, (1993).
- ² A.A.Maradudin et D.L.Mills, Phys. Rev. B, 11, 1392, (1975)
- ³ S.K.Sinha, E.B.Sirota, S.Garoff and H.B.Stanley, Phys. Rev. B, 38,2297, (1988)
- ⁴ B.Mandelbrot, The fractal geometry of nature, Freeman, NY, 1982.
- ⁵ J.Krim et G.Palasantzas, Int. Journal of Modern Physics B, 9, (1995).
- ⁶ F.Family et T.Vicsek, J. Phys A18, L75, (1985).
Dynamics of fractal surfaces, eds. Family & Vicsek, World Scientific, Singapour, 1991
- ⁷ On se reportera par exemple à la monographie de P.Meakin parue dans Physics Reports en 1993
- ⁸ P.Brault, Ph.Dumas et F.Salvan, J.Phys Cond. Matter, 10, (1998) L27-L32 et références citées.
- ⁹ M.Kadar, G.Parisi et Z.Zhang, PRL 56, 889, (1986).
- ¹⁰ G.Bales, R.Bruinssma, E.Eklund, R.Karunasiri, J.Rudnick and A.Zangwill, Science 249, 264, (1990).
- ¹¹ J.Villain J.Physique I, 1, 19 (1992).
D.Wolff et J.Villain, Europhys. Lett., 13, 389, (1990).
- ¹² Voir A.Barabasi et H.Stanley, Fractal concepts in surface growth. (1995).
- ¹³ J.Yao et H.Guo, Phys. Rev E, 47, 1007, (1993).
- ¹⁴ voir par exemple : J.Griffith et D.Grigg, J.Appl. Phys., 74, (9), (1993).
- ¹⁵ Ph.Dumas, B.Bouffakhrédine, C.Amra, O.Vatel, E.André, R.Galindo and F.Salvan, Europhys. Lett., 22, (9), pp717-722, (1993).
- ¹⁶ O.Vatel, Ph.Dumas, F.Chollet, F.Salvan, E.André, Jpn. J. Appl. Phys. 32, (12), Pt1 (1993).
- ¹⁷ O.Vatel, E.André, F.Chollet, Ph.Dumas, F.Salvan, J. Vac. Sci. Technol. B, 12, (3), 1994.
- ¹⁸ R.Petri, P.Brault, O.Vatel, D.Henry, E.André, Ph.Dumas et F.Salvan, J. Appl. Phys. 75, (11), 1994
- ¹⁹ Olivier VATEL, Etude de rugosité de surface par microscopies à sondes locales. Thèse soutenue en décembre 93 à l'université d'Aix-Marseille 2.
- ²⁰ Carole Deumié, Ellipsométrie sur champ diffus et analyse multi-échelle de la microstructure des multicouches optiques. Thèse soutenue en novembre 97 à l'université d'Aix-Marseille.
- ²¹ C.Deumié, R.Richier, Ph.Dumas and C.Amra, Applied Optics, vol 35, N°28, pp 5583-5594 (1996).
- ²² Michel Ramonda, Evolution dynamique de rugosité de surface lors de processus d'érosion et de croissance. Thèse soutenue en mars 98 à l'Université de la Méditerranée.
- ²³ M.Ramonda, D.Albertini, H.Dallaporta, Ph.Dumas, W.Marine, L.Masson, R.Pierrisnard, F.Thibaudau, D.Tonneau and F.Salvan, Microelectronic Engineering 30, (1996), pp.443.
- ²⁴ J.R.Roche, M.Ramonda, F.Thibaudau, Ph.Dumas, Ph.Mathiez, F.Salvan et P.Allongue, Microsc. Microanal. Microstruct. 5, (1994) 291-299.
- ²⁵ Pour une vision plus récente des mécanismes d'érosion du silicium hydrogéné, on pourra se reporter à :
M.Munford, R.Cortes et P.Allongue, soumis à Sensors & Materials, nov. 2000.
- ²⁶ C.A.Guerin, M.Ramonda et Ph.Dumas, non publié.
- ²⁷ R.Karunasiri, R.Bruinssma et J.Rudnick, PRL, 62, (7), pp788-791, (1989).
- ²⁸ M.Ramonda, Ph.Dumas et F.Salvan, en préparation.
- ²⁹ B.Stipe, M.Rezaei et W.Ho, PRL, 79, 4397, (1997).
- ³⁰ S.Edwards et D.Wilkinson, Proc. R. Soc. Lond. A, 381, 17-31, (1982)
- ³¹ Charles-Antoine Guerin, Analyse mathématique et informatique de la rugosité. Stage au GPEC
- ³² E.Stoll, Optics in engineering measurement, ed. Fagan, Proc. SPIE, 599, (1985), 442.
S.Park et C.Quate, Appl. Phys. Lett., 48, 112, (1986).

PARTIE III

INTERACTIONS ELECTROMAGNETIQUES EN STM :

1- Introduction

2- La période d'apprentissage

3- Métaux

3a- Emission de lumière de nanoagrégats métalliques

3b- Conclusions et perspectives sur les échantillons métalliques :

4- Semiconducteurs

4a-Faces de clivage et de croissance de l'AsGa

4b-Influence de la lumière sur le courant tunnel

4c-Emission de lumière d'un puits quantique unique

5- Conclusions et perspectives

Annexe & références

Interactions électromagnétiques en STM :

1-Introduction

A l'instar des plans de clivage révélant la structure d'un cristal, de la dureté du dural à la catalyse en passant par la couleur du rubis, nombreuses sont les manifestations macroscopiques de phénomènes dont l'origine se situe à l'échelle nanométrique.

Le dynamisme des développements instrumentaux consécutif à l'avènement du STM démontre combien le besoin d'aller observer à toute petite échelle était fort. Bien sûr les microscopies en champ proche n'ont pas le monopole de l'observation de nanoobjets mais, comparées à d'autres techniques, elles présentent l'avantage de ne pas nécessiter de moyenne d'ensemble. Elles visualisent en effet, individuellement, les nanostructures dans l'espace réel.

A l'ordre zéro, le STM "voit" le relief d'un échantillon (semi-)conducteur. A l'ordre un, une nappe d'isodensité d'état (à $E_F + eV$).¹ D'où la spectroscopie tunnel à balayage (STS), en faisant varier la tension appliquée V .

D'une part, notamment dans le cas des semiconducteurs, cette description néglige le fait que le potentiel appliqué ne chute pas entièrement dans la barrière mais également dans l'échantillon.²

D'autre part, il ne suffit pas qu'il y ait localement en surface des états électroniques disponibles, encore faut-il qu'ils soient suffisamment couplés aux états du volume pour qu'un courant puisse s'établir.³ STM et STS ne sauraient donc nous renseigner totalement sur la densité d'états locale (LDOS). Comment donc enrichir notre connaissance de cette structure électronique locale, indispensable à la compréhension de nombreuses manifestations macroscopiques ?

Une des voies est d'utiliser la partie inélastique du courant tunnel comme on savait déjà le faire dans les jonctions tunnel rigides (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy).⁴ D.Eigler y a cru et a essayé très tôt en construisant un STM UHV à 4°K, mais ce n'est que récemment que le groupe de W.Ho lui a donné raison en mesurant le spectre vibrationnel d'une seule molécule adsorbée sur une surface métallique.⁵

Une autre voie importante était d'avoir recours à l'optique. En effet, si l'on pouvait extrapoler à l'échelle nanométrique les renseignements sur la structure électronique que sait apporter l'optique à l'échelle macroscopique, cela compléterait utilement STM et STS. Ainsi, nous aurions pu choisir de nous orienter vers le champ proche optique (SNOM^a). Aujourd'hui, l'émergence des microscopes en champ proche optique sans ouverture utilisant des pointes d'AFM⁶ ou de STM⁷ rend très intéressante l'application de ces techniques, mais il y a dix ans le SNOM avait trois défauts à nos yeux. Sa résolution latérale dépassait certes celle des microscopes confocaux mais restait loin du nm auquel le STM nous avait habitués. L'influence des

^a Pour Scanning Near-field Optical Microscope. Sans entrer dans une polémique d'antériorité de dénominations et de prise de brevet.

pointes/fibres sur la qualité des résultats était importante. De surcroît, son implantation en vide n'était alors pas sérieusement envisageable ce qui n'en faisait pas vraiment l'outil de caractérisation croisée (STM, STS et SNOM) que nous recherchions pour nos études.

En fait, nous allons suivre une troisième voie permettant de combiner résolution spatiale du STM et pouvoir analytique de l'optique. Celle de l'émission de lumière assistée par STM. L'expérience pionnière tenait plutôt de la photoémission inverse locale.⁸ Nous verrons l'évolution de cette technique et les renseignements qu'elle apporte déjà sur la structure électronique.

Lorsqu'une pointe de STM injecte des porteurs dans un échantillon, ceux-ci sont quelques volts au-dessus du niveau de Fermi (de l'échantillon). En interagissant, ils vont perdre leur excédent d'énergie. Cette opération peut induire l'émission de la lumière qui contient des informations sur la physique du processus impliqué et donc sur la structure électronique de l'échantillon lui-même.

On peut dresser la cartographie de l'intensité de cette lumière pour toutes les positions de la pointe enregistrant le relief. L'expérience montre que cette cartographie d'émission de lumière induite par STM présente des contrastes latéraux parfois même à l'échelle du nanomètre. Une sonde des propriétés optiques locales existe donc. Plutôt que d'enregistrer l'intensité intégrée en tout point, on peut également réaliser l'analyse spectrale en un point de la surface. Récemment, on a pu combiner les deux modes et on peut aujourd'hui enregistrer en tout point de l'image topographique le spectre d'émission lumineuse.

En fait, l'expérience montre que les mécanismes impliqués dans l'émission de lumière en STM dépendent de la nature du matériau étudié.

Pour ce qui est des métaux, les gaz d'électrons de la pointe et celui de la surface sont couplés au travers des deux interfaces délimitant la cavité formée par la jonction tunnel.⁹ Très généralement, la résolution de l'équation de Maxwell :

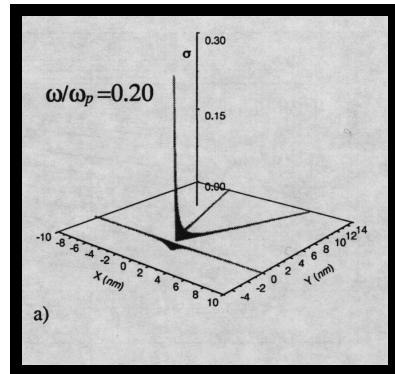
$$c^2 \cdot \nabla_x (\nabla_x E(r, \omega)) - \epsilon(r, \omega) \cdot \omega^2 \cdot E(r, \omega) = 0$$

permet de déterminer les modes de plasmons confinés au voisinage des interfaces. La présence d'interfaces entre différents matériaux est contenue dans les variations spatiales de $\epsilon(r, \omega)$. Pour une seule interface entre le vide et un diélectrique caractérisé par $\epsilon(\omega)$, la fréquence ω_{sp} du plasmon d'interface (de surface en l'occurrence) serait donnée par $\epsilon(\omega_{sp}) = -1$. Ce plasmon, comme ceux apparaissant comme solutions dans des systèmes à plusieurs interfaces parallèles, ne peut se désexciter radiativement.^a Cette interdiction est levée si l'une des interfaces est rugueuse ou couverte de particules métalliques comme cela a été montré dans des jonctions tunnel solides.^{10,11}

^a Pour la même énergie, le moment du plasmon $\hbar \cdot k_{//} / (2\pi)$ est très supérieur à celui d'un photon $\hbar \cdot \omega / (2\pi c)$.

Pareillement, dans la géométrie d'un STM, la présence d'une seule aspérité (la pointe tunnel) en face d'une surface même plane va induire un plasmon localisé (rebaptisé TIP¹² pour Tip Induced Plasmon) qui va pouvoir se désexciter radiativement.

Fig. Localisation de la densité de charge surfacique (du mode le plus bas) associée à la présence d'une pointe hyperbolique fine ($\pm 20^\circ$) positionnée 0.5nm au dessus de la surface. On voit que le TIP ne s'étend que sur ~ 2 nm. Dans ce cas, l'énergie du premier mode de la cavité correspond au cinquième du mode de plasmon des électrodes ($\omega/\omega_p=0.2$).¹³



Ce plasmon est excité, entre les deux électrodes, par la composante inélastique du courant tunnel ($\sim 10^{-4}$ de I_{total}).¹⁴ Mentionnons cependant que pour qu'un électron tunnel puisse transférer toute ou partie de son énergie à un mode de plasmon de pulsation ω_p , il faut que la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon soit suffisante ($h\omega_p/2\pi e$). C'est ce qui est illustré par la figure qui montre l'évolution du spectre d'émission avec la tension (cf. légende).

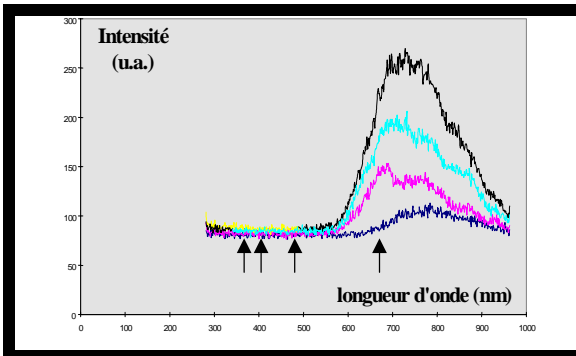


fig. Evolution du pic d'émission lorsque la tension appliquée augmente (échantillon : Au; pointe : W). On remarque en particulier que le maximum d'émission ainsi que la fréquence de coupure à haute énergie se décalent d'abord vers le bleu puis stagnent lorsque la tension appliquée (repérée par les flèches verticales) est suffisante. De droite à gauche, $V=1.85, 2.65, 3.1$ et 3.6 Volts) est suffisante. Ainsi, les tensions utilisées pour acquérir les trois spectres les plus intenses sont suffisantes pour exciter tous les modes de la cavité.

Pour ce qui est des semiconducteurs à gap direct, l'émission de lumière prépondérante est clairement identifiée comme une émission de photons d'énergie égale à la bande interdite.¹⁵ Nous reviendrons plus bas sur ces mécanismes en jeu lorsque nous présenterons nos résultats sur l'AsGa.

Nous allons voir que cette différence entre les processus va conditionner les renseignements physiques que la technique peut apporter.

2-La période d'apprentissage

Nous décrivons très sommairement^a le dispositif expérimental utilisé, puis montrons le cheminement de notre travail qui nous a conduit à nos résultats les plus récents.

Le dispositif est bâti autour d'un STM sous ultra-vide. La lumière collectée est transmise à travers un hublot. Elle est comptée par un tube photomultiplicateur ou analysée par un dispositif dispersif.

Après des résultats sur des films d'argent massifs et sur divers semiconducteurs,¹⁶ nous avons travaillé en collaboration avec le CNET de Meylan (A.Hallimaoui) sur le silicium poreux luminescent. I.Makarenko (du Ioffe Inst., St Petersburg) et J.K.Gimzewski (d'IBM Zürich) ont également contribué à ces études. Ces travaux ont permis de mieux connaître la structure de la surface de ces couches¹⁷ et de confirmer que l'émission lumineuse est étroitement corrélée à des structures de silicium de quelques nanomètres de diamètre¹⁸ invoquées dans les modèles dits de confinement quantique. De plus, les spectres optiques mesurés par notre technique présentent les mêmes caractéristiques que ceux que nous avons obtenus en photoluminescence¹⁹. Nous avons également démontré la possibilité de graver localement du silicium poreux en STM en utilisant la différence entre les propriétés électroniques de la couche poreuse et du substrat²⁰. Plus de précisions, rapportées dans la thèse de Minming Gu²¹, peuvent être trouvées dans les articles publiés.^{16,17,18,19,20,22} Ces résultats ont été confirmés plusieurs fois, notamment au cours d'un séjour que j'ai effectué chez J.K.Gimzewski au laboratoire d'IBM Zürich. Il est à signaler que les rendements d'émission (estimés à 10^{-1} photon/électron) sont considérablement supérieurs à ceux mesurés sur l'AsGa par exemple, matériau pourtant favorable. La spectroscopie tunnel électronique comme la spectroscopie Auger confirment que la structure électronique du silicium poreux luminescent est très différente de celle du Si massif,²³ sans pour autant qu'on puisse conclure par exemple à l'existence d'un "gap" direct.

^a Plus de détails sur les points clefs peuvent être trouvés dans l'annexe technique.

3-Métaux

3a-Emission de lumière de nanoagrégats métalliques

Avec Frank Salvan et les deux étudiants en thèse (Minming Gu²¹ et Christian Syrykh²⁴) qui ont contribué à ces travaux, nous nous sommes assez rapidement convaincus que la complexité du matériau ne nous permettrait pas de réaliser l'observation des propriétés d'objets isolés bien caractérisés. En effet, si les dimensions des structures rencontrées dans le Si poreux sont bien nanométriques, elles sont interconnectées et le courant doit en traverser plusieurs avant d'atteindre le substrat massif.

Notre choix s'est alors porté sur des nanoagrégats métalliques. Le spectre d'émission des surfaces métalliques dépend des paramètres géométriques de la cavité (cf. plus haut). Il est possible d'ajuster arbitrairement ces paramètres inconnus pour faire coïncider le spectre expérimental et le spectre calculé. On conçoit néanmoins que nous ne jugions pas raisonnable de comparer des résultats enregistrés avec des points différentes. Par contre, si l'on observe les différents agrégats *avec la même pointe*, la comparaison des spectres est tout à fait licite. Nous avons alors repris le cours de notre développement en nous appuyant sur un substrat faisant partie de la culture du laboratoire^{25,26,27,28,29} : le B-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

Les conditions de préparation permettent en effet de contrôler la densité de liaisons pendantes à la surface. On peut ainsi préparer une surface située "entre" le Si(111) hydrogéné (pas de liaisons pendantes) et le Si(111) 7x7 (13 liaisons pendantes par cellule unité). Lors d'un dépôt (ici de l'Ag), ce paramètre supplémentaire (température, flux) permet de contrôler la diffusion de surface, donc la nucléation, et nous a permis d'élaborer des nanoagrégats adaptés à l'étude souhaitée.^{a,24} Soulignons au passage que la monodispersité des agrégats fabriqués n'est pas une contrainte. Au contraire, disposer simultanément d'objets différents est recherché puisqu'on pourra, comme nous le verrons, les adresser successivement avec la même pointe. Notons encore que nos agrégats peuvent être considérés comme des films minces puisque leur extension latérale est supérieure à celle du plasmon induit par la pointe.^b

^a Nous voulions des nanocrystallites isolées mais pas trop diluées pour en observer plusieurs dans un champ typique STM. Le Si(111) 7x7 (trop réactif, longueur de diffusion trop courte) et le H-Si(111) 1x1 (trop passivé, longueur de diffusion trop grande) ont été écartés au profit du le B-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

^b Cf. Introduction

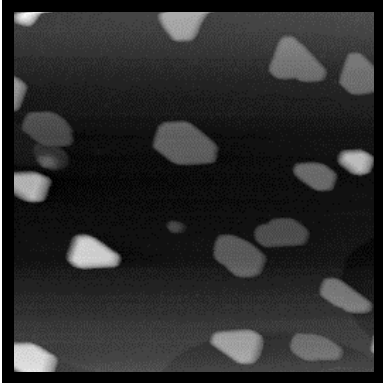


Image STM (200nm de côté) des agrégats d'argent déposés sur substrat chaud de B-Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Les agrégats plats font tous 3 ou 6 monocouches de haut. Leur extension latérale dépasse celle du plasmon localisé (estimée à 5nm).

Nous avons alors pu obtenir l'excitation individuelle de ces plasmons localisés induite par les fluctuations du courant tunnel. Le rayonnement émis par l'argent contraste avec le substrat de silicium "noir" soulignant le caractère "chimique"^a de cette sonde haute résolution. L'analyse soignée des données enregistrées a d'abord permis de déterminer sans ambiguïté que les dipôles excités étaient bien orientés perpendiculairement à la surface.³⁰ Ensuite, en analysant spectralement la lumière émise à la jonction pointe/surface nous avons mis en évidence la variation des propriétés optiques de nanoagrégats d'argent en fonction de leur épaisseur. Rappelons que ces modes de plasmon dépendent de la géométrie (forme et rayon de courbure de la pointe) et des propriétés diélectriques des matériaux. Dans un modèle restreint à une pointe sphérique et une surface plate de même métal de Drude, le maximum d'émission en STM apparaît pour :^{31,b}

$$\omega_{\text{stm}} = \omega_{\text{drude}} \cdot (d/8r)^{1/4}$$

En injectant dans cette expression des valeurs raisonnables de distance tunnel ($d=1\text{nm}$) et de rayon de pointe ($r=10\text{nm}$), on trouve que ω_{stm} est de l'ordre du tiers de ω_{drude} . Cette tendance (décalage vers le rouge) et cet ordre de grandeur se retrouvent dans toutes les expériences.¹²

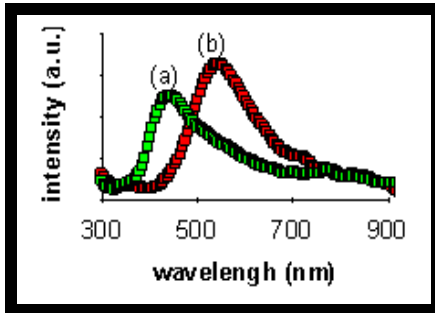
Dans le cas général (pointe et surface de natures différentes, géométrie plus réaliste, au-delà de l'approximation de Drude...), cette dépendance est complexe^c et la présence d'un paramètre inconnu (la forme de la pointe) obère toute possibilité de mesure absolue. Toutefois, les évolutions relatives des spectres (enregistrés avec la même pointe) sont significatives.

^a Nous y reviendrons.

^b Cette expression est malheureusement l'une des rares formules analytiques qui puisse être écrite.

^c Il faut recourir à l'ordinateur pour résoudre le problème.

Comme le montre la figure ci-dessous, les résultats de spectroscopie optique ont permis de mettre en évidence un très fort décalage vers le bleu pour des cristallites d'Ag de 3 monocouches d'épaisseur par rapport à celles épaisses de 6 monocouches ou plus.^a



Spectres de la lumière émise lorsque la pointe tunnel est localisée au dessus d'un agrégat (a) "fin" (i.e. 3MC, gris sur l'image STM, ou (b) "épais" (i.e. 6MC et plus)

Ce comportement est spécifique de l'Ag. La fréquence de plasmon ω est conditionnée par l'écrantage des électrons "libres" (5sp) par les électrons "liés" (4d). Or, du fait de leur différence de pénétration dans le vide, plus l'agrégat est mince, moins l'écrantage est efficace. Ce qui relâche la fréquence plasmon vers les hautes énergies. Ce phénomène n'est observable que pour les très petites épaisseurs. Comme l'ont confirmé à la fois nos mesures et les calculs effectués dans le groupe de G.Tréglia (CRMC2, Marseille), un film de 6 monocouches se comporte déjà comme un échantillon d'argent massif.

^a Rappelons que l'extension latérale des cristallites est supérieure à celle du TIP et qu'elle n'influence donc pas les résultats.

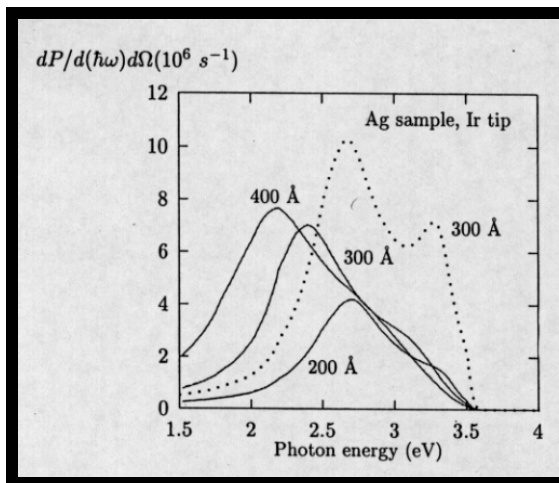
3b- Conclusions et perspectives sur les échantillons métalliques :

Nous avons donc montré^a que le spectre d'émission de lumière induite par STM était sensible à des modifications de la structure électronique locale.

Une meilleure maîtrise de la morphologie de la pointe, comme on pourrait l'atteindre en utilisant par exemple des pointes tunnel en nanotube de carbone,³² devrait permettre de modéliser, sans paramètre ajustable, les spectres expérimentaux et de remonter ainsi quantitativement aux éléments de la structure électronique des nanoagrégats.

Même sans avoir recours à de telles pointes, cette technique peut apporter des renseignements physico-chimiques de plusieurs manières :

Toujours grâce à des mesures comparatives, tant que l'on désire observer des agrégats de taille suffisante pour conserver les propriétés de l'échantillon massif, il est possible de développer une sonde chimique et de différencier par exemple un agrégat d'Ag (une boule blanche sur l'image STM) d'un agrégat d'or (une autre boule blanche sur l'image STM!). La lumière émise dépend de nombreux paramètres mais certaines propriétés du spectre d'émission comme l'énergie maximum des photons émis ne dépendent en effet que du matériau. Ceci est clairement illustré grâce à la figure ci-dessous. On peut en effet y remarquer que, quel que soit le rayon de courbure de la pointe, la limite énergétique supérieure des différents spectres est la même (3.5eV).³³



Spectres d'émission de lumière calculés pour différentes géométries et/ou différents modèles. On notera en particulier que l'énergie maximum des photons émis est la même dans tous les cas (3.5eV).

^a en utilisant la même pointe sur des échantillons métalliques

Andrew Downes, actuellement en stage postdoctoral au laboratoire dans le cadre du contrat européen EMIT,^a s'appuie sur cette constatation et explore jusqu'où cette idée de sonde chimique locale peut être menée. Pour cela, il doit mesurer en tout point d'une surface bimétallique le spectre de la lumière émise pour y repérer les signatures chimiques locales en relation avec la topographie.

Il est également possible de s'affranchir de la forme de la pointe en opérant en régime d'émission de champ. En effet, dans ce cas, la pointe peut être suffisamment éloignée de la surface pour que le couplage ne soit plus significatif. La pointe peut alors être considérée comme un (nano)canon à électrons à basse énergie (quelques dizaines de volts) dont le faisceau peut exciter des particules déposées sur la surface. Le spectre de la lumière émise est alors directement lié aux modes de plasmons de la particule ou de la surface.^{34,12} La résolution latérale est certes dégradée (~5nm) par rapport à un STM mais reste très suffisante pour de nombreuses applications.

Troisième voie, le spectre d'émission étant très large, celui-ci peut être modifié par la présence d'une molécule dans la jonction, et exhiber alors des caractéristiques inhérentes de cette molécule. La comparaison avec un spectre sur le métal nu est alors à même de nous renseigner directement. Il faudrait ranger dans cette même catégorie les autres techniques spectroscopiques en champ proche optique sans ouverture^b que l'on peut faire pour tirer profit de l'exaltation du champ électromagnétique sous la pointe.³⁵ Qu'ils soient élaborées autour d'un AFM en mode oscillant ou d'un STM vibrant, ces développements, conceptuellement et techniquement très proches, me paraissent très prometteurs.

^a Pour ElectroMagnetic Interactions in Tunnelling.

^b Une pointe métallique vibrante est balayée en face d'un échantillon. La force ou le courant mesuré permettent d'asservir la position verticale de la pointe et de construire l'image topographique. Parallèlement, la jonction pointe surface est illuminée et la contribution (modulée par la pointe) du champ proche optique est détectée. La résolution latérale de l'information optique est liée au degré de localisation du plasmon induit par la pointe (i.e. nanométrie).

4-Semiconducteurs

Après ces travaux, le potentiel, les limites et les développements possibles pour les échantillons métalliques étaient cernés. Après une pause de deux ans (~1995-1997) pendant laquelle nous nous sommes essentiellement consacrés à la nanorugosité (cf plus haut), nous nous sommes penchés sur le cas des semiconducteurs à gap direct. Des rares expériences passées (aussi bien chez nous que dans d'autres laboratoires), nous retenions principalement deux résultats. D'une part, que la résolution latérale de la cartographie d'émission de lumière pouvait atteindre le nanomètre. D'autre part que cette émission correspondait à l'énergie de la bande interdite. Nous constatons également que, sans doute pour augmenter le signal optique, certains groupes n'hésitaient pas à utiliser des courants (tunnel?) de l'ordre du microampère. De ces publications, les images de la surface étaient bien souvent absentes. Non pas que l'Image constitue un *imprimatur* indispensable pour publier dans le domaine des microscopies en champ proche mais elle renseigne sur l'immunité de l'échantillon aux conditions d'imagerie et donc sur l'intérêt de la technique.

Nous nous sommes attachés à opérer dans des conditions tunnel "standard" (i.e. typiquement autour du nA et quelques volts). Pour étudier ces couplages lumière / courant STM, nous avons choisi l'AsGa qui était, parmi les matériaux bien connus, le plus à même de nous donner des rendements (photons/électrons) favorables aux expériences projetées.^a

Dans ce qui suit, nous présentons deux séries d'expériences. Par les premières, nous illustrons l'effet de la lumière reçue par la jonction tunnel sur les mesures de spectroscopie tunnel.³⁶ Nous montrons comment ces résultats nous aident à mieux comprendre le transport électronique. Grâce à la deuxième série d'expériences, nous mettons clairement en évidence des effets de confinement quantique dans un puits d'AsGa confiné à la surface. Ce faisant, nous démontrons que la technique est sensible à des nanostructures semiconductrices déposées et ouvrons la voie à des caractérisations croisées avec le STM (taille et propriétés optiques par exemple).

4a-Faces de clivage et de croissance de l'AsGa

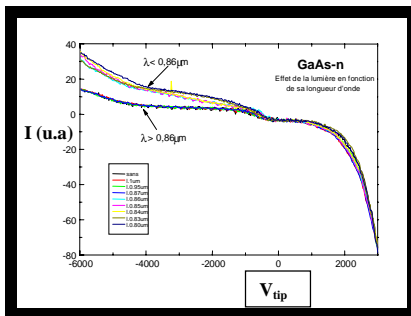
Dans ce domaine aussi, le travail nécessite d'abord la maîtrise des substrats. Nous l'illustrons brièvement par quelques résultats. Nos études ont porté sur les faces (110) et (001) de l'Arséniure de Gallium.

^a la complexité de sa géométrie écarte le Silicium poreux.

4b-Influence de la lumière sur le courant tunnel

Nous avons observé l'évolution du courant en fonction de la tension, de l'épaisseur de la barrière et de la longueur d'onde et l'intensité de la lumière reçue par la jonction ($I(V, z, \lambda, I_{lum.})$). Ces études ont été menées avec des échantillons clivés pour des dopages couvrant toute la gamme et pour des intensités ($I_{lum.}$) et longueurs d'onde (λ) variables. L'ensemble de ces résultats nous permet d'accéder à une bonne compréhension globale de la courbure de bande de l'échantillon et du transport des charges (première étape vers une réelle spectroscopie de transport).

Les caractéristiques $I(V, z=cte)$ ont été mesurées sur un échantillon faiblement dopé n pour des énergies de photons injectés croissantes.

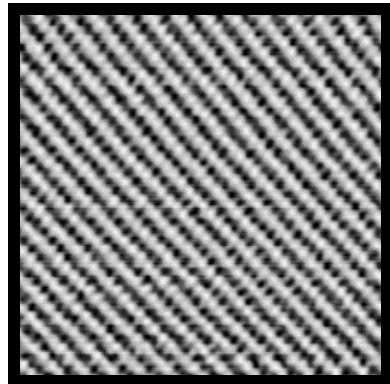
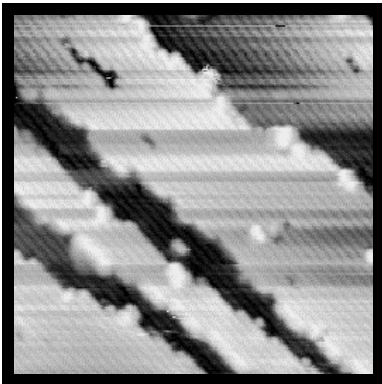


Caractéristiques courant vs. tension à distance fixe obtenues en spectroscopie tunnel à différentes longueurs d'onde d'irradiation.

Dans le noir, la jonction Métal-Isolant-Semiconducteur (Pointe-Vide-AsGa) est "bloquée" lorsque l'on essaye d'injecter des électrons dans le semiconducteur ($V_{tip} < 0$) parce qu'ils ne peuvent traverser par effet tunnel la large région de charge d'espace. Le courant qui est mesuré dans cette zone, vers -2 Volts, est celui des porteurs minoritaires (les trous). Ceux-ci sont collectés dans un (grand) volume défini par la région de charge d'espace et convergent vers la pointe. Lorsque l'on éclaire la jonction avec des photons d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite (i.e. $\lambda < 0.86$ micron), des paires électrons-trous sont créées, elles sont séparées par la courbure de bande. Les électrons s'enfoncent dans le volume et les trous migrent vers la surface.^a Ces trous peuvent alors traverser la barrière tunnel constituée par le vide et contribuer au courant. Cet effet est clairement visible sur la figure précédente. Nous avons par ailleurs démontré que cet effet est proportionnel à l'intensité de lumière reçue.

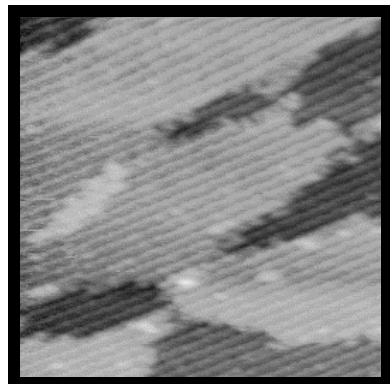
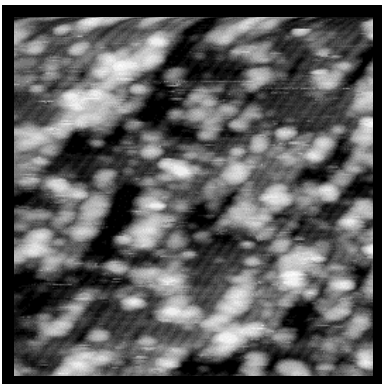
^a Plus précisément vers la pointe. La courbure de bande est à voir comme un entonnoir, en trois dimensions..

Les faces (110) ont été obtenues par clivage dans notre bâti ultra-vide. Nous avons répété les résultats standards de microscopie et spectroscopie tunnel pour cette surface.³⁷



GaAs(110) : surface clivée. A gauche, grande échelle montrant quelques défauts de clivage. A droite, résolution atomique.

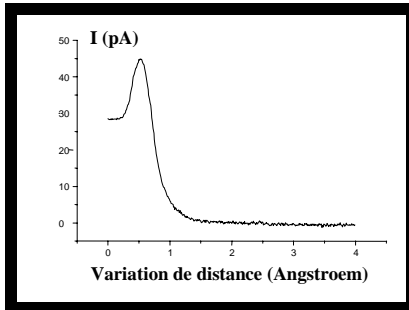
De même pour ce qui est de la face (001) dite "de croissance". Dans le cadre de ce travail, nous avons amorcé des collaborations et la majorité de nos échantillons a été ainsi fournie par J.Massies du CRHEA (Sophia-Antipolis) et par R.Houdré de l'EPFL (Lausanne). La face (001), encapsulée dans de l'arsenic pendant son transport à l'air, est nettoyée à haute température sous vide avant passage en STM.^{a,38}



A gauche, face (001) avant sublimation in-situ complète de la couche protectrice d'As. A droite, même surface après sublimation convenable. Marches et résolution atomique (2x4) de la surface de GaAs(001) obtenue.

^a Comme nous le verrons plus bas, la réussite de cette opération était indispensable pour le programme futur puisque c'est cette face qu'il fallait observer pour l'étude des puits quantiques

De même, comme nous le commentons ci-après, l'enregistrement des caractéristiques $I(z, V=\text{cte})$ est très instructif sur la manière dont la tension appliquée se répartit entre le vide et le semiconducteur. La courbe ci-dessous illustre spectaculairement l'importance de la courbure de bande induite par la pointe polarisée.



Courbe $I(z, V=Cte)$ sous illumination faible pour $V_{\text{sample}} = -3,5\text{Volts}$ et $I_{\text{reg.}} = 20\text{pA}$. Notons que le comportement observé déroge à la simple décroissance exponentielle du courant avec la distance (cf texte).

A grande distance, on trouve bien que le courant décroît exponentiellement. Lorsque l'on rapproche la pointe de la surface, en deçà d'une certaine distance, on trouve par contre que le courant diminue. Cet effet inattendu provient de ce que, lorsque la pointe se rapproche, à tension appliquée constante, la courbure de bande dans le semiconducteur augmente (la chute de tension dans le vide diminue). Les porteurs doivent traverser successivement, et la barrière tunnel (haute mais mince), et la barrière due à la courbure de bande (faible mais épaisse) qui sont placées en série. Ce qui se passe, et que nous avons simulé numériquement,³⁹ est analogue à l'effet reporté par Card et Rhoderick sur des jonctions MOS.⁴⁰ Lorsque l'on diminue la distance tunnel, la probabilité de franchir le vide augmente moins vite que ne diminue la probabilité de franchir la barrière dans le semiconducteur. Le produit des deux (i.e. le courant) décroît donc.

Nous avons ainsi montré que, même à intensité minimale, la lumière reçue par la jonction était un paramètre important permettant de contrôler le courant tunnel. Si, dans l'exemple présenté, les trous sont collectés dans un large volume, ils sont néanmoins collectés à l'échelle nanométrique par la pointe. Cet effet de convergence est donc un moyen d'apporter des trous localement en surface.^a

^a Ce qui a, par exemple, son intérêt dans une expérience nécessitant localement un électron et un trou.

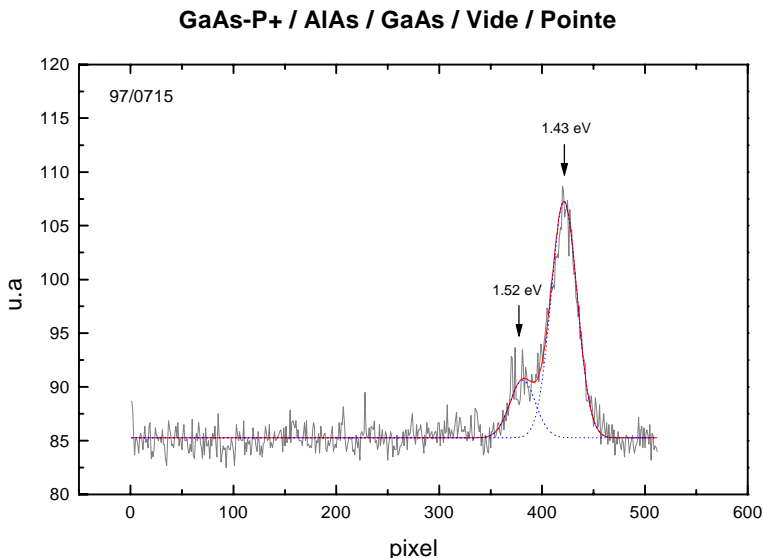
4c-Emission de lumière d'un puits quantique unique

En ce qui concerne l'émission de lumière, celle-ci est dominée par la recombinaison radiative au gap (d'un électron injecté par la pointe du STM avec un trou présent dans l'échantillon pour fixer les idées). Après thermalisation des porteurs aux extrema de bande, l'émission se fait alors à l'énergie correspondant à la bande interdite. Pour un échantillon fortement dopé p, dès que la tension tunnel est suffisante pour permettre l'injection d'électrons dans la bande de conduction, ceux-ci trouvent "aisément" des trous pour se recombiner radiativement. On peut alors étudier l'évolution de la lumière émise avec les différents paramètres (tension et courant tunnel, dopage, etc...).

Dans un des premiers articles raisonnablement complet sur le sujet,⁴¹ les auteurs considéraient l'augmentation (lente) de l'intensité de luminescence avec la tension tunnel et proposaient un modèle dans lequel la lumière était créée, en volume, au-delà de la zone de déplétion. Cet handicap était fâcheux car il interdisait toute détermination simultanée, sur un même objet, des propriétés optiques (par cette technique), des propriétés électroniques (spectroscopie tunnel) et des paramètres morphologiques (STM). Il s'est alors passé dans cette petite communauté un phénomène curieux. Suivant cet article précité, les gens ont généralisé ce cas particulier et se sont installés dans l'idée que la lumière ne pouvait pas venir de la surface. Ils ont donc choisi leurs échantillons en conséquence : multi-puits quantiques vus par la tranche, puits ou points quantiques enterrés...

Convaincus de la sensibilité de la technique à la surface, nous avons entrepris d'observer la lumière émise par un puits quantique unique en surface.⁴² L'expérience est la suivante : un substrat d'AsGa (p+) est recouvert d'une barrière de 30nm d'AlAs puis de 5nm d'AsGa (i.e. le puits). Après désorption de la couche protectrice d'As (cf. plus haut), la face de croissance est ensuite observée en STM et la lumière émise analysée spectralement.

Au pic à 1.43eV (bande interdite de l'AsGa), s'ajoute un pic à 1.52eV qui est la signature de la recombinaison radiative entre le premier niveau confiné dans le puits quantique et la bande de valence.



Spectre de la lumière émise par la jonction. Courant : 1nA, V_{pointe} : -2.2Volts, T_{acq} : 30 sec. La courbe continue est un ajustement par deux gaussiennes centrées sur 1.43 et 1.52 eV pour guider l'œil.

Le premier résultat de cette expérience est que, contrairement à l'idée reçue, il est possible d'obtenir du signal de la surface et donc, éventuellement, de nanostructures supportées.

Rappelons que des expériences en photoluminescence ont montré que la luminescence était fortement atténuée (1/1000) si le puits quantique n'était pas protégé (même en uhv) du vide par une couche de l'ordre de 40 nm.⁴³ Les auteurs ont attribué cette quasi-extinction aux couplages entre les électrons confinés dans le puits et les états de surface (il s'agit de la surface libre). Il se peut que, comparativement aux nôtres, les échantillons utilisés en photoluminescence aient contenu un nombre élevé de défauts ou aient été dégradés^a par l'irradiation laser. Seule une expérience croisée combinant photoluminescence et microscopie tunnel permettrait de trancher.

Il faut également souligner que, en STM, dans les conditions utilisées, on n'excite pas une paire électron/trou (e.g. par ionisation d'impact), on "dépose" un électron dans la

^a Désorption photostimulée

bande de conduction et celui-ci trouve un trou préexistant dans la bande de valence. Les mécanismes ne sont donc pas les mêmes et pourraient expliquer la sensibilité de notre technique.

Un résultat inattendu de cette expérience est la proportion (1:4 sur la figure) du pic à 1.52eV respectivement à celui à 1.43eV. Il faut avoir à l'esprit que la tension utilisée est de 2.3Volts afin qu'une partie^a des électrons puisse être directement injectée, par dessus la barrière d'AlAs, dans le substrat d'AsGa. Il faut ajouter que, en dessous de ce seuil en tension, les électrons ne peuvent que se recombiner dans le puits quantique puisqu'ils ne peuvent traverser la barrière (trop épaisse) d'AlAs. Or, expérimentalement, il n'a pas été possible de stabiliser un courant tunnel, ne serait-ce que de 10 pA en dessous de 2.2Volts. Nous en déduisons que le courant maximum se recombinant dans le puits quantique n'excède pas 10pA. Lorsque l'on travaille à 2.3Volts et 1nA (conditions du spectre présenté), plus de 99% du courant arrive donc balistiquement dans le substrat contre moins de 1% dans le puits quantique. Ainsi le rapport des intensités lumineuses à 1.43 et 1.52 eV doit-il être corrigé d'un facteur 100. Ainsi le rendement quantique dans le puits quantique est-il bien supérieur (au moins 25 fois) à celui estimé dans le substrat d'AsGa.^b Ainsi le rendement radiatif dans notre structure confinée est-il considérablement augmenté comparativement à celui de l'échantillon

^a En fait, la majeure partie

^b rendement externe dans l'AsGa entre 10^{-4} et 10^{-5} photon/électron.

5- Conclusions et perspectives

Bien que réalisées à température ambiante, ces expériences sur les semiconducteurs ouvrent pourtant déjà d'importantes perspectives comme par exemple celle de mesurer *simultanément* les propriétés optiques, électroniques et géométriques individuelles de nanoagrégats déposés.⁴⁴ Abaisser la température ne présente pas qu'un intérêt technique,^a et permet notamment de modifier la répartition spatiale des porteurs les localisant sur les dopants. Nos expériences récentes^b indiquent que l'on peut atteindre une *résolution latérale subnanométrique* donc bien inférieure à la longueur de déplétion. Une cartographie d'émission de lumière d'un échantillon d'AsGa (dopé p+) maintenu à basse température doit donc permettre de repérer les dopants et d'affiner notre compréhension de la physique des mécanismes transport et de recombinaison.

Pour ce qui est des métaux, nous avons écrit plus haut que plusieurs voies de développement étaient ouvertes. Nous nous contentons de rappeler ici que celles qui nous semblent les plus prometteuses utilisent l'exaltation du champ électromagnétique entre la pointe et la surface pour effectuer la spectroscopie de nanoobjets individuels. En particulier, la reconnaissance chimique d'agrégats métalliques nanométriques grâce à l'analyse spectrale de la lumière émise est un objectif ambitieux et exaltant.

D'une manière plus générale, l'utilisation conjointe de l'optique et de la microscopie tunnel permet de sonder les propriétés spectrales locales et d'enrichir la palette de renseignements qu'apportent les microscopies en champ proche.

^a Travailler à température ambiante limite non seulement la résolution mais aussi l'intensité du signal puisque le taux de recombinaisons non radiatives diminue avec la température.

^b A l'ambiante

Annexe

Description du dispositif expérimental

Le dispositif est bâti autour d'un STM sous ultra-vide (deux dans notre cas). La partie STM est standard. On peut toutefois garder à l'esprit que plus l'ouverture mécanique du microscope sera grande, plus on pourra collecter de lumière. Dans notre cas, l'ouverture optique est de l'ordre de 1:1. La pointe est au foyer d'une lentille positionnable in-situ. Le faisceau (parallèle) traverse un hublot et est focalisé par une seconde lentille sur l'entrée d'une fibre optique dont l'autre extrémité est couplée, soit à un tube photomultiplicateur, soit à un spectrographe dont la sortie est une caméra CCD. Le dispositif dispersif est piloté par un ordinateur indépendant de celui régissant le STM.

La principale difficulté réside dans le faible niveau de signal (rappelons que le courant exciteur est de l'ordre du nanoampère). Obtenir 1000 coups/s/nA n'est pas si fréquent et peut être considéré comme confortable. Soulignons toutefois que si l'on voulait consacrer une seconde à chaque pixel de l'image, il faudrait alors plus de deux heures pour une toute petite image (64*64 points).

Mentionnons aussi que le signal n'existe qu'en régime tunnel pendant lequel il est délicat d'affiner les réglages optiques sous peine de détruire irrémédiablement la pointe.

Nous voudrions faire quelques commentaires.

Le premier est que, dans la plupart des cas, on souhaite couvrir une large gamme spectrale (par exemple 280-960nm dans le dispositif que nous avons longtemps utilisé). Avec des lentilles et les ouvertures que nous pratiquons, les aberrations sont importantes. On peut les diminuer (doublet achromat, etc..) mais pas les éliminer. Pour en atténuer l'influence, la fibre qui collecte la lumière après la deuxième lentille est choisie de gros diamètre.

A l'autre extrémité, on trouve l'entrée du dispositif dispersif.^a Traditionnellement, on utilise un réseau (miroir holographique). C'est une solution souple mais qui n'est pas la meilleure en terme de signal. En effet, pour couvrir simultanément une grande plage de longueurs d'onde, un prisme est mieux adapté. La dispersion n'est pas constante mais la majeure partie de la lumière est transmise et il n'y a pas de risque de mélange entre les différents ordres. Nos expériences les plus récentes bénéficient de l'adaptation d'un spectrographe à prisme à la caméra CCD. Le gain en signal est de l'ordre de 5 comparativement au dispositif à réseau holographique.

^a On y met une fente. Cela peut sembler dommage pour une source ponctuelle mais est rendu nécessaire par le dispositif de collection qui n'est ni astigmatique ni achromatique.

Références :

- ¹ N.Lang, Phys. Rev. B34, 5947, (1986).
- ² R.Feenstra et J.Stroschio, J.Vac. Sci. Tech B5, (1987).
L.Bell, W.Kaiser, M.Hecht and J.Grunthaner, Appl. Phys. Lett. 52, p278, (1988).
M.Weimer, J.Kramar et J.Baldeschwieler, Phys. Rev. B 39, p5572, (1989).
- ³ W.Sachs et C.Noguera, Phys. Rev. B, 43, 11612, (1991).
- ⁴ J.Kirtley, D.Scalapino et P.Hansma, Phys. Rev. B 14, 3177, (1976) ou
e.g. Tunneling Spectroscopy, édité par P.Hansma, Plenum, (1982) et références citées.
- ⁵ B.Stipe, M.Rezaei et W.Ho, Rev. Sci. Inst., 70, p137, (1999).
- ⁶ F.Zenhausen, Y.Martin et H.K.Wickramasinghe.
Scanning interferometric apertureless microscopy: optical imaging at 1nm resolution. Science 269, p1083, (1995)
- ⁷ Y. Inouye , S.Kawata. Optics Comm. 134 , 31 (1997)
- ⁸ J.Coomb, J.Gimzewski, B.Reihl et J.Sass, Journal of Microscopy, 152, p325, (1988) ou
R.Berndt, R.Gaisch, J.Gimzewski, B.Reihl, R.Schlittler, W.Schneider et M.Tschudy, Science 2623, 1425, (1993) et
références citées.
- ⁹ Theory of inelastic tunneling. Applications to double-barrier structures and scanning tunnelling microscopes. Peter
Johansson's thesis, Gotheborg, Sweden, 1991.
- ¹⁰ J.Lambe et S.McCarthy, PRL 37, 923, (1976). Observation of light emission from a tunnel junction with a rough
interface
- ¹¹ A.Adams et P.Hansma, Phys. Rev. B 23, 3597, (1981). Observation of light emission from tunnel junctions with
small metal particles electrodes.
- ¹² J.Gimzewski et al., Europhys. Lett. 8, 435, (1989).
- ¹³ J.Aizpurua, S.P.Apell et R.Berndt, Phys. Rev. B, 62, 2065, (2000)
- ¹⁴ B.Persson et A.Baratoff, Phys. Rev. Lett. 68, 3224, (1992).
- ¹⁵ Minming GU, Cartographie d'émission de photons en microscopie par effet tunnel. Application à la luminescence du
Silicium poreux. Soutenu en juillet 93. Université d'Aix-Marseille II.
- ¹⁶ J.K.Gimzewski, R.Berndt, R.R.Schlitter, A.W.McKinnon, M.E.Welland, T.M.H.Wong, Ph.Dumas, F.Salvan and
A.Halimaoui., Near Field Optics, ed. D.W.Polh and D.Courjon,
NATO ASI Ser. E. Vol. 242 pp333-340, Kluwe pub., 1993, Netherland.
- ¹⁷ Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh, F.Salvan, J.K.Gimzewski, O.Vatel and A.Halimaoui in
Optical properties of low dimensional silicon structures, pp157-162,
1993, Kluwer academic publishers.
- ¹⁸ Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh, J.K.Gimzewski, I.Makarenko, A.Halimaoui and F.Salvan,
Europhysics Letters, 23, (3), pp197-202, (1993).
- ¹⁹ Low-Energy scanning cathodoluminescence spectroscopy and microscopy of porous silicon layers.
M.Gu, C.Syrykh, A.Halimaoui, Ph.Dumas and F.Salvan,
Journal of Luminescence, 57, (1993), 315-319.
- ²⁰ Nanostucturing of porous silicon using scanning tunneling microscopy,
Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh, A.Halimaoui, F.Salvan and J.K.Gimzewski, J. Vac. Sci. Technol. B, 12, (3), 1994.
- ²¹ Minming GU, Cartographie d'émission de photons en microscopie par effet tunnel. Application à la luminescence du
Silicium poreux. Soutenu en juillet 93. Université d'Aix-Marseille II.
- ²² Photon spectroscopy, mapping and topography of 85% porous silicon,
Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh, A.Halimaoui, F.Salvan and J.K.Gimzewski, J. Vac. Sci. Technol. B, 12, (3), 1994.
- ²³ Ph. Dumas et al., non publié
- ²⁴ Christian Syrykh. Cartographie et spectroscopie du rayonnement de nanoagrégats d'Ag individuellement excités par
STM. Soutenu en décembre 95. Université d'Aix-Marseille II.
- ²⁵ Scanning tunneling microscopy of B/Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R(30°).
Ph.Dumas, F.Thibaudau et F.Salvan, Journal of Microscopy 152, Pt 3, 751-759 (1988).
- ²⁶ Scanning Tunneling Microscopy studies on semiconductor surfaces and metal-semiconductor interfaces.
F.Palmino, Ph.Dumas, Ph.Mathiez, C.Mouttet & F.Salvan,
Microsc. Microanal. Microstruct. 1 (1991) 463-470.
- ²⁷ Early stages of Cu growth on B-Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R(30°). Ph.Mathiez, T.P.Roge, Ph.Dumas and F.Salvan,
Applied Surface Science, 56-58, (1992), 551-557.
- ²⁸ A STM study on compared chemical reactivities of different Si(111) surfaces: copper growth and ferrocene
adsorption.
F.Thibaudau, T.P.Roge, J.R.Roche, Ph.Mathiez, Ph.Dumas and F.Salvan, Microsc. Microanal. Microstruct. 4 (1993),
419-427.
- ²⁹ Cooperative segregation of boron at Si(111) surface. F.Thibaudau, T.P.Roge, Ph.Mathiez, Ph.Dumas and F.Salvan,
Europhysics Letters, 25, (5), pp353-356, (1994).

-
- ³⁰ STM-induced light emission of supported silver nanocrystallites. Ph.Dumas, C.Syrykh, I.V.Makarenko and F.Salvan, *Europhys. Lett.*, 40 (4), pp 447-452 (1997).
- ³¹ R.Rendell et D.Scalapino, *Phys. Rev B*, 24, 3276, (1981).
- ³² H.Dai, N.Franklin et J.Han. Exploiting the properties of carbon nanotubes for lithography. *Appl. Phys. Lett.* 73, p1508, (1998).
- ³³ P.Johansson, *Phys. Rev. B*, 58, 10823, (1998).
- ³⁴ N.Nilius, N.Ernst et H-J.Freund, *PRL* 84, 3994, (2000). Photon emission spectroscopy of individual oxide-supported silver clusters in STM.
- ³⁵ S.Gresillon, S.Ducourtieux, A.Lahrech, L.Aigouy, J.C.Rivoal et A.C.Boccaro. *Appl. Surf. Sci.*, 164, (2000), 118-123. Nanometer scale apertureless near field microscopy.
- ³⁶ PhDumas et al., non publié
- ³⁷ R.Feenstra, J.Stroschio, *J.Vac. Sci. Technol.B*, 5, p923, (1987).
- ³⁸ Y.Yang, Y.Luo, J.Weaver, L.Florez et C.Palmstrom, *Appl. Phys. Lett.* 61, p1930 (1992). U.Ressch-Esser et al., *Surf. Sci.* 352, p 71, (1996).
- ³⁹ V.Derycke et al., non publié
- ⁴⁰ H.C.Card et E.H.Rhoderick, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 4, (1971), 1602. E.H.Rhoderick, *Metal-Semiconductors contacts*. Oxford Science Publications, 1980.
- ⁴¹ Ph.Renaud et S.Alvarado, Mapping quantum-well energy profiles of III-V heterostructures by scanning-tunneling-microscope-excited luminescence. *Phys. Rev. B* 44, p6340, (1991).
- ⁴² STM-induced optical spectroscopy of a single GaAs Quantum Well. Ph.Dumas et al. *Appl. Phys. Lett.* Dec. 2000.
- ⁴³ J.M.Moison, K.Elcess, F.Houzay, J.Y.Marzin, J.M.Gerard, F.Barthe et M.Bensoussan. *Phys. Rev. B*, 41, (1990), 12945-12948.
- ⁴⁴ Pour une corrélation entre taille et spectroscopie tunnel, on pourra par exemple se référer à U.Banin, YunWei Cao et O.Millo, *Nature*, 400, (1999).

COLLABORATEURS

LISTE DE PUBLICATIONS

SELECTION DE PUBLICATIONS

COLLABORATEURS :

Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans les contributions d'un certain nombre d'autres personnes. Sans vouloir être exhaustif, ces lignes visent rendre justice à ceux que le manuscrit ne m'a pas donné l'occasion de citer.

Il est impossible de citer les **chercheurs de Luminy** qui ont été impliqués. Parmi eux, je ne mentionnerai que le nom de Philippe Mathiez.

Les **thésards** occupent bien entendu une place particulière. Ainsi les noms de Frank Palmino, Olivier Vatel, Christian Syrykh, Minming Gu, Carole Deumié, Michel Ramonda et aujourd'hui Philippe Guaino doivent-ils apparaître ici.

Beaucoup de **stagiaires** ont secondé ces thésards. Il n'est pas possible de tous les citer mais lorsque je remonte le temps quelques noms s'imposent.

Wilfried Blanc a participé aux premières expériences sur les films autoorganisés. La rapidité du démarrage des études sur l'AsGa a grandement bénéficié de la présence de Vincent Derycke. Charles-Antoine Guérin a notamment effectué de très nombreuses simulations numériques qui nous ont aidé à mieux comprendre les mécanismes de croissance. Enfin, Bassam Bouffakhredine a joué le rôle de passerelle dans le cadre de notre collaboration avec le laboratoire d'optique de l'ENSPM.

Également, des **visiteurs et des collaborateurs** plus confirmés, ont séjourné à Luminy ou nous ont accueilli dans leur laboratoire.

H.Neddermeyer, U.Koelher et Per Martensson nous ont visité à l'époque où nous nous intéressions aux premiers stades de la croissance métal/semiconducteurs.

La collaboration avec IBM Zurich s'est étendue sur plusieurs années. J'ai plus particulièrement interagit avec J.K.Gimzewski et son groupe notamment dans le cadre de notre programme sur l'émission de lumière en STM. C'est également dans ce cadre que s'est instaurée notre collaboration avec Igor Makarenko (Ioffe, St.Petersbourg, dir.A.Titkov) qui nous a très régulièrement visité et qui a notamment travaillé avec les échantillons reçus de J.Massies (CRHEA, Sophia) ou de R.Houdré (EPFL, Lausanne). Aujourd'hui, cette thématique a trouvé une résonance à l'échelle Européenne dans le cadre du contrat TMR EMIT (Belfast, Nimegue, Dublin, Zurich, Kiel et Marseille) qui nous permet d'accueillir Andrew Downes pour trois ans.

Si ce n'était pas tout à fait le début, la collaboration avec Cl.Amra (LOSCM, Marseille) a marqué un tournant important de notre programme d'étude de la nanorugosité. Ce programme nous a donné par la suite l'occasion de rencontrer P.Brault (GREMI, Orléans), de travailler avec Ph.Allongue ou de collaborer avec Werner Press et Metin Tolan (Kiel).

LISTE DE PUBLICATIONS (mars 2002):

- 1- "Etude en microscopie par effet tunnel de surfaces ordonnées: le silicium(111), l'Au/Si(111) et le B-Si(111)". Doctorat de troisième cycle. Juin 1988. Université Aix-Marseille II.
- 2- Experimental study of dielectric and diamagnetic properties of dispersions of tin superconducting microspheres.
B.Mettout, Ph.Dumas, A.Broniatowski, D.Limagne et G.Waysand in Superconducting and Low Temperature Detectors, Proceedings of EMRS (1989), G.Waysand & G.Chardin editors, Elsevier, p. 201.
- 3- Structure of the Au/Si (111) surface by Scanning Tunneling Microscopy.
Ph.Dumas, A.Humbert, G.Mathieu, P.Mathiez, C.Mouttet, R.Rolland, F.Salvan, F.Thibaudau et S.Tosch, Physica Scripta 38, 224-245 (1988).
- 4- Scanning Tunneling Microscopy studies on Au/Si (111) interfaces.
Ph.Dumas, A.Humbert, G.Mathieu, P.Mathiez, C.Mouttet, R.Rolland, F.Salvan et F.Thibaudau,
J. Vac. Sci. Technol. A 6(2), 517 (1988).
- 5- Initial stages of metal-semiconductor interface formation.
F.Salvan, F.Thibaudau, Ph.Dumas et A.Humbert, from Metallization and Metal-Semiconductor Interfaces, edited by Inder P. Batra (Plenum Publishing Corporation, 1989).
- 6- STM studies of metal-semiconductor interface formation.
F.Salvan, F.Thibaudau et Ph.Dumas,
Applied Surface Sci. 41/42, 88-96, (1989).
- 7- Scanning Tunneling Microscopy (S.T.M.) of semiconductor surfaces and metal-semiconductor interfaces.
F.Salvan, A.Humbert, Ph.Dumas et F.Thibaudau, Ann. Phys. Fr. 13, 133-152 (1988).
- 8- $\sqrt{3}$ structure of boron enriched Si (111) surfaces investigated by Auger, LEED and Scanning Tunneling Microscopy.
F.Thibaudau, Ph.Dumas, Ph.Mathiez, A.Humbert, D.Satti and F.Salvan, Surf. Sci. 211/212, 148-155 (1989).
- 9- Scanning tunneling microscopy of B/Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R(30°).
Ph.Dumas, F.Thibaudau et F.Salvan, Journal of Microscopy 152, Pt 3, 751-759 (1988).

10- Resonance CARS of OH in high-pressure flames.

B.Attal-Tretout, S.C.Schmidt, E.Crete, Ph.Dumas et J.P.Taran, in Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfert 43, n° 5 (1990).

11- Scanning Tunneling Microscopy studies on semiconductor surfaces and metal-semiconductor interfaces.

F.Palmino, Ph.Dumas, Ph.Mathiez, C.Mouquet & F.Salvan, Microsc. Microanal. Microstruct. 1 (1991) 463-470.

12- Early stages of Cu growth on B-Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R(30°).

Ph.Mathiez, T.P.Roge, Ph.Dumas and F.Salvan, Applied Surface Science, 56-58, (1992), 551-557.

13- STM investigations on Pb/Si(111).

F.Palmino, Ph.Dumas, Ph.Mathiez, C.Mouquet, F.Salvan and U.Kölher, Ultramicroscopy, 42-44, (1992), 928-932.

14-Optical spectroscopy and microscopy using STM.

J.K.Gimzewski, R.Berndt, R.R.Schlitter, A.W.McKinnon, M.E.Welland, T.M.H.Wong, Ph.Dumas, F.Salvan and A.Hallimaoui, Near Field Optics, ed. D.W.Polh and D.Courjon, NATO ASI Ser. E. Vol. 242 pp333-340, Kluwe pub., 1993, Netherland.

15-Scanning probe microscopies of luminescent porous silicon layers,

Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh, F.Salvan, J.K.Gimzewski, O.Vatel and A.Halimaoui in Optical properties of low dimensional silicon structures, pp157-162, 1993, Kluwer academic publishers.

16- Quantitative microroughness analysis down to the atomic scale

Ph.Dumas, B.Bouffakhrédine, C.Amra, O.Vatel, E.André, R.Galindo and F.Salvan, Europhysics Letters, 22, (9), pp717-722, (1993).

17- Direct observation of individual nanometer-sized light-emitting structures on porous silicon surfaces,

Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh, J.K.Gimzewski, I.Makarenko, A.Halimaoui and F.Salvan, Europhysics Letters, 23, (3), pp197-202, (1993).

18- A STM study on compared chemical reactivities of different Si(111) surfaces: copper growth and ferrocene adsorption. F.Thibaudau, T.P.Roge, J.R.Roche, Ph.Mathiez, Ph.Dumas and F.Salvan,

Microsc. Microanal. Microstruct. 4 (1993), 419-427.

19- Low-Energy scanning cathodoluminescence spectroscopy and microscopy of porous silicon layers.

M.Gu, C.Syrykh, A.Halimaoui, Ph.Dumas and F.Salvan,
Journal of Luminescence, 57, (1993), 315-319.

20- Roughness assessment of polysilicon by means of the power spectral density.

O.Vatel, Ph.Dumas, F.Chollet, F.Salvan, E.André.
Jpn. J. Appl. Phys. 32, (12), Pt1 (1993).

21- Nanostucturing of porous silicon using scanning tunneling microscopy,

Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh, A.Halimaoui, F.Salvan and J.K.Gimzewski,
J. Vac. Sci. Technol. B, 12, (3), 1994.

22- Photon spectroscopy, mapping and topography of 85% porous silicon,

Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh, A.Halimaoui, F.Salvan and J.K.Gimzewski,
J. Vac. Sci. Technol. B, 12, (3), 1994.

23- Silicon roughness induced by plasma etching,

R.Petri, P.Brault, O.Vatel, D.Henry, E.André, Ph.Dumas et F.Salvan,
J. Appl. Phys, 75, (11), 1994.

24- Cooperative segregation of boron at Si(111) surface.

F.Thibaudau, T.P.Roge, Ph.Mathiez, Ph.Dumas and F.Salvan,
Europhysics Letters, 25, (5), pp353-356, (1994).

25- Atomic force microscopy studies of polysilicon growth during deposition on silicon.

O.Vatel, E.André, F.Chollet, Ph.Dumas, F.Salvan.
J. Vac. Sci. Technol. B, 12, (3), 1994.

26- Early stages of Cu growth on B-Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R(30°). An STM study.

T.P.Roge, F.Thibaudau, Ph.Mathiez, Ph.Dumas and F.Salvan,
J. Vac. Sci. Technol. B, 12, (3), 1994.

27- Structure of Si(111) surfaces etched in 40% NH₄F. Influence of the doping.

J.R.Roche, M.Ramonda, F.Thibaudau, Ph.Dumas, Ph.Mathiez, F.Salvan et
P.Allongue. Microsc. Microanal. Microstruct. 5, (1994) 291-299.

28- Elaboration of silicon clusters by CVD of silane or laser ablation.

M.Ramonda, D.Albertini, H.Dallaporta, Ph.Dumas, W.Marine, L.Masson,
R.Pierrisnard, F.Thibaudau, D.Tonneau and F.Salvan. Microelectronic Engineering
30, (1996), pp.443.

29- Multiscale roughness in optical multilayers : atomic force microscopy and light scattering.

C.Deumiè, R.Richier, Ph.Dumas and C.Amra
Applied Optics, vol 35, N°28, pp 5583-5594 (1996).

30- STM-induced light emission of supported silver nanocrystallites.

Ph.Dumas, C.Syrykh, I.V.Makarenko and F.Salvan,
Europhys. Lett., 40 (4), pp 447-452 (1997).

31- Roughness scaling of plasma-etched silicon surfaces.

P.Brault, Ph.Dumas and F.Salvan,
Journal of Physics-condensed matter, (1998), vol.10, Iss.1, pp L27-L32.

32- On the roughness of perfectly flat H-Si(111) surfaces: an AFM approach.

M.Ramonda, Ph.Dumas & F.Salvan,
Surf. Sci., 411, (1998), L839-L843.

33-Self assembled monolayers of decanethiols/Au(111)/mica.

H.Klein, W.Blanc, R.Pierrisnard, C.Fauquet et Ph.Dumas.
Eur. Phys. J. B 14, p371, (2000).

34- STM-induced optical spectroscopy of a single GaAs Quantum Well.

Ph.Dumas, V.Derycke, I.V.Makarenko, P.Guaino, A.Downes et F.Salvan. Appl.
Phys. Lett. dec. 2000.

35- Microscopies de Proximité: Des spectroscopies aux processus physiques

Thèse d'habilitation – Janvier 2001 – Université de la Méditerranée.

36- Architecture d'une électronique de microscope en champ proche. Contrôle par DSP.

N.Bonnail, D.Tonneau, Ph.Dumas, G.A.Capolino et H.Dallaporta. dans Systèmes et microystèmes pour la caractérisation, C2I, (2001), p431. ed. F.Lepoutre, D.Placko et Y.Surrel chez Hermes Science.

37- STM of mixed alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111).

H.Klein, N.Battaglini, B.Bellini et Ph.Dumas.
Material Science and Engineering C, 19, (2002), p279-283.

38- Color mapping by scanning tunnelling microscopy: Chemical analysis of metal surfaces.

A.Downes, Ph.Guaino et Ph.Dumas.
Appl. Phys. Lett., 80, 2, janvier 2002.

Soumis:

39- *Chemical analysis and optical properties of 1nm metal nanoclusters*

A.Downes, Ph.Guaino et Ph.Dumas. Soumis

En préparation :

40- *Measurement of high temperatures in atomic-size metal contacts by photon emission.* A.Downes, Ph.Dumas et M.E.Welland.

41- *Scanning Tunneling Spectroscopy of self-assembled organic layers.*
H.Klein et al., en préparation.

42- *Surface light emission in STM-induced luminescence from passivated semiconductors.* *Ph.Guaino et al.*

Quantitative Microroughness Analysis down to the Nanometer Scale.

PH. DUMAS (*), B. BOUFFAKHREDDINE (**), C. AMRA (**), O. VATEL (***)
E. ANDRE (***) , R. GALINDO (**) and F. SALVAN (*)

(*) *Groupe de Physique des Etats Condensés, URA CNRS 783
Faculté des Sciences de Luminy, Case 901, 163 Avenue de Luminy,
13288 Marseille Cedex 09, France*

(**) *URA CNRS 1120, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Marseille
Domaine Universitaire de Saint-Jerôme - 13397 Marseille Cedex 13, France*

(***) *Centre National d'Etudes des Télécommunications
BP 98, Impasse du Vieux Chêne, 38243 Meylan Cedex, France*

(received 29 December 1992; accepted in final form 17 April 1993)

PACS. 68.20 – Solid surface structure.

PACS. 61.16D – Electron microscopy determinations (inc. scanning tunnelling microscopy methods).

Abstract. – Cross characterizations of surface roughness of glassy materials have been performed using Atomic-Force Microscopy (AFM) and optical scattering techniques. The AFM measurements provide images of the surface height contours from the micrometer down to the nanometer scale. From a two-dimensional (2D) Fourier analysis of the images, the roughness power spectrum is measured for a range of spatial frequencies from $0.04 \mu\text{m}^{-1}$ up to $400 \mu\text{m}^{-1}$. An excellent agreement is obtained with parallel light scattering measurements of the surface roughness over the spatial frequencies ranging from $0.05 \mu\text{m}^{-1}$ to $1.54 \mu\text{m}^{-1}$, corresponding to the overlap bandwidth reached by the two techniques. From the power law dependence of the roughness spectrum *vs.* spatial frequency found on the whole range of AFM analysis, fractal properties of this self-affine surface are discussed.

Introduction. – Parallel to the development of nanotechnologies, both control and characterization of surface roughness at a submicronic or nanometric scale turn out to be a next future objective for various scientific and technical applications in optics, electronics and micromechanics. Local probes like STM and AFM may play a major role [1] since they can be viewed as high-resolution profilometers operating down to atomic scale and giving real space images of surface properties. However, it often remains necessary to develop mathematical tools for extracting quantitative information on surface roughness. Precise analytical tools based on various techniques already exist and surface microroughness can be characterized through standard parameters [2-4]. Only a few applications of near-field microscopies for quantitative determination of surface roughness have been published up to now [5, 6].

This letter is precisely aimed at demonstrating that surface roughness measurements using local probes like STM and AFM are in a quite satisfactory agreement with optical data,

provided that convenient softwares are developed. We thus have performed measurements of surface micro-roughness of optical glasses with a commercial Atomic-Force Microscope and have compared them with light scattering data. A remarkable agreement has been obtained and the range of spatial frequencies could be extended up to atomic-scale frequencies.

Roughness characterization by near-field microscopies. – Roughness is often understood as a departure from planeity and a convenient way of describing surface roughness is in terms of physical quantities representative of the overall profile height $h(x, y)$ in each point of coordinates x and y of a reference surface plane. It is conventional to express surface roughness as a root-mean-square elevation (r.m.s.) δ of the surface contour. In order to be representative of the sample properties, local characterizations like AFM ones have to be used on different points of the sample surface and a statistical averaging of the data is often necessary. All the experiments have been performed at ambient atmosphere so that the comparison with optical measurements is straightforward. The samples are polished black glass (RG 1000 Schott) whose microroughness is usually measured via light scattering techniques in the same conditions. A typical AFM top view image of the sample surface is presented in fig. 1.

In fact, δ calculated from different scan sizes depends on the examination scale and it becomes important to know the spatial extent and the lateral resolution of the height profile variations. To treat this problem, optical techniques have been developed and satisfactory roughness standards thus exist, to which one usually refers [3].

In the following we characterize the roughness power spectrum on a spatial frequency range in the reciprocal space, using the two-dimensional Fourier Transform (2D FT). The relevant and natural variables are the reciprocal wave vector k of the reciprocal space, or the spatial frequencies $\nu = k/2\pi$.

From the initial digitalized profile $h(xn, ym)$ measured in each point $xn = n\Delta$ and $ym = m\Delta$ of a square array $(L, 0) \times (0, L)$ scanned with an equal step increment Δ , the

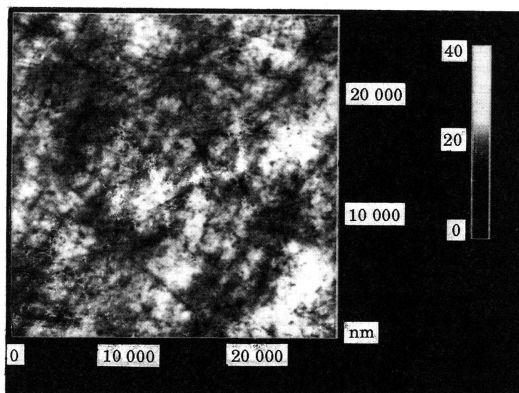


Fig. 1. – A typical AFM image of the surface for a scan width of $L = 25.6 \mu\text{m}$.

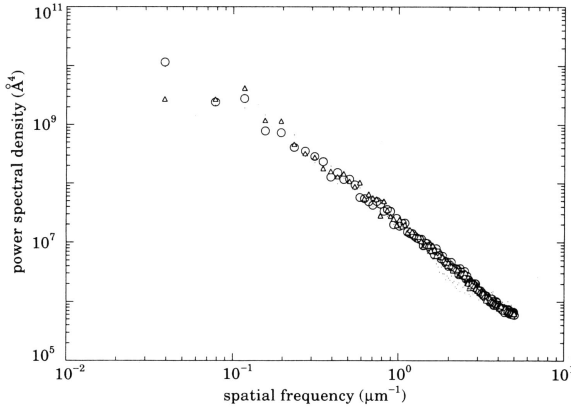


Fig. 2. - $\gamma(v)$ curves (represented by different marks) corresponding to different areas a few millimeter apart on the surface (scan size $L = 25.6 \mu\text{m}$) illustrating the stationarity properties of the sample and the relevance of the analysis.

roughness δ is defined as follows:

$$\delta^2 = 1/N^2 \sum_{nm} h^2(xn, ym),$$

where N^2 is the number of data points.

To determine the roughness spectral power density, one calculates first the discrete 2D Fourier Transform $H(k_x, k_y)$ of the profile $h(x, y)$ [7]:

$$H(k_x, k_y) = \frac{\Delta^2}{4\pi^2} \sum_{nm} h(n\Delta, m\Delta) \exp[-i(k_x n\Delta + k_y m\Delta)].$$

The roughness power spectrum density $\gamma(k_x, k_y)$ used for studying the spatial extent of the variations in roughness profile $h(x, y)$ is then obtained with

$$\gamma(k_x, k_y) = \frac{4\pi^2}{L^2} |H(k_x, k_y)|^2.$$

In order to facilitate the data analysis, we have only considered the angular average of the roughness spectra, so that the relevant parameter k is defined through

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2.$$

The range of available k which depends on both the scan-window size $L \times L$ and on the number of pixels N is thus limited by $(2\pi/L, \pi N/L)$ and as a consequence of image digitalization, a finite number of k values is obtained. The angular averaging is performed in retaining the nearest k value of the form $k = 2\pi n/L$. It has to be mentioned that in the k -space, most noise is concentrated along $k_x = 0$ ($1/f$ noise [8]) and $k_y = 0$ (friction) axes.

Disregarding these two axes when averaging (typically 1% of the data) is thus easy and allows obtention «noise-free» spectra.

Figure 2 presents the variations of $\log \gamma(\nu)$ over the range of spatial frequency corresponding to different image sizes.

At this stage it is worth noting that while images from different areas cannot directly be averaged, it is easy to compare the associated γ spectra and to have a quantitative criterium for estimating the stationarity of the surface. The γ curves contain in fact the necessary statistical information for a representative description of the overall surface roughness properties.

The domain of spatial frequencies reached offers interesting information for a large number of applications at different scales. In our case, the γ curve displays a decreasing power law dependence with an exponent value of 2.7. This indicates fractal properties of the surface which will be commented later.

Optical determination. – A light beam impinging upon a surface is reflected in the specular direction if the surface is perfectly flat, whereas a continuous spatial intensity distribution characterizes the reflected beam at non-periodic surfaces. The spatial distribution of the scattered light can be related to the surface roughness power spectrum density. In our case, the experiment consists in measuring the spatial intensity distribution of a beam scattered at a surface irradiated with a laser beam [9]. We only discuss the one-dimensional k -dependence of the angular-integrated power spectrum density. For each scattering angle θ , scattered intensity is averaged over the azimuth angle ϕ . This normalized flux $I(\theta)$ is related to the power spectrum density via the following relation:

$$I(\theta) = C(\theta) \gamma(\theta).$$

The coefficient $C(\theta)$ can be calculated; it depends on physical properties like the refraction index $n(\lambda)$, as well as illumination and observation conditions.

The spatial frequency $\nu = \sin \theta / \lambda$ thus depends on the probe laser wavelength $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ and the range of collection angles of the radiation scattered at the sample surface. The currently accessible range of θ angles varies from $\theta_{\text{max}} = 90^\circ$ to a minimum angle θ_{min} of the order of a few degrees and which cannot be much smaller because of the specular beam. θ_{min} in our case is 2° , so that using a $0.5 \mu\text{m}$ wavelength light the available range of spatial frequencies extends from $\nu_{\text{min}} = (1/\lambda) \sin \theta_{\text{min}}$ to $\nu_{\text{max}} = 1/\lambda$, *i.e.* from approximately $0.05 \mu\text{m}^{-1}$ to $1.54 \mu\text{m}^{-1}$.

From the angular variations of the scattered intensity $I(\theta)$, $\gamma(\nu)$ can be calculated [3] and the corresponding curve is plotted in fig. 3 together with AFM data, also presented in terms of spatial frequency ν .

Discussion and perspectives. – One advantage of optical scattering techniques for surface microroughness determination is to provide a spatial frequency analysis of the surface corrugation [2]. Near-field microscopies like AFM and STM could also be used and we insist on the remarkable agreement between the two methods of determination. From the uniform dependence of the γ curve on the large range of spatial frequencies in our experiments we infer that they are likely to provide a confident determination from micrometer scale down to atomic scale.

As a general and important comment on the representativity of the sampled area in regard to the properties of the whole surface we note that the γ curves corresponding to different areas at the surface coincide (fig. 2). This means that the surface is stationary at this scale

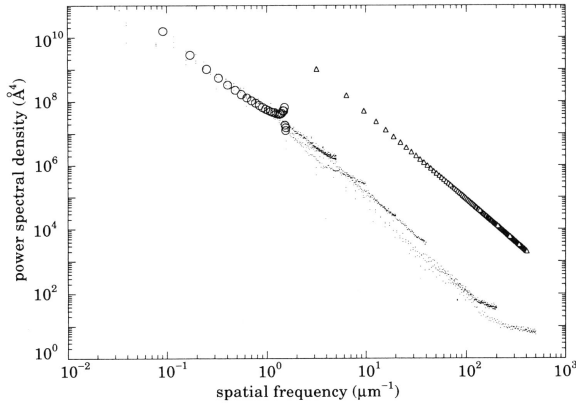


Fig. 3. – Comparison of the surface roughness power spectrum $\gamma(\nu)$ computed from AFM data (points) and optical scattering data (circles). Triangles are a guide for the power law curve $\nu^{-2.7}$. Because of a lower signal-to-noise ratio of the optical technique for high angles, the shoulder around $1 \mu\text{m}^{-1}$ on the optical spectrum (circles) should be disregarded. On the other hand, systematic deviations of the high-frequencies data from each AFM measurement are assigned to a simple aliasing effect.

and that this restricted area ($25 \mu\text{m}^2$), compared to the 4mm^2 of optical measurements, is not a limitation for obtaining an overall view of the topographic properties at the surface.

It is also worth noting that the range of spatial frequencies probed can be adjusted in both methods. In the optical method [9] we can choose the optical wavelength and minimize the smallest collection angle. In the case of AFM data, the dimensions $A = L^2$ of the sampled areas and the number of pixels N allow an adjustment of the ν range. Thus appreciable overlap could be obtained.

Beyond the remarkable agreement obtained around optical wavelength, further comparisons in an extended range of λ down to X-ray radiation or neutron are desirable. A first approach of this problem has been treated with a comment on the effect of the tip curvature on roughness determination in the atomic regime [4]. This means that special care has to be taken while measuring nanoroughness.

A major point of this study concerns the possibility of having a spatial frequency range extending over 4 orders of magnitude. Since the shape of the γ curve allows to separate the respective contributions of different spatial frequencies to the surface relief, this method is quite relevant for determining roughness properties of surfaces, would they be intrinsic or created by mechanical or chemical treatments. Indeed interesting applications have already been reported [6, 10]. Our data reveal an interesting peculiarity, since no special values of the spatial frequency ν are characteristic of the surface morphology, on the whole frequency range. On the contrary, the γ curve displays a decreasing power law dependence:

$$\gamma(\nu) = A(\nu_0/\nu)^{2.7}.$$

This is clearly an indication of fractal properties of the surface, which must be considered as a

self-affine surface since the scaling factor is different in the surface plane directions and normal to it. The fractal dimensions H and D can be deduced from the power law dependence of γ vs. ν , which in this case [11] takes the form $\nu^{-1-\beta}$. Using $\beta = 1 + 2H = 7 - 2D$ leads to $D = 2.65$ for the fractal dimension and $H = 0.35$ for the scaling factor. This approach has been recently used in other STM-related publications [12, 13].

As expected for a self-affine surface, the height r.m.s. δ scales as a power law of the image size L as $\delta \propto L^H$, as can thus be seen from direct analytical integration of the expression of γ :

$$\delta^2 \propto \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \gamma(\nu) \nu \, d\nu.$$

In conclusion, the roughness power spectrum density of optical-glasses surfaces has been measured over a large range of spatial frequencies using AFM data and satisfactorily compared to optical scattering data. Fractal parameters corresponding to the self-affine properties of the surfaces could be inferred from the power law dependence of the roughness spectrum on the surface spatial frequencies.

* * *

PH. DUMAS and F. SALVAN are particularly grateful for stimulating discussions with W. PRESS, J. CHEVRIER and V. PANELLA. They acknowledge E. D. WILLIAMS for rising our attention to prior works studies using near-field microscopy.

REFERENCES

- [1] ROHRER H., *Proceedings of STM 91, Interlaken, 1991; Ultramicroscopy*, 42-44 (1992) 1.
- [2] BENNETT J. M. and MATTSOON L., *Introduction to Surface Roughness Analysis* (Optical Society of America, Washington, DC) 1989.
- [3] ELSON J. M. and BENNETT J. M., *J. Opt. Soc. Am.*, **69** (1979) 31.
- [4] WEBER W. and LENGELER B., *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 7953.
- [5] FEENSTRA R. M. and OEHRLEIN G. S., *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 97.
- [6] EKLUUD E. A., BRUINSMA R., RUDNICK J. and WILLIAMS R. S., *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 1759.
- [7] GONZALEZ R. C. and WINTZ P., *Digital Image Processus*, (Addison-Wesley, Reading, Mass.) 1987, chapt. 6.
- [8] STOLL E. and MARTI O., *Proceedings of STM 86*, in *Surf. Sci.*, **181** (1987) 222.
- [9] AMRA C., GRÈZES-BESSET C., ROCHE P. and PELLETIER E., *Appl. Opt.*, **28** (1989) 2723.
- [10] CARREJO J. P., THUNDAT T., NAGAHARA L. A., LINDSAY S. M. and MAJUMDAR A., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** (1991) 955.
- [11] VOSS R., *The Science of Fractal Images*, edited by O. PEITGEN and D. SAMPE, (Springer-Verlag) 1991, chapt. 1.
- [12] MITCHELL M. W. and BONNELL D. A., *J. Mat. Res.*, **5** (1990) 2244.
- [13] KRIM J., HEYVAERT I., VAN HAESSENDONCK C. and BRUNSERAEDE Y., *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 57.

LETTER TO THE EDITOR

Roughness scaling of plasma-etched silicon surfaces

Pascal Brault†§, Philippe Dumas‡ and Franck Salvan‡

† Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux Ionisés, UMR CNRS 6606, Université d'Orléans, BP 6759, F-45067 Orléans Cédex 2, France

‡ Groupe de Physique des Etats Condensés, UMR CNRS 6631, Faculté des Sciences de Luminy, F-13288 Marseille Cédex 09, France

Received 26 September 1997

Abstract. Atomic force microscopy reveals scaling behaviour of silicon surfaces etched by plasma. The experimental results are compared with some theoretical models. It is shown that plasma-induced roughness is driven by a phenomenon that can be described by shadowing instabilities resulting in columnar microstructure growth. The same scaling properties as are predicted by a growth model are obtained.

The problem of interface roughness has received particular attention, especially on a theoretical basis [1]. This is due to its practical connection to thin-film growth. However, rather little effort has been made to interpret experimental data in terms of kinetic roughening as can be done for the interaction of plasma with materials [2]. Our aim in the present work is to analyse plasma-etched silicon surfaces in terms of various roughness growth models.

The possibilities offered by scanning probe methods as regards this problem have been stressed in various articles [3, 4].

In a previous paper [5], we have described experiments dealing with a quantitative study of the roughness induced by SF₆ plasma etching of silicon surfaces. The advantage of independently varying the plasma parameters was found to carry over. As a major result, an empirical analytical form describing the surface roughness as a function of these parameters has been established. What we want to discuss here is the time dependence of this roughness.

Using an atomic force microscope, topographical maps of the surface have been recorded. The root mean square value σ of the roughness height $h(x, y)$ was found to obey the following phenomenological power law [5]:

$$\sigma(t) \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \left(\frac{J^+}{J_F} \right)^\eta t^\beta \quad (1)$$

with

$$\eta = 0.45 \quad \text{and} \quad \beta = 1$$

where J^+ is the ion flux impinging on the substrate, E the kinetic energy of the ion and J_F the fluorine-atom flux.

§ Author to whom any correspondence should be addressed; fax: +33 (0)2 38 41 71 54; e-mail: brault@univ-orleans.fr.

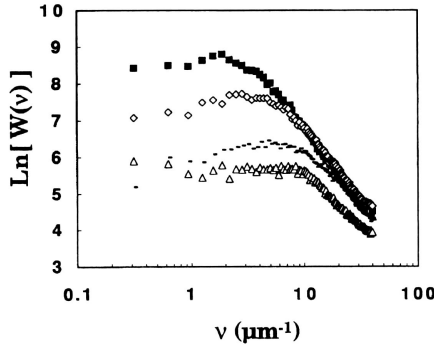


Figure 1. The power spectral density behaviour versus exposure time: (■) 600 s; (◇) 240 s; (—) 120 s; (Δ) 30 s.

Additional information can be gained by performing a power spectral density (PSD) analysis of the etched surfaces [3, 4], and typical PSD graphs of $W(\nu, t)$ are displayed in figure 1. The relation between W and h is given as follows:

$$W(\nu, t) = \frac{1}{\text{area}} \left| \int \int \frac{d^2r}{2\pi} e^{-i\nu \cdot r} h(r, t) \right|^2 \quad r = (x, y) \quad (2)$$

where ν is the spatial frequency.

Several other statistical values can be derived from $W(\nu, t)$. In particular, $\sigma(t)$ can also be obtained by integration of $W(\nu, t)$ in the 2D ν -space, but two other quantities which summarize the general behaviour of $W(\nu, t)$ are very important.

The first one is the correlation length ζ_0 ($=1/\nu_0$, which defines the lateral extent of the roughness). If we define the corrugation as the slope of a line connecting two points on the surface, then the corrugation becomes small for points separated by a length longer than the correlation length ζ_0 . For lengths longer than ζ_0 , the surface can be considered to be flat. Roughly, one can thus expect that the PSD function should be independent of ν for $\nu < \nu_0$ (with a low-frequency value W_0), while it should decrease for $\nu > \nu_0$. This behaviour is observed in most cases (see figure 1).

The other relevant information is the behaviour at large ν . From the ν -power-law dependence of the PSD function tail, a local fractal dimension might be inferred from the value of the exponent in the case where it extends over a large enough range of ν -values.

Our main goal is to identify the basic mechanisms of the roughness induced by plasma etching by testing various growth models. The simplest model is purely stochastic; the system is random and uncorrelated. In this case, as for a Brownian process, $\sigma(t) \propto t^{0.5}$.

This is not what we have observed. The analysis of the experimental data plotted in figure 2 has led to $\beta = 1$, and the correlation length $\zeta(t)$ was found to follow a power law: $\zeta \propto t^{0.66}$. This means that a simple stochastic approach is not sufficient for explaining the roughness evolution induced by the plasma. This has also been observed for ion-beam erosion of various materials [4, 6].

Several other approaches can be derived from the random model simply by adding

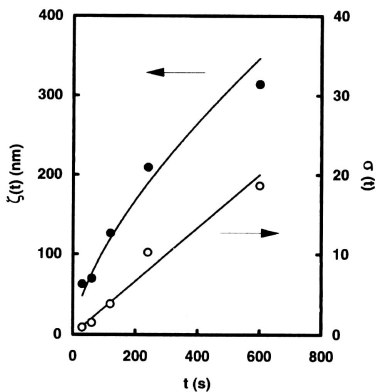


Figure 2. The correlation length $\zeta(t)$ and rms height $\sigma(t)$. The solid line is the best fit for each set of data points. $\sigma(t)$ is linear and $\zeta(t) \sim t^{0.66}$.

smoothing processes like, for instance, surface diffusion [7]. Without going into details, we already know that they predict smoother surfaces (i.e. a lower exponent of $\sigma(t)$ versus time) [7]. Since they also fail to represent the actual process, they are not considered further.

The other kind of theory uses a scaling-law formalism developed from analysis by renormalization group techniques of non-linear Langevin diffusion equations for interface growth evolution [4, 8]. We are aware that growth processes are different to erosion and sputtering, but the scaling formalism is expected to be of great help in analysing the present experimental data. This latter theory leads to the equation

$$\frac{\partial h(r, t)}{\partial t} = D_s \nabla^4 h(r, t) + D_v \nabla^3 h(r, t) + \nu \nabla^2 h(r, t) + \lambda (\nabla h(r, t))^2 + R \Omega(h, t) + \eta(r, t) \quad (3)$$

where D_s expresses surface diffusion, D_v volume diffusion, ν evaporation and redeposition, and λ is a non-linear coupling term (here it encompasses growth or etching parallel to the substrate), R is the growth (or etching) rate, Ω the shadowing solid angle (which is a non-local term) and η a noise term, uncorrelated in space and time, which generates the roughness. Each of the above-mentioned theories makes certain of these terms dominant. The most popular are the Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) theory ($D_v = D_s = R = 0$) [1, 9–12], the Kim-Kosterlitz theory [13] (developed from a restricted solid-on-solid growth model) and models based on Villain conjectures [14, 15] on one hand and shadowing instability theories [16–19] (either $D_s = D_v = 0$ or $D_v = \nu = 0$) on the other hand. Shadowing theories are used for explaining columnar growth (such as occurs in ion sputtering, explosive crystallization and viscous fingering), while the others (called hereafter KPZ-like theories) deal with kinetic roughening (such as occurs in molecular beam epitaxy [8, 14, 15], ballistic deposition [20–22], Eden growth [20], wetting [23] and adsorption [24, 25]). Generally, such theories have been tested for both $d = 1 + 1$ and $d = 2 + 1$ dimensions.

Within the framework of KPZ-like theories, the kinetic roughness width $\sigma(L, t)$ is

thought to obey the dynamic scaling hypothesis [20]

$$\sigma(L, t) \propto L^\alpha f(t/L^z) \quad (4)$$

where L is the size of the image and $f(x)$ is the dynamic scaling function, with the following asymptotic properties:

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{for } x \gg 1 \\ x^\beta & \text{for } x \ll 1, \text{ with } \beta = \alpha/z. \end{cases}$$

Thus the kinetic roughness σ for a substrate of size L grows as [1]

$$\sigma \propto L^\alpha \quad \text{for } t \gg L^z$$

and

$$\sigma \propto t^\beta \quad \text{for } t \ll L^z, \text{ where } \beta = \frac{\alpha}{z}.$$

The lateral correlation length is given by $\zeta \propto t^{1/z}$.

Another important relation is often used: $\alpha + z = a + \alpha/\beta = 2$ and this is considered as an exact result resulting from the invariance of the KPZ equation on tilting the interface by a small angle (galilean invariance) [1, 9].

Since in our case $\beta = 1$, from the above-mentioned relations, one immediately finds $\alpha = z = 1$. This is in contradiction with the time evolution of the correlation length measured experimentally, i.e. $1/z = 0.6$. Thus a KPZ-like model does not describe the roughness evolution in our case and another kind of theory has to be searched for.

Recently, very interesting calculations of columnar growth were carried out in $d = 2 + 1$ dimensions [18], involving shadowing instabilities leading to the growth of columnar microstructures. In this case the scaling law is somewhat different and originates from the dynamics of an order-disorder transition with a non-conserved order parameter; see [18, 19, 26]. In that case, we have the following relation:

$$W(v, t) \propto t^\delta F(vt^{1/z}) \quad (5)$$

which (using $\sigma \propto t^\beta$) leads to [18]

$$\delta = 2\beta + 2\frac{1}{z} \quad \text{in } 2 + 1 \text{ dimensions.} \quad (6)$$

One can thus deduce

$$\zeta \propto t^{1/z} \quad \text{and} \quad W_0 \propto t^\delta. \quad (7)$$

One of the more striking consequences of this model is that the interface width $W(t)$ increases linearly with time ($\beta = 1$). Moreover, in the framework of this model, ζ is found to scale as $t^{0.66}$ in $2 + 1$ dimensions [18] and equation (6) gives $\delta = 3.2$ as a final result. The values deduced from our experimental data are precisely $\beta = 1$ and $1/z = 0.66$. Moreover, an independent direct measurement of δ is possible through the time evolution of W_0 (not shown) [5]. We find $\delta = 3.4$, which is in close agreement with the theoretical prediction.

Thus our experiments, surprisingly, provide a direct test of the shadowing instability model. This agreement cannot be considered as merely fortuitous, because we actually do observe columnar growth in the images.

However, we must recall that the shadowing model describes growth and that our experiments deal with etching. If we recall that ions continuously create defect sites at the outermost surface where fluorine atoms are more easily bound to silicon, the rate of formation of a volatile compound, say SiF_4 , is accelerated compared to what happens on

a flat surface. This means that etching occurs predominantly at these sites, due to the lower binding energy of silicon and high local electric fields (ionic bonds between Si and F atoms). Thus the bottom of a native column is etched more quickly than the top, which is consistent with these mechanisms. Such a phenomenon has already been encountered, in fabrication of microporous silicon using electrochemical dissolution with electrolytes containing hydrofluoric acid [27, 28]. In fact, such behaviour is similar to the columnar growth that occurs as a result of shadowing during deposition: in this case, the top of the native column grows more quickly than the bottom, which is equivalent to a faster etching of the bottom. Finally, this explains why the shadowing model is successful in describing the roughness growth during etching.

In conclusion, plasma-induced roughness growth provides a good experimental test for scaling-law formalisms involved in growth models. For the first time, we present experimental results which are consistent with columnar structure growth driven by long-range shadowing instabilities. It is worthwhile to point out that this remarkable agreement has been obtained without the use of any adjustable parameter.

We gratefully acknowledge R Petri, O Vatel and E André for their participation in this work. Special thanks are due to D Henry for constant encouragement.

References

- [1] Meakin P 1993 *Phys. Rep.* **235** 189
Family F 1990 *Physica A* **168** 561
Krug J and Spohn H 1990 *Solids Far from Equilibrium: Growth, Morphology and Defects* ed C Godrèche (New York: Cambridge University Press)
- [2] Collins G W, Letts S A, Fearon E M, McEachern R L and Bernat T P 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 708
- [3] Dumas Ph, Bouffakhredine B, Amra C, Vatel O, André E, Galindo R and Salvan F 1993 *Europhys. Lett.* **22** 717
- [4] Ecklund E A, Bruinsma R, Rudnick J and Williams R S 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 1759
Ecklund E A, Snyder E J and Williams R S 1993 *Surf. Sci.* **285** 157
- [5] Petri R, Brault P, Vatel O, Henry D, André E, Dumas Ph and Salvan F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 7498
- [6] Krim J, Heyvaert I, van Haesendonck C and Bruynseraede Y 1992 *Phys. Rev. Lett.* **70** 57
- [7] Tong W M and Williams R S 1994 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 401
- [8] Das Sarma S 1993 *Proc. Int. Conf. on the Complex Geometry in Nature (Budapest, 1993)* *Fractals*, **1**, 784(19)
- [9] Kardar M, Parisi G and Zhang Z C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 889
- [10] Amar J G and Family F 1990 *Phys. Rev. A* **41** 3399
- [11] Yan H, Kessler D and Sander L M 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 926
- [12] Koblinsky P, Maritan A, Toigo F, Koplik J and Banavar J R 1994 *Phys. Rev. E* **49** R937
- [13] Kim J M and Kosterlitz J M 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2289
- [14] Villain J 1992 *J. Physique I* **1** 19
- [15] Wolff D E and Villain J 1990 *Europhys. Lett.* **13** 389
- [16] Bales G S, Bruinsma R, Ecklund E A, Karunasiri R P U, Rudnick J and Zangwill A 1990 *Science* **249** 264
- [17] Karunasiri R P U, Bruinsma R and Rudnick J 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 788
- [18] Yao J H and Guo H 1993 *Phys. Rev. E* **47** 1007
- [19] Yao J H, Roland C and Guo H 1992 *Phys. Rev. A* **45** 3903
Roland C and Guo H 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2104
- [20] Family F and Viesek T 1985 *J. Phys. A: Math. Gen.* **18** L75
- [21] Jullien R and Meakin P 1987 *Europhys. Lett.* **4** 1385
- [22] Chevrier J, Le Tanh V, Buys R and Derrien J 1991 *Europhys. Lett.* **16** 737
- [23] Lipowski R and Fischer M E 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 472
Kardar M and Indekeu J O 1990 *Europhys. Lett.* **12** 161
Andelman D, Joanny J F and Robbins M O 1988 *Europhys. Lett.* **7** 731
- [24] Pfeiffer P, Wu Y J, Cole M W and Krim J 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1997
- [25] Pfeiffer P and Cole M W 1990 *New. J. Chem.* **14** 221

- [26] Jasnow D and Vinals J 1990 *Phys. Rev. A* **41** 6910
Guo H and Jasnow D 1986 *Phys. Rev. A* **34** 5027
Guo H, Hong D C and Kurtze D A 1992 *Phys. Rev. A* **46** 18 667
- [27] Zhang X G 1991 *J. Electrochem Soc.* **138** 3750
- [28] Brault P 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 7073

STM-induced light emission of supported silver nanocrystallites

PH. DUMAS, C. SYRYKH, I. V. MAKARENKO(*) and F. SALVAN

*Groupe de Physique des Etats Condensés, UMR CNRS 6631
Université de la Méditerranée, Faculté des Sciences de Luminy
Département de Physique - Case 901, 13288, Marseille, France*

(received 25 July 1997; accepted in final form 13 October 1997)

PACS. 79.60Jv – Interfaces; heterostructures; nanostructures.

PACS. 61.16Ch – Scanning probe microscopy: scanning tunneling, atomic force, scanning optical, magnetic force, etc.

PACS. 73.20Mf – Collective excitations (including plasmons and other charge-density excitations).

Abstract. – A Scanning Tunneling Microscope (STM) is used to excite individually localized plasmons in the tunneling gap between the probe tip and small supported silver particles. A blue shift of the maximum of the resonance when the thickness of the crystallite is decreased down to the nanometer is reported and explained in the framework of existing models.

Light emission from inelastic electron tunneling has been a matter of considerable interest. Forbidden in ideally planar junctions, its observation has been reported for configurations implying rough electrodes [1] or when one electrode was made of small metallic particles [2]. These last experimental results have been explained in the framework of the classical dielectric theory, while taking into account the peculiar geometry of the tunnel cavity [3]. STM-induced light emission from atomically flat metallic samples has also been reported [4]. In this last case, the above-mentioned model has been adapted to the STM junction to interpret the data [5]. The tip apex is modelled by a metallic sphere which in proximity of the surface creates the cavity. The resonance of this sample-vacuum-tip cavity depends on its geometry (gap spacing and tip radius) and on the dielectric functions of both tip and sample.

A strong interest in measuring the spectrum emitted from single supported nanoparticles excited by the fluctuations of the tunneling current in a given STM configuration has emerged since it would provide useful information about its optical properties. The technique has already been successfully applied to several nanostructures such as metallic aggregates (including Ag) [6], C60 compounds [7] or porous silicon [8]. When questing for similar information, optical near-field microscopy has also demonstrated highly interesting abilities [9].

(*) Permanent address: Ioffe Institut, Polytechnitscheskaya 26, 194021, St. Petersburg, Russia.

In this letter, we present Light Emission Scanning Tunneling Microscopy (LESTM) experiments performed on individual isolated silver nanocrystallites supported on a flat silicon substrate. It is the first time to our knowledge that *spectral* results from *individual* nano-objects using STM are reported.

All experiments have been performed in ultra-high-vacuum conditions with standard surface analysis facilities. The substrates are cut from well-oriented highly boron-doped Si wafers from different manufacturers ($\sim 10^{19}$ at \cdot cm $^{-3}$). They are first cleaned by direct current heating up to 1250 °C. They are then annealed at high temperature (typically 800 °C) to allow equilibrium between the bulk boron concentration (1 B atom for 10^4 Si atoms) and the enhanced δ -doped subsurface layer (up to 1/3) [10]. Although the configuration with the B atom in the substitutional site underneath the Si adatom corresponds to the energetically most favorable situation, thermal activation is necessary to obtain an equilibrium state within a reasonable experimental time. Depending on the annealing temperature, different boron surface concentrations are obtained. This leads to a Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure with a tunable density of Si dangling bonds. More precisely, the lower the annealing temperature, the higher boron surface concentration and, consequently, the fewer the Si dangling bonds. Since dangling bonds act as nucleation centers, the surface concentration of boron affects further deposition and is a useful extra parameter to monitor growth.

Metal was evaporated from Ag beads on a heated tungsten filament at a rate around 1 ML \cdot min $^{-1}$. The substrate was held at 400 °C during deposition. This temperature is chosen high enough so that crystallization of the deposited silver occurs while the B surface concentration is not modified within the preparation time.

For the LESTM experiments, growth parameters were adjusted to prepare samples exhibiting quasi-2D silver crystallites with a density around $5 \cdot 10^{+6}$ islands \cdot cm $^{-2}$. The lateral extension of the islands is typically 10 to 20 nm. The height distribution function (measured from STM data) reveals that triple and sextuple atomic-layers crystallites are far predominant in such cases.

If sufficient bias is applied to the junction, light is emitted when the tip is scanned over the crystallites and no light is detectable when the tip stands, between the islands, above flat areas of the substrate. A contrast of 100% in the photon map is thus emphasizing the *chemical difference* between the silver islands and the silicon substrate.

Light emission from metallic samples in STM has been related to the radiation from localized plasmon modes of the tip-vacuum-sample junction. Short-range contrast in the photon map at step edges has been assigned to the variation in the excitation probability by the tunneling current [6]. Indeed, the power spectrum of the emitted radiation contains the inner product $\langle \mathbf{d} \cdot \mathbf{j} \rangle^2$ between the dipole \mathbf{d} of the plasmon and the excitation tunneling current [11]. Given the lateral extent of the dipole (several nm), \mathbf{d} can be considered as constant at the atomic scale but \mathbf{j} , while scanning a step edge in the constant current mode, will follow the local surface normal with the STM lateral resolution. Thus, taking the topography (fig. 1, top) as input data, we have computed the excitation probability map and have found a very satisfactory comparison (fig. 1, bottom) with the simultaneously acquired photon map (fig. 1, middle) only if \mathbf{d} was assumed to be perpendicular to the surface plane. This simulation confirms us the direction of the dipole but also evidences that the short-range contrast of the photon map mainly contains information already present in the topography.

On the basis of this information, *optical spectra* have been acquired in the middle of (111) face of *flat* silver crystallites (see fig. 2) to avoid any further geometrical complication in the analysis. We have observed a very good reproducibility of the shape of the spectra using different tips on top of similar islands. This indicates that our data are not sensitive to atomic details of the tip geometry.

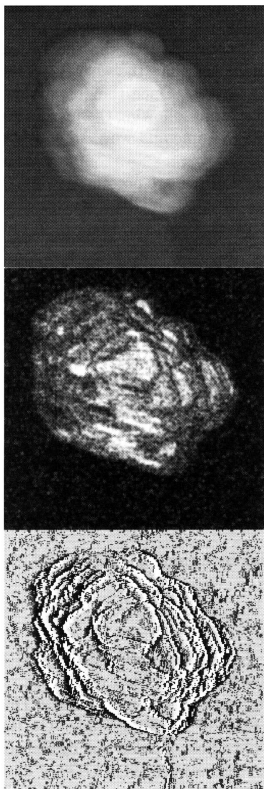


Fig. 1

Fig. 1. - Topography (top), photon emission (middle) and calculated excitation probability map (bottom) of the same, faceted Ag crystallite (20 nm wide).

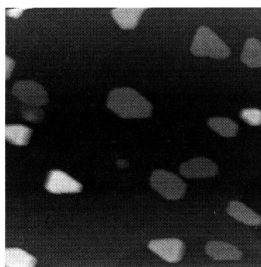


Fig. 2

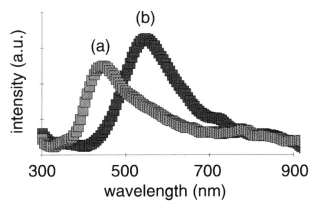


Fig. 3

Fig. 2. - STM image (200 nm \times 200 nm \times 2 nm) of 1 ML of Ag deposited at 400 °C onto a B/Si(111) substrate.

Fig. 3. - Typical spectra obtained on flat crystallites of 3 (a) and 6 (b) atomic-layers height. The maxima are separated by half a volt.

When light is emitted, the intensity of the tunneling current is found to affect only the intensities of the optical spectra without changing their shape. Also, no significant change in the position of the maximum is observed when the tip/sample distance is changed within the tunneling regime. If the bias is increased at constant current, the spectrum is enriched in blue components and its maximum is blue-shifted. This is consistent with the theoretical calculations [3] but also with the simple qualitative consideration that the energy of the electrons has to be high enough to excite the modes of the cavity. Once the (crystallite-dependent) threshold is reached, the maximum of the resonance stops following the increase of the applied tunnel voltage. We are then beyond the bias-limited regime and we shall consider that the mode of the cavity is reached.

Typical spectra, acquired in these conditions on different crystallites, are presented in fig. 3. Two main observations can be done. Firstly, as observed in previous work [4] for crystals, the maxima in energy are far below the plasmon energy for bulk silver. Secondly, more than half a volt separates the position of the two peaks.

The lateral dimensions of the islands being larger than the lateral extension (typically 5 nm) of the tip-induced plasmon [12], we consider them as thin films. Moreover, we have checked that the lateral extension of the island has no influence on the shape of the spectrum but that its *height is the important parameter of the problem* and observed that, *the thinner the crystallite, the higher the resonance frequency*.

Our discussion is organized in two steps on the basis of the following remarks. Since our data clearly show the influence of the thickness on the energy of the measured plasmon mode, but via optical spectra obtained in a peculiar tunneling geometry, we have to evaluate separately these two effects if we want to get intrinsic information on the silver film. We thus first discuss the modification of the resonance energy caused by the STM geometry on the basis of existing literature which provide relevant information about the noticeable red shift of the cavity compared to the Ag bulk value. Then, we discuss the blue shift of the spectra when the thickness is decreased.

For two electrodes of the same free-electron metal separated by a tunneling distance d , the first resonance (ω_{stm}) of the cavity can be written as [3]

$$\omega_{\text{stm}} = \omega_p \cdot (d/8r)^{1/4},$$

where r is the tip radius and ω_p the plasmon pulsation of the metals in the Drude model. Although simple, this model can be used as a guideline for the first part of our discussion.

In a STM experiment, typical values of d and r are, respectively, 1 and 10 nm. This leads to drastic changes of ω_p which can be lowered to one third of its initial value. On the same theoretical basis, more realistic numerical calculations have been carried out by Berndt *et al.* [4] for the noble metals. They have found a good agreement between their LESTM data and computational results, justifying the relevance of this approach.

The red shift due to the geometry being explained, we now face the problem of the relation between the spectra and the Ag island thickness. Whatever the complexity of the model used, ω_{stm} would depend on geometrical factors (of the cavity) and dielectric ones (of both electrodes). Factors involving the tip (dielectric and geometrical ones) are independent of the probed crystallite. The reproducibility of our spectra when repositioning the tip on top of a previously studied crystallite allows us to rule out any strong influence of potential tip changes (shape or coating). Moreover, we recall that using different tungsten tips shows no significant influence on the results.

An important geometrical parameter is the tunneling distance d . Although tunneling conditions (current and bias) are the same, d can suffer some slight change from aggregate to aggregate. However, a variation of 0.1 nm around a typical vacuum gap of 1 nm (*i.e.* a relative

change of 10%) can be considered as large and would not affect significantly the position of resonance (typically less than 3%) because of the low value of the exponent in the above equation. We have also checked that purposely changing the distance, (through the tunneling current) had no measurable influence on the peak position in our conditions. The tunnelling gap can thus be considered as constant.

The only remaining parameter which can thus have an influence on the resonance is the electronic structure of the silver crystallite itself. We conclude that the measured effects are a signature of changes of the dielectric response of the silver crystallites when their thickness is reduced. In our conditions (diameter:height aspect ratio always above 10:1), the shape of the aggregates is expected to have only negligible effects [13]. Indeed we did not observe any influence of the lateral extension of the crystallite.

At this stage, it is worth mentioning that the optical spectra obtained on top of the 6ML height crystallites are similar to the spectra which can be recorded on Ag monocrystals. This result is supported by recent Full Potential Linear Muffin Tin Orbitals calculations which confirm that the bulk electronic properties of Ag are already reached for 6 atomic layers slabs [14]. Also, several other experimental works on Ag, based on classical optical or electron energy losses probes, mention the blue shift of the resonance when the average thickness of the structures (or the equivalent inverse parallel transfert momentum) is decreased below the same typical value [15]-[17].

At last, this peculiar dependence (compared to other metals such as Al, Na, K or Cs) is successfully described by theory, taking into account the Ag specific screening of "free" $5sp$ electrons by "bound" $4d$ electrons [18], [19] which is shown to be less and less efficient in films as thin as the ones we have probed.

In conclusion, we have presented LESTM optical spectra recorded on individual isolated flat silver crystallites of nanometric height. Most of the observed LESTM features are consistent with previous experimental work on metallic crystals. However, a crystallite specific size effect, previously observed only through macroscopic averaging probes, is evidenced. It is shown that the local resonance moves away from the bulk behaviour below 6ML and shifts to higher energy when the thickness of the crystallite decreases. The resonance is blue-shifted by more than half an eV when the thickness reaches the nanometer. Our data clearly show the ability of the spectral analysis of LESTM to get qualitative physical insight into the optical properties of metal nanostructures.

It is a pleasure to acknowledge Y. BORENZTEIN, T. LOPEZ-RIOS, P. JOHANSSON and G. TRÉGLIA's group for their interest and discussions. This work was supported by the French Ministère de l'Éducation Nationale de la Recherche et de la Technologie (MENRT) and French Délégation de la Recherche Etudes et Techniques (DRET). Support of the Université de la Méditerranée for one of us (IM) is also acknowledged.

REFERENCES

- [1] LAMBE J. and MCCARTHY S. L., *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976) 923.
- [2] HANSMAN P. K. and BROIDA H. P., *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 545.
- [3] RENDELL R. W. and SCALAPINO D. J., *Phys. Rev. B*, **24** (1981) 3276.
- [4] BERNDT R., GIMZEWSKI J. K. and JOHANSSON P., *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 3796.
- [5] JOHANSSON P., MONREAL R. and APELL P., *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 9210.
- [6] BERNDT R. and GIMZEWSKI J. K., *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 4746.

- [7] BERNDT R., GAISCH R., GIMZEWSKI J. K., REIHL B., SCHLITZER R. R., SCHNEIDER W. D. and TSCHUDY M., *Science*, **262** (1993) 1425.
- [8] ITO K., OHYAMA S., UEHARA Y. and USHIODA S., *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 2536
- [9] TRAUTMAN J. K., MACKLIN J. J., BRUS L. E. and BETZIG E., *Nature*, **369** (1994) 40; HESS H. F., BETZIG E., HARRIS T. D., PFEIFFER L. N. and WEST K. W., *Science*, **264** (1994) 1740.
- [10] THIBAUDAU F., ROGE T. P., MATHIEZ P., DUMAS PH. and SALVAN F., *Europhys. Lett.*, **25** (1994) 353 and references therein.
- [11] TSUKADA M., SCHIMIZU T. and KOBAYASHI K., *Ultramicroscopy*, **42-44** (1992) 360.
- [12] JOHANSSON P., PhD Thesis, 1991, Chalmers University, Sweden.
- [13] ROYER P., GOUDONNET J. P., WARMACK R. J. and FERRELL T. L., *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 3753.
- [14] SAWAYA S. *et al.*, CRMC2, Marseille, private communication.
- [15] SUTO S., TSUEI K. D., PLUMMER E. W. and BURSTEIN E., *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989) 2590.
- [16] ROCCA M., BIGGIO F. and VALBUSA U., *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 2835.
- [17] BORENSZTEIN Y., ROY M. and ALAMEH R., *Europhys. Lett.*, **31** (1995) 311.
- [18] LIEBSCH A., *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 145.
- [19] FEIBELMAN P., *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 788 (Comment).

Direct Observation of Individual Nanometer-Sized Light-Emitting Structures on Porous Silicon Surfaces.

PH. DUMAS, M. GU, C. SYRYKH, J. K. GIMZEWSKI (*), I. MAKARENKO (**)
A. HALIMAOUI (***) and F. SALVAN

*GPEC, URA CNRS 783, Faculté des Sciences de Luminy, Département de Physique
Case 901, 13288 Marseille Cedex 9, France*

(received 22 March 1993; accepted 21 May 1993)

PACS. 61.16D – Electron microscopy determination (inc. scanning tunnelling microscopy methods).

PACS. 73.20D – Electron states in low-dimensional structures (inc. quantum wells, superlattices, layer structures and intercalation compounds).

PACS. 78.60 – Other luminescence spectra and radiative recombination.

Abstract. – We present the first observations of nanometer resolution mapping of visible-light emission from 85% porous silicon. Using an STM tip as a local source of electrons to excite cathodoluminescence, simultaneous topographic and light intensity profiles are reported. The photon maps reveal contrast in emission intensity on a scale relevant to the proposed dimensions of the luminescence process (~ 4 nm). We suggest that excitation of individual quantum confinement structures has been observed. The technique overcomes the wide disparity in length scales of the photons ($(600 \div 900)$ nm) and the characteristic size of the origins of the luminescence ($(1 \div 5)$ nm) which have precluded previous experimental correlations of structural and luminescent behaviour.

The modification of crystalline silicon—which has an indirect gap E_g of only 1.17 eV—into a spongelike structure which emits light efficiently in the visible spectral range at room temperature is a breakthrough in materials research [1,2]. Porous silicon is a candidate material for optoelectronic components which are compatible with conventional VSLI technology. However, problems of degradation of photoluminescence (PL) in the presence of oxygen [3], under photoillumination [4], thermal annealing [5] and mechanical stress [6] have to be understood and overcome. Our understanding of the physics underlying the origins of PL activity, which is essential to the development of porous silicon (PS) for device fabrication, does contain some controversy. The unusual optical properties of PS are generally accepted to result from the original proposal that quantum confinement effects on the nanometer scale determine

(*) Visiting Professor: IBM Research Division, IBM Zurich Research Laboratory, 8803 Rüschlikon, Switzerland.

(**) Visiting Professor: Optic of Surfaces, A. F. Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia.

(***) CNET-Meylan, BP 98, 38243 Meylan, France.

the light emission characteristics [1,2]. Transmission electron microscopy (TEM) has shown that PS contains nanocrystalline structures with widths of < 3 nm; nevertheless, although they are postulated to be responsible for the photoluminescence activity of PS, a direct correlation has not been established experimentally to date [2].

Calculations by Buda *et al.* [7] have demonstrated that silicon wires with diameters of ~ 1.5 nm exhibit a direct gap at $k = 0$, as well as shifting the band gap energy (E_g) into the visible region of the spectrum. Similar conclusions were reached by Proot *et al.* [8]. Radiative recombination of photoexcited carriers in such nanometer-sized columns is currently thought to be responsible for the strong photoluminescence. Gardelis *et al.* concluded that radiative recombination occurs in 1D or 0D excitons confined in free-standing quantum wires from a comparison of an IR and a visible spectrum [9]. Raman and PL spectra also show an interesting correlation, and crystalline structures, $(2 \div 3)$ nm in size, were deduced from the Raman spectra [10]. While X-ray diffraction studies indicate elongation of pore structure perpendicular to the surface of highly doped Si(100) substrates [11], the quantum wire concept has been challenged by the proposal that quantum confinement in nanometer-sized clusters is responsible for visible emission [12, 13]. Aside from the geometric aspects, the role of chemical effects of Si-O-H and Si-H terminated dangling bonds on the some 20% Si atoms present at the void interface in highly porous samples has also been proposed as an active ingredient in PL activity [14, 15].

From this state of affairs, it is clear that further experimental characterization is required. Ideally, this requires a correlation of the luminescence ($\lambda \sim (600 \div 900)$ nm) with structural features on the scale of several nanometers. The mismatch in characteristic dimensions of the photons and the active structure contribute to the difficulty in using conventional microscopic tools.

Local-probe techniques such as atomic-force microscopy (AFM) [16, 17] and scanning tunnelling microscopy (STM) [18] have been used with only limited success to date to clarify the structure and morphology of PS surfaces. In the repulsive mode of operation, the forces exerted by the tip on this delicate material in AFM present serious surface damage and image interpretation problems. At highest resolution, only features in the lateral scale of $(10 \div 60)$ nm have been reported [16, 17]. STM studies also suffer from the problem of sufficient electrical conduction in PS and irreproducible imaging was reported to occur [18].

In this letter, we report the first observations of cathodoluminescence (CL) from PS using the STM as a local excitation source as well as topography with a resolution of ~ 1 nm. With respect to conventional CL studies, the low energies involved (eV compared to tens of keV) minimize the damage to the delicate microstructure [19]. Halimaoui *et al.* [20] and later Koshida and Koyama [21] have shown that electroluminescence occurs during anodization [22]. We demonstrate that simultaneous measurement of the light emission (photon mapping) with surface topography reveals changes in photon emission intensity on a nanometer scale which correlates with surface structural features. Our results provide the first direct visualization of photon emission from PS on a scale appropriate to the dimensions postulated where quantum confinement takes place and which determines its optical properties.

The PS samples were prepared by electrochemical anodization of *p*-type Si(100) wafers in concentrated HF [20]. In an extensive optimization process, it was established that reproducible STM imaging could be conducted on thin PS layers only. We ascribe this problem typical for low-conductivity semiconductors [23] to a spreading resistance extending into the PS surface. Using PS layers with a thickness of ~ 50 nm enabled stable and reproducible imaging as well as observation of both photo- and cathodo-luminescent activity. Various films of porosities of 17%, 45%, 65% and 85% were studied. The samples were investigated without further treatment in two different STM systems operating in an

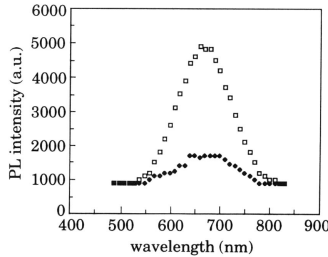


Fig. 1. – Room temperature PL spectra of 85% PS. The sample was excited with the UV (476 nm) lines of an argon ion laser, at a power density of ~ 10 mW/cm². The upper curve was for a 200 nm thick (\square) sample and the lower curve for a 50 nm thick (\blacksquare) sample.

ultrahigh vacuum (UHV) environment which are described elsewhere [24]. In these experiments, light was collected from the tip surface region, in the constant-current mode and collected by a low- f -number lens mounted in UHV. With the source at the focal point light was transmitted as a parallel beam through a viewport and refocused using an externally mounted lens onto a Peltier cooled photomultiplier (PM) ⁽¹⁾. The PM was used in the pulse-counting mode and the number of counts per image pixel was stored as a photon map simultaneously with the topographic image.

For the Si substrate and PS layers with porosities of $< 65\%$, we did not detect significant emission with the PM, whereas the 85% PS samples exhibited useful count rates ($\sim 5 \cdot (10^2 \div 10^4)$ c.p.s./nA) with much weaker emission detected from the 65% sample ($< 10^2$ c.p.s./nA). This observation is in qualitative agreement with separate investigations of their photoluminescent characteristics. Figure 1 shows photoluminescence spectra obtained using a scanning optical spectrometer equipped with the PM used in this study for two different sample thicknesses. (No correction for photomultiplier sensitivity has been made.) Both the 50 nm thick and 200 nm thick films exhibit a maximum at $\lambda \sim 670$ nm. The intensity ratio scales approximately with the film thickness. This illustrates that the thin-films PL activity is similar to the more representative thick sample. Acquisition of CL spectra excited by STM with the current system proved difficult and requires the use of a CCD detector which is currently being installed on our system.

Figures 2a), b) show two examples of a sequence of some 100 topographic images we recorded at constant set tunnel current of PS on various length scales. While the topography is fairly structureless and flat on the scale of several tens of nanometers, it is typified by a fine random granular structure with characteristic dimensions of $\sim (1 \div 5)$ nm. No evidence of preferential crystallographic structuring is observed in any of our data. A 2D power spectral-density analysis of various images (not shown) indicates a typical length scale half-width at half-maximum (HWHM) at ~ 20 nm. Although the role of tip shape is involved in the interpretation of STM images from rough surfaces, repeated experiments with different tips showed essentially similar roughness characteristics. Figure 3 shows a very high resolution topograph rendered as a 3D pseudoilluminated image illustrating the smallest features detected on the PS surface. They comprise protrusions ~ 1 nm in height and down

⁽¹⁾ We used a red-sensitive multialkali photocathode (R 374, Hamamatsu).

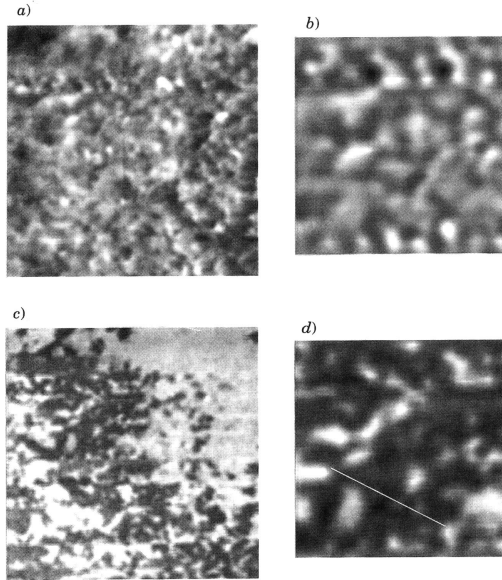


Fig. 2. – Series of STM grey scale topographs of 85% PS. *a*), *b*) with scan ranges of 200 and 68 nm, respectively. Grey scales correspond to 4.8 and 3.5 nm, respectively. *c*), *d*) simultaneous photon maps. Images recorded with $V_t = -5$ V at a constant set current of 5 nA.

to $(1 \div 5)$ nm in size superimposed upon the longer-range granular roughness. These small features are on the scale expected for quantum confinement effects [7].

Figures 2*c*), *d*) show photon maps recorded simultaneously with the accompanying topographs in fig. 2*a*), *b*) illustrating that emission is far from uniform. The light emission pattern can be described as a collection of individual emitting areas with characteristic dimensions of several nanometers separated only by darker patches. In fig. 2*b*) individual emission areas as small as $(2 \div 6)$ nm can clearly be resolved. Figure 4 shows cross-sections of topography and photon mapping taken from fig. 2*c*) and *d*) to illustrate the dimensions of the light-emitting structures quantitatively. We calculate a full width at half-maximum (FWHM) of ~ 4 nm in the emission section.

The observation of light emission from highly porous Si, but not from the crystalline or lower-porosity samples, rules out the possibility that we are observing an inverse photoemission process which with STM occurs with a lower probability but which can be nevertheless observed at higher tunnel currents on Si(111) surfaces [25,26]. STM-induced luminescence studies of GaAs heterostructures [27,28] and CdS(1120) surfaces [29] have been interpreted in terms of a model where luminescence comprises three stages: vacuum tunnelling from tip to surface, transport of electrons into the semiconductor and radiative recombination. We shall use this conceptual description to discuss the photon maps. The

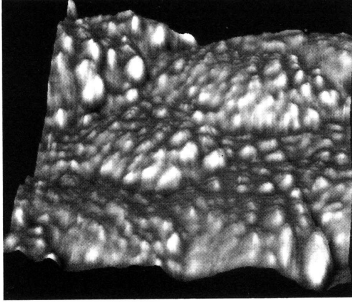


Fig. 3.

Fig. 3. – High-resolution STM topograph of a $(25 \times 25) \text{ nm}^2$ area of 85% PS rendered as a 3D pseudocolor image. Image recorded with $V_t = -5 \text{ V}$ at a constant set current of 1 nA.

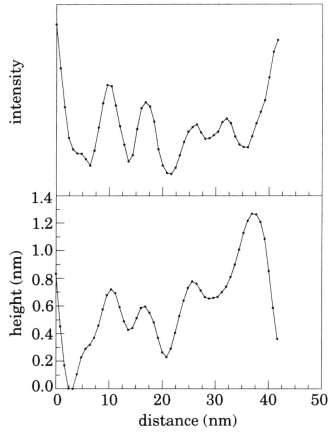


Fig. 4.

Fig. 4. – Cross-sectional profiles of topography (bottom) and photon intensity (top) extracted from the section indicated in fig. 2d).

injection process of ballistic electrons, using STM, into a *single-crystal* semiconductor follows conservation of energy and momentum parallel to the surface similar to ballistic electron emission microscopy (BEEEM) which tends to focus the electrons [27]. In PS the situation is more complex, since the active structures themselves probably have widths smaller than the injection cone below the surface. Furthermore, the diffusion length of the thermalized electrons is expected to be much greater than the width of the structures. Radiative recombination is therefore expected to occur within the filaments. The observation of small light-emitting patches of the surface is consistent with such a picture. The role of band bending or the potential distribution within a quantum wire has not been addressed. In order not to damage or touch the PS surface, a tunnel voltage $3 < |V_t| < 15 \text{ V}$ is required. The lower limit exceeds $E_g = 1.8 \text{ eV}$ by some $\sim 1 \text{ V}$. Given that the samples are almost intrinsic, this implies a considerable voltage drop ($\sim 2 \text{ V}$) in the PS layer [23].

In summary, we have shown that photon mapping of PS using STM can be used non-destructively to obtain topographic and photon emission maps of the surface on the nanometer scale. High-resolution topographs reveal features with lateral dimensions on the scale of $(1 \div 5) \text{ nm}$ which is in agreement with current models supporting quantum confinement effects. Photon maps illustrate that these areas emit visible light in the wavelength range of $(600 \div 900) \text{ nm}$. We propose that electron injection into quantum-confined structures followed by ballistic transport and radiative recombination in the structure is responsible for visible-light emission. We are currently setting up a system to resolve spectrally emission, which should enable the characteristics of individual quantum wires to be resolved. The

results presented here indicate the feasibility of injection into individual nanometer-sized areas and of obtaining spatial resolution of the emission process in porous silicon.

* * *

We wish to thank H. ROHRER for his support. We thank M. PARRINELLO, W. ANDREONI, B. REIHL and C. TRAGER-COWAN for useful discussions. R. R. SCHLITTLER provided essential assistance with technical aspects of this work. One of us (MG) is supported by a World Laboratory Fellowship and the work itself was supported by the French DRED and DRET.

REFERENCES

- [1] CANHAM L. T., *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1046.
- [2] CULLIS A. G. and CANHAM L. T., *Nature*, **353** (1991) 335.
- [3] TISCHLER M. A., COLLINS R. T., STATHIS J. H. and TSANG J. C., *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 639.
- [4] COLLINS R. T., TISCHLER M. A. and STATHIS J. H., *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1649.
- [5] TSAI C., LI K. H., SARATHY J., SHIH S. and CAMPBELL J. C., *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2814.
- [6] FRIEDERSDORF L. E., SEARSON P. C., PROKES S. M., GLEMBOCKI O. J. and MACAULAY J. M., *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 2285.
- [7] BUDA F., KOHANOFF J. and PARRINELLO M., *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 1272.
- [8] PROOT J. P., DELERUE C. and ALAN G., *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1948.
- [9] GARDELIS S., RIMMER J. S., DAWSON P., HAMILTON B., KUBIAK R. A., WHALL T. E. and PARKER E. H. C., *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2118.
- [10] TSU R., SHEN H. and DUTTA M., *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 112.
- [11] BELLET D., DOLINO M., LIGEON M., BLANC P. and KRISCH M., *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 145.
- [12] XIE Y. H., WILSON W. L., ROSS F. M., MUCHA J. A., FITZGERALD E. A., MACAULAY J. M. and HARRIS T. D., *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 2403.
- [13] FURUKAWA S. and MIYASATO T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L-2207.
- [14] BRANDT M. S., FUCHS H. D., STUTZMANN M., WEBER J. and CARDONA M., *Solid State Commun.*, **81** (1992) 307.
- [15] XU Z. Y., GAL M. and GROSS M., *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 1375.
- [16] GEORGE T., ANDERSON M. S., PIKE W. T., LIN T. L., FATHAUER R. W., JUNG K. H. and KWONG D. L., *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 2359.
- [17] SARATHY J., SHIH S., KIM JUNG, TSAI C., LI K. H., KWONG D. L., CAMPBELL J. C., SHUEH-LIN YAU and BARD A. J., *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 1532.
- [18] GOMEZ-RODRIGUEZ J. M., BARO A. M. and PARKHUTIK V. P., *Appl. Surf. Sci.*, **44** (1990) 185.
- [19] BATSTONE J. L., TISCHLER M. A. and COLLINS R. T., *Proceedings of the L Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, edited by G. W. BAILEY, J. BENTLEY and J. A. SMALL (San Francisco Press Inc., San Francisco, Cal.) 1992.
- [20] HALIMAOU A., OULES C., BOMCHIL G., BSIESY A., GASPARD F., HERINO R., LIGEON M. and MULLER F., *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 304.
- [21] KOSHIDA N. and KOYAMA H., *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 347.
- [22] DI MARIA D. J., KIRTLEY J. R., PAKULIS E. J., DONG D. W., KUAN T. S., PESAVENTO F. L., THEIS T. N., CUTRO J. A. and BRORSON S. D., *J. Appl. Phys.*, **56** (1984) 401.
- [23] FLORES F. and GARCIA N., *Phys. Rev. B*, **30** (1984) 2289.
- [24] BERNDT R., SCHLITTLER R. R. and GIMZEWSKI J. K., *J. Vacuum Sci. Technol. B*, **9** (1991) 573.
- [25] GIMZEWSKI J. K., REIHL B., COOMBS J. H. and SCHLITTLER R. R., *Z. Phys. B*, **72** (1988) 497.
- [26] HIZHODA S., *Solid State Commun.*, **84** (1992) 173.
- [27] ABRAHAM D. L., VEIDER A., SCHÖNENBERGER CH., MEIER H. P., ARENT D. J. and ALVARADO S. F., *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 1564.
- [28] RENAUD PH. and ALVARADO S. F., *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 6340.
- [29] BERNDT R. and GIMZEWSKI J. K., *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 14095.

Scanning-tunneling-microscopy-induced optical spectroscopy of a single GaAs quantum well

Ph. Dumas,^{a)} V. Derycke, I. V. Makarenko,^{b)} R. Houdré,^{c)} P. Guaino, A. Downes, and F. Salvan

Groupe de Physique des Etats Condensés, UMR CNRS 6631, Marseille, France

(Received 15 May 2000; accepted for publication 3 October 2000)

We have investigated the scanning-tunneling-microscopy-induced light emission originating from a single GaAs quantum well. The 5-nm-thick quantum well was confined between a 30-nm-thick AlAs barrier (grown onto a GaAs substrate) and the vacuum tunneling gap. Low currents ensured a nonintrusive investigation of the surface. Optical spectroscopy of the light emitted while injecting electrons from the tip revealed two peaks associated with the band-to-band recombination in the bulk GaAs (at 1.43 eV), and with the electronic transition in the surface quantum well (at 1.52 eV). The surface sensitivity of the technique is evidenced and the quantum efficiencies of both processes are estimated. © 2000 American Institute of Physics. [S0003-6951(00)03149-1]

While seeking a spectroscopic local probe,¹ Binnig and Rohrer invented the scanning-tunneling microscope (STM). However, their original pioneering idea remained, and today spectroscopic measurements cover all fields of scanning-probe microscopy.² In 1988, the detection of light from the tip-sample region of a STM was demonstrated.³ The combination of the high lateral resolution of STM together with the analytical possibilities of optics seemed promising. In time, spectral analysis of the emitted light proved to be a powerful tool for understanding the processes involved and is now widely preferred to total yield photon counting.

Most of the spectroscopic measurements to date have been performed on metallic samples. It has been shown that light emission in STM could be explained by a model invoking localized plasmons on the tip-sample region.⁴ For STM-induced light emission from direct-band-gap semiconductors, the prominent process is different: light is emitted after electron-hole recombination, the emitted photons having energies equal to that of the band gap.⁵ Spectroscopic measurements from semiconductor quantum structures have already been reported.⁶ However, in most cases, the set current used was too high to be compatible with stable, nondestructive tunneling. Recently, studies of GaAs quantum wells at moderate operating conditions have been reported. However, either a single quantum well (QW) was observed by the wedge after cleavage,⁷ or buried QWs below a 20-nm-thick barrier were investigated.⁸ Neither of these studies demonstrate the surface sensitivity of the technique, nor do they allow a direct visualization of the nanostructure shape or quality through the STM images.

In the present letter, we report light emission from a single GaAs QW located at the surface, simultaneously observed by STM at moderate tunneling current.

Samples were prepared by molecular-beam epitaxy starting with a highly *p*-type doped GaAs(001) surface onto which a 30-nm-thick AlAs barrier was grown. Subsequently,

5 nm of GaAs were epitaxially grown. Intentional doping of both the substrate and the QW is 10^{18} . The surfaces were protected by an As cap obtained by exposing the cooled samples to an As partial pressure. After loading the samples into the STM-equipped ultra-high-vacuum system, the As cap layer was sublimated at $\sim 400^\circ\text{C}$. The homemade STM has an open design for advantageous photon collection. Concerning the optical system, a high *f*/number lens collects the photons within a solid angle of 0.8 sr, and a second lens focuses them into the input of an optic fiber. The output of the fiber acts as the entrance slit (width 0.150 mm) of the dispersion system. The imaging spectrograph is coupled to a back-illuminated charge-coupled-device camera operated at 140 K. The resulting bandwidth extends from 280 to 960 nm linearly over 512 pixels. The estimated yield of emitted photons around the GaAs band gap is 0.002. The finite size of the entrance slit limits the full width at half maximum (FWHM) to 7 nm, or 12 meV at 1.5 eV. All experiments were performed at room temperature ($kT \sim 25$ meV).

Figure 1 shows typical (001) surfaces after removal of the As cap. They show the same trend as previously reported studies.⁹ The islands observed in the inset are attributed to extra As remaining on the surface, which is removed by further annealing. Figure 1 evidences the rows of the As-rich 4×2 reconstruction. We note that, at this scale, only two surface heights can be distinguished, separated by one atomic step. Although tunneling proved possible in both polarities, a positively biased sample was required for photon emission. When the STM tip injects low-energy electrons into the conduction band of a GaAs p^+ sample, they are likely to encounter majority carriers (holes) from the *p*-type sample with which to recombine, and photons are emitted. Their spectral analysis shows that light emission occurs with energy equal to that of the band gap.

While investigating the QW sample in STM mode, the emitted photons were collected and spectrally analyzed. Figure 2 shows a spectrum acquired in 30 s with a regulation current of 1 nA and a sample bias set to +2.3 V.

All spectra can be fitted by two Gaussian curves (FWHM $\sim 3kT = 75$ meV). In Fig. 2, the prominent compo-

^{a)}Electronic mail: dumas@gpec.univ-mrs.fr

^{b)}Also at: Ioffe Institut, St. Petersburg, Russia.

^{c)}Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland.

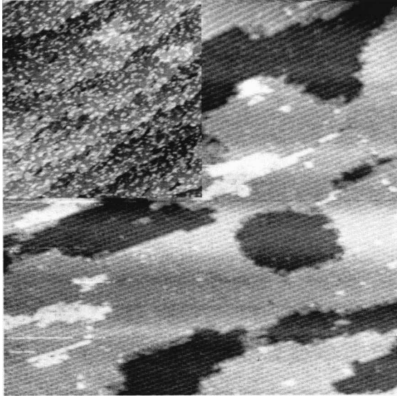


FIG. 1. STM topographical images of the GaAs(001) surface after removal of the As cap, when the surface has not been heated enough (inset) and after proper sublimation of the cap layer (400 °C, 30 min). Both images are 100 nm square.

ment is associated with the luminescence of the GaAs bulk material ($E_{\text{gap}} = 1.43 \text{ eV}$) while the other is clearly visible at 1.52 eV. Within the bias range between -4 and $+4 \text{ V}$, light is detected only when injecting electrons into the sample above 2.2 eV, which corresponds to the AlAs conduction-band minimum (Fig. 3). The positions of the peaks do not shift with the applied bias but the total yield increases with increasing bias. Moreover, the proportion of 1.43 eV photons with respect to 1.52 eV photons increases when the bias increases.

The structure of the device (see Fig. 3) was designed to obtain 0.1 eV of electronic confinement within the band-bending region at the GaAs/vacuum interface. The emission peak, observed at 1.52 eV, is thus in good agreement both with our expectations and with recent spectroscopic data from closely related samples.^{7,8} We assign the origin of this emission to the transition between the first electronic confined level ($n=1$) and the majority carriers (holes) of the heavily p -doped sample.

It is generally assumed that this kind of STM-induced radiative electron-hole recombination occurs beyond the surface bandbending region.^{7,8,10}

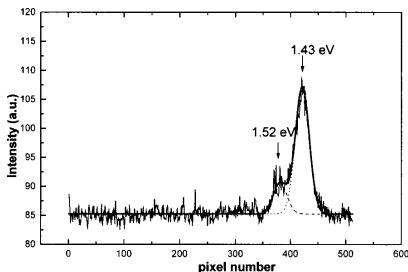


FIG. 2. Typical STM-induced optical spectrum ($I = 1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = +2.3 \text{ V}$).

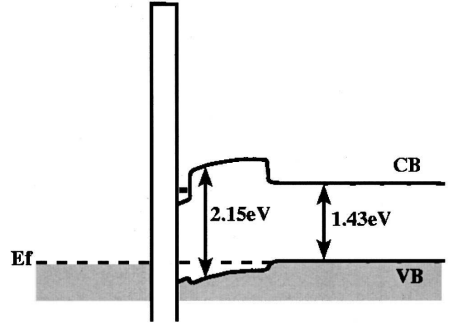


FIG. 3. Schematic of the band structure at zero bias. From left to right: tip, vacuum, GaAs QW, AlAs barrier, and GaAs substrate.

In the framework of this model, emission from our surface QW should not be detected because holes are lacking (see Fig. 3). Other explanations must be invoked. First, the often-neglected bias-induced bandbending acts in favor of emission from the surface. The higher the sample bias, the higher the hole density in the QW. Above 2.3 eV, this effect cannot be neglected. Second, although their maximum energy is above the conduction-band minimum of the barrier to allow measurable tunneling current, electrons can also be reflected at the QW/AlAs barrier interface and thermalized on the first electronic level ($n=1$) of the well can be enhanced. This process is supported by the experimental fact that the proportion of 1.52 eV photons with respect to 1.43 eV photons increases when the bias decreases, as expected from simple quantum-mechanical calculations.

Another point is to be stressed: It was possible to obtain STM images at 2.3 eV, but never below this AlAs barrier even when setting a regulation current as low as 10 pA. We thus think that 10 pA (i.e., 1% of the total current) is an upper limit to the current allowed to recombine in the QW even with a 1 nA total current. The surprisingly high proportion of photons arising from the QW (1:4 in the given example) is thus a clear indication that the quantum efficiency (QE) of the well is proportionally much higher than in the bulk GaAs.

Determining the absolute external QE is somewhat difficult. However, the fact that we very often observe the same order of magnitude from tip to tip and from sample to sample, encourages us in estimating it. The total number of counts in Fig. 2 is ~ 1000 . By estimating the collection angle, losses, and the detection efficiency, this would correspond to a QE of between 10^{-5} and 10^{-4} photons/electrons for the bulk GaAs and at least 25 times higher for the QW.

We would now like to address some important issues. The first is that of the energetic resolution. The width of the peaks is much larger than the instrumental resolution. It is similar to the width reported in the literature for similar experiments^{7,8} and can reasonably be compared with those obtained by photoluminescence. Thermal broadening is responsible for this width. However, even at room temperature the technique is already complementary to other scanning-

probe spectroscopies. Indeed, achieving 0.1 eV resolution (e.g., for determining an unknown band gap) with scanning-tunneling spectroscopy is somewhat speculative. Moreover, tip and bias-induced bandbending are not likely to affect the optical spectroscopy measurements, which is another advantage compared to tunneling spectroscopy.

Finally, although it is at the edge of our experimental resolution and beyond thermal broadening, the measured spectral shift associated with confinement seems to change with position on the surface. More precisely, it can be seen in Fig. 1 that two adjacent atomic layers coexist. When the tip is above of the lower terrace, the confinement seems to be slightly larger than when the tip stands on top of the upper terrace. Considering the shape of the holes, they most probably betray thickness fluctuations of the QW rather than roughness at the barrier/QW interface. Assuming a L^{-2} dependence of the confinement with the QW thickness (L), a change of 1 atomic layer (~ 0.5 nm) in the thickness of the QW (~ 5 nm) would induce a 20% change to the confinement. Some shift was observed but this effect is, however, too tiny to make a definitive statement. Experiments at lower temperature should be able to confirm this effect.

In conclusion, we have probed the scanning-tunneling-microscopy-induced optical spectra originating from a single 5-nm-thick GaAs QW. The QW is not buried, demonstrating that photons can originate from the surface region. By comparison with the simultaneously acquired emission from the substrate, it is shown that the recombination efficiency is much higher in the well than in the GaAs bulk. Altogether, these results show that the technique can take advantage of

the lateral resolution in STM to study quantum nanostructures onto a surface. In particular, STM-induced optical spectra of individual semiconductor quantum dots at the surface could be recorded together with their height measured from the STM topography.

This work was supported by the EC TMR program EMIT.

¹G. Binnig and H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 3 (1997).

²Follow illustrations of electronic, fluorescence, force, or inelastic tunneling spectroscopies: A. M. Baro, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Stoll, A. Baratoff, and F. Salvan, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1304 (1984); E. L. Florin, V. T. Moy, and H. E. Gaub, *Science* **264**, 415 (1994); E. Betzig and J. K. Trautman, *ibid.* **257**, 189 (1992); B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, *ibid.* **280**, 1732 (1998).

³J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, and R. R. Schlitter, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **72**, 497 (1988).

⁴P. Johansson, R. Monreal, and P. Apell, *Phys. Rev. B* **42**, 9210 (1990); A. Downes, M. E. Taylor, and M. E. Welland, *ibid.* **57**, 6706 (1998).

⁵R. Berndt and J. K. Gimzewski, *Phys. Rev. B* **45**, 14095 (1992); M. Gu, C. Strykh, A. Halimaoui, Ph. Dumas, and F. Salvan, *J. Lumin.* **57**, 315 (1993).

⁶e.g. J. Lindahl, M. E. Pistol, L. Montelius, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 60 (1996).

⁷T. Tsuruoka, Y. Ohizumi, R. Tanimoto, and S. Ushioda, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2289 (1999).

⁸T. Tsuruoka, Y. Ohizumi, S. Ushioda, Y. Ohno, and H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1544 (1998).

⁹Y. N. Yang, Y. S. Luo, J. H. Weaver, L. T. Florez, and C. J. Palmstrom, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1930 (1992); U. Resch-Esser, N. Esser, D. T. Wang, M. Kuball, J. Zegenhagen, B. O. Fimland, and W. Richter, *Surf. Sci.* **352**, 71 (1996).

¹⁰Ph. Renaud and S. Alvarado, *Phys. Rev. B* **44**, 6340 (1991).

Color mapping by scanning tunneling microscopy: Chemical analysis of metal surfaces

Andrew Downes,^{a)} Philippe Guaino, and Philippe Dumas

Groupe de Physique des Etats Condensés, Département de Physique—Case 901, Université de la Méditerranée, 13288 Marseille, France

(Received 1 October 2001; accepted for publication 16 November 2001)

We present true color maps of a metal surface imaged by scanning tunneling microscopy (STM). Light emission spectra were acquired at each imaging pixel, and converted into a real color map. A rough gold film was shown to exhibit minimal color changes across the sample, so spectra are dependent on material and not sample geometry, due to a small radius tip. A larger tip was still able to distinguish between Ag and Cu clusters with ~ 10 nm resolution, despite the onset of geometric effects. We conclude that color mapping represents an ideal way of identifying metals in STM on the nanometer scale. © 2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1433918]

Optical microscopy is limited to a lateral resolution of $\sim \lambda/2$ for a sample illuminated with light of wavelength λ . Subwavelength resolution optical imaging—typically 50 nm—has been achieved with scanning near-field optical microscopy with sharpened fiber tips¹ but produces a mixture of topographic and optical properties. Scanning tunneling microscopy (STM) has revolutionized nanoscale science with its ability to provide topographic images of conducting surfaces with atomic resolution, but the predominantly elastic current prevents chemical analysis of metals by tunneling current spectroscopy, although it can reveal surface states or Kondo resonances for magnetic atoms.²

Gimzewski and Berndt³ showed that light is emitted for metal surfaces in STM by inelastically tunneling electrons, with different emission spectra for flat Ag, Au, and Cu surfaces. However, changing the tip material, or varying the tip or sample geometry, also changes the intensity⁴ and shape⁵ of these spectra. So if these effects can be reduced such that the sample material dominates the emission spectra, we have a unique high resolution optical and chemically specific microscopy for metal surfaces. The lateral resolution corresponds to the plasmon diameter on the surface,⁶ $2\sqrt{R_s \ln 2}$, R being the tip radius and s being the tip-sample separation. Photon intensity mapping has already been used to differentiate between metallic parts of a surface with a resolution of around 3 nm,⁶ but it is only useful for flat surfaces because changes in intensity are also produced by small changes in sample topography.⁴ Spectroscopy of the emitted light at each imaging pixel is therefore essential to chemically map metals on surfaces which are not atomically flat.

The mechanism of light emission can be described briefly as follows:⁷ electrons tunnel inelastically to excite a localized plasmon in the region of the tip and sample. These localized plasmons—collective electron oscillations at optical frequencies—can decay to photons but are most likely damped by the electrons in the tip and sample metals. This damping is proportional to the imaginary part of the dielec-

tric function, $\epsilon_{\text{imag}}(\lambda)$. This wavelength dependent dielectric function contains the optical properties as $\epsilon = \epsilon_{\text{real}} + i\epsilon_{\text{imag}} = (n + ik)^2$, where n is the index of refraction and k is the extinction coefficient. This gives rise to highly broadened spectra, and means that metals with low damping (i.e., low ϵ_{imag}) such as Ag emit more efficiently than the transition metals. Characteristic features in $\epsilon_{\text{imag}}(\lambda)$ of the surface metal being probed are visible in the emission spectra. For example; a large increase in $\epsilon_{\text{imag}}(\lambda)$ for Cu between 620 and 490 nm corresponds to a significant drop in the light emission spectrum over this range.³ Spectra are also quenched below a "cutoff" wavelength where $\epsilon_{\text{real}} = -2$,^{3,7,8} which corresponds to the plasmon energy of a single sphere. The localized plasmons which give rise to the observed light emission occur at longer wavelengths.

Our aim of this letter is to present spectroscopically resolved light emission maps of metal surfaces, and to chemically identify parts of the surface from this data. In order to see how changing surface geometry affects emission spectra, we should first acquire a set of spectra over a rough sample. So a test sample of Au with adequate surface roughness was made, by cold evaporation onto glass, and annealed in at $\sim 10^{-10}$ mbar just prior to scanning. A W tip was electrochemically etched, heated by electron bombardment in a vacuum, then cleaned by Ne^+ bombardment in the STM (10^{-5} mbar, $V_{\text{tip}} = -1000$ V, and $I \sim 10$ μA). The tip bias was pulsed during tunneling, for stability, so the end of the tip may have been covered with gold. A radius of curvature of around 10 nm was estimated from the topographic image in Fig. 1(a).

Light emitted from the tip-sample region is collimated in the far field by a high numerical aperture lens (collection efficiency $\sim 10\%$ of all emitted light) at 60° to the tip axis. This collimated light is then refocused by a second lens onto a circular fiber bundle outside the vacuum. The fibers are aligned vertically at the other end of the cable, and form the entry slit to a prism spectrometer, which in turn disperses the light nonlinearly into a spectrum on a liquid nitrogen cooled charge coupled device (CCD) chip. The combined collection and detection efficiency is 0.5% averaged over the detector

^{a)}Present address: Engineering Department, University of Cambridge, Cambridge CB2 1PZ, United Kingdom; Electronic mail: ard15@eng.cam.ac.uk

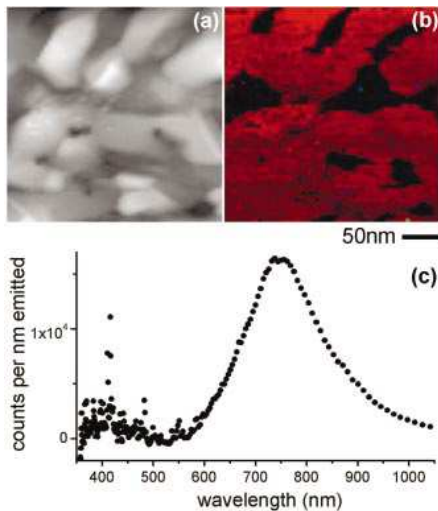


FIG. 1. (Color) (a) 64×64 pixel ($300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$) topographic image of an Au film cold evaporated onto glass. Scanning was performed at a tip bias of $V_{\text{tip}} = -2.68\text{ V}$ and a tunnel current of $I_t = 10\text{ nA}$. (b) Corresponding color map of RGB values converted from spectra of 1.4 s taken at each topographic imaging pixel (blue: $<440\text{ nm}$, blue to green: $440\text{--}510\text{ nm}$, green to red: $510\text{--}640\text{ nm}$, red: $>640\text{ nm}$). The average efficiency is 4×10^{-6} photons emitted per tunneling electron. Dark regions correspond to reduced intensity—spectra in these zones are otherwise unchanged from the rest of the image. (c) light emission spectrum, integrated over image.

range $350\text{--}1050\text{ nm}$, and all measurements have been appropriately recalibrated.

To visualize differences in emission spectra, we can convert each optical spectrum to values of red, green, and blue (RGB) to produce a true color image, as described in the caption of Fig. 1(b). However, as can be seen in Figs. 1(b) and 1(c), all the emission for this gold sample is in the red or infrared. Further analysis reveals that the spectral peak position, which can be calculated for each pixel and mapped as a grayscale image, remains constant across the surface at $750\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$. This peak position compares well with that of around 700 nm obtained for a Au tip and a single crystal Au surface.⁹ In our case in Fig. 1, we observe large intensity variations, but small spectral shifts, so we have removed the geometric effects. The temptation is often to use a larger tip, as this produces an increased emission efficiency, however, only a small tip (of radius $<10\text{ nm}$) should be used for chemical analysis. Only with a small tip will each metal have its own characteristic color—larger tips will cause changes in spectra which may be confused with changes in material. The fixed peak position we observe here is in contrast to larger shifts of up to 100 nm , when peaks are found at longer wavelengths.¹⁰ A theoretical approach predicts⁷ that spectral peaks at longer wavelengths are in fact geometric resonances, and occur for large tips.

The $\epsilon_{\text{real}} = -2$ cutoff in Fig. 1(c) was difficult to map in this case, as it was below the noise level. Color mapping, on the other hand, is less noisy as it groups three large spectral

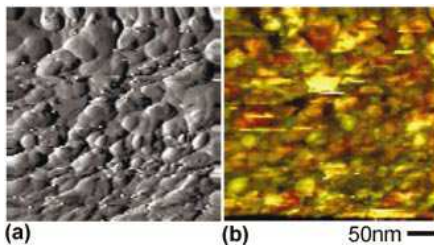


FIG. 2. (Color) (a) 128×128 pixel ($400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$) topographic image of $5\text{--}20\text{ nm}$ Ag and Cu clusters, differentiated for clarity (scale bar: 50 nm). Scanning was performed at a tip bias of $V_{\text{tip}} = -10\text{ V}$ and a tunnel current of $I_t = 100\text{ nA}$. (b) Corresponding color map of RGB values converted from spectra of 1.575 s taken at each topographic imaging pixel. The average efficiency is 2×10^{-6} photons emitted per tunneling electron.

ranges (red, green, and blue). Also, mapping the cutoff would not be able to identify metals whose cutoff is outside the detector range, or to differentiate between metals with similar cutoff wavelengths. An example of the latter is Ag and Cu, both having a cutoff at around 360 nm . Toward this end, we produced a surface of mixed Ag and Cu clusters of size 1 nm and used small W tips to image. However, the light emission efficiency is much reduced for small clusters and tips, in fact, too low to acquire a spectrum in the maximum accumulation time allowed by the electronics. To increase the amount of light emitted, a larger radius Ag tip was prepared and spherical clusters evaporated, of Ag and Cu as confirmed by Auger analysis. The clusters were evaporated sequentially in 0.8 mbar Ar onto a Si substrate,¹¹ so clusters are either pure Ag or pure Cu. The Ag tip was prepared by applying $\sim +1\text{ V}$ to 0.25 mm Ag wire relative to a Tantalum electrode, in an electrolyte of 1 M nitric acid, and radii of around 100 nm were achieved. The tip was then heated by electron bombardment in a vacuum, and cleaned and sharpened by Ne^+ bombardment in the STM ($5 \times 10^{-6}\text{ mbar}$, $V_{\text{tip}} = -600\text{ V}$, and $I \sim 5\text{ }\mu\text{A}$).

Scanning was performed at a tip bias of -10 V and current of 100 nA , and the topographic image is shown in Fig. 2(a), and the corresponding real color map (RGB values for each spectrum) is shown in Fig. 2(b). Clusters appear to be touching, but this is due to the apparent broadening of the small metal spheres (of size $5\text{--}20\text{ nm}$) by a larger tip

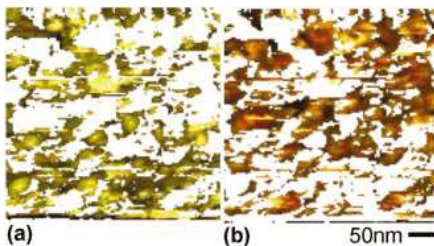


FIG. 3. (Color) (a) Map of Ag clusters determined by the ratio of photon intensity in the ranges $620\text{--}730\text{ nm}$ and $480\text{--}540\text{ nm}$. (b) Map of remaining Cu clusters.

“sphere” (estimated radius 25 nm). At first glance, the RGB map appears as a confusing mix of colors, but on closer inspection, it is clear that the Ag clusters are green to yellow, and the Cu clusters are red to brown, due to the characteristic drop in Cu spectra from 620 to 490 nm. This color image enables identification of clusters by eye, but geometric effects—cluster size and tip shape—still play a small role in shifting the spectra. Larger clusters tend to be redshifted, so that small clusters of Ag are green, and large clusters are yellow. Furthermore, there is a shift in color from the top to the side of a cluster, caused by the changing curvature of the active part of the tip as it scans over the cluster. Both of these geometric effects are reduced for smaller tips and clusters, and for W rather than Ag tips.

Color mapping is one of many possible representations of spectral data, indicating the flexibility of acquiring a spectrum at each pixel. The spectra can also be represented by a variety of grayscale 2D maps of a value calculated from each spectrum. Examples include the wavelengths of the spectral peak and of the $\epsilon_{\text{real}} = -2$ cutoff, intensities within desired wavelength ranges, and the differential of the spectrum at any wavelength. For simple color mapping, a better approach than a CCD spectrometer would be the use of red-, green-, and blue-filtered photomultiplier tubes or avalanche photodiodes, which would be less noisy and more efficient.

The $\epsilon_{\text{real}} = -2$ cutoff was easier to map than for the Au film in Fig. 1. However, darker areas had their calculated cutoff—i.e., noise level—shifted from 370 to 450 nm. To strictly identify Ag and Cu regions, we mapped the ratio of intensities in the ranges 620–730 nm and 480–540 nm, to highlight the drop in Cu spectra from 620 to 490 nm. This map was thresholded, then applied as a mask to the color image in Fig. 2(b). The resulting maps of Ag (48%) and Cu (51%) in Figs. 2(c) and 2(d) show a good separation into yellow-green (Ag) and red-brown (Cu) areas, agreeing well with cluster boundaries indicated by the differentiated topographic image. Figure 3 shows maps of Ag and Cu clusters. This enables a quantitative identification of clusters, or chemical mapping.

There has been much interest recently in enhanced raman spectroscopy in atomic force microscopy with metalized

tips.¹² Here, light is focused onto the tip–surface region, which is described³ as a cavity which enhances the electric field by an extremely large factor ($> 10^{15}$). Equivalently, we can say that the incoming photons replace the tunneling electrons as the source of efficient localized plasmon excitation. For metal surfaces, the plasmon should decay to the same emission spectra as for the STM case, if the light source has the same energy distribution as the inelastic electrons. A “light in–light out” approach to color mapping of metals could be advantageous in reducing acquisition time and reducing the bias voltage. If molecules are present on the surface, the plasmon can also decay by exciting the molecule, giving a broad “metallic” spectrum with sharper “molecular” transitions superimposed.¹²

We have shown that metals can be identified in STM by color mapping, if geometric effects are minimized by the use of a small enough tip. We have thus demonstrated a unique high resolution optical and chemically specific probe microscopy for metal surfaces.

This work was undertaken as part of the European Union TMR network “EMIT” (Contract No. ERB FMRX CT98-0198).

¹D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651 (1984); H. Heinzelmann, T. Lacoste, T. Huser, H. J. Güntherodt, B. Hecht, and D. W. Pohl, *Thin Solid Films* **273**, 149 (1996).

²J. Li, W.-D. Schneider, and R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.* **56**, ■ (1997); T. Jänmsälä, V. Madhavan, W. Chen, and M. F. Crommie, *Phys. Rev. B* **61**, 9990 (2000).

³R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3796 (1991).

⁴R. Berndt and J. K. Gimzewski, *Phys. Rev. B* **48**, 4746 (1993).

⁵K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, and S. Ushioda, *Surf. Sci.* **324**, 282 (1995).

⁶A. Downes and M. E. Welland, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1857 (1998).

⁷A. Downes, M. E. Taylor, and M. E. Welland, *Phys. Rev. B* **57**, 6706 (1998).

⁸P. Johansson and R. Monreal, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **84**, 269 (1991).

⁹R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3493 (1993).

¹⁰K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, and S. Ushioda, *Surf. Sci.* **324**, 282 (1995).

¹¹A. Downes and M. E. Welland, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2671 (1998).

¹²N. Hayazawa, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 369 (2001).