Diffusion d'une Onde Electromagnétique par des Structures Arbitraires: Application à l'Emission de Lumière en STM

Patrick C. Chaumet

▶ **To cite this version:**

Patrick C. Chaumet. Diffusion d'une Onde Electromagnétique par des Structures Arbitraires: Application à l'Emission de Lumière en STM. Autre [cond-mat.other]. Université de Bourgogne - Franche Compté, 1998. Français. NNT : . tel-01576102

HAL Id: tel-01576102
https://theses.hal.science/tel-01576102

Submitted on 31 Jan 2022

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.

Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne
U.F.R. Sciences et Techniques

THÈSE

Diffusion d'une Onde Electromagnétique par des Structures Arbitraires: Application à l'Emission de Lumière en STM

présentée et soutenue publiquement par
Patrick CHAUMET

pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
mention Physique

Soutenue le 30 juin 1998 devant la commission d'examen composée de:

Rapporteurs:	M. Jacques Baudon
	M. Richard Berndt
	M. Yves Borensztein
Examinateurs:	Mme Frédérique de Fornel
	M. Michel Loëte
Directeur de thèse:	M. Jean-Paul Dufour

Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne
U.F.R. Sciences et Techniques

THÈSE

Diffusion d'une Onde Electromagnétique par des Structures Arbitraires: Application à l'Emission de Lumière en STM

présentée et soutenue publiquement par
Patrick CHAUMET

pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
mention Physique

Soutenue le 30 juin 1998 devant la commission d'examen composée de:

Rapporteurs:	M. Jacques Baudon
	M. Richard Berndt
	M. Yves Borensztein
Examinateurs:	Mme Frédérique de Fornel
	M. Michel Loëte
Directeur de thèse:	M. Jean-Paul Dufour

Remerciements

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements aux personnes qui ont accepté de faire partie du jury:

M. Jacques Baudon, qui m'a fait l'honneur d'accepter de rapporter ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements. Je lui suis reconnaissant pour son indulgence envers une version très personnelle du modèle de Drude,

M. Richard Berndt, spécialiste de l'émission de lumière en STM, qui a accepté de rapporter ce manuscrit en Français. Je le remercie grandement pour la longue conversation que nous avons eu, et ses explications éclairées sur l'émission de photons en STM que seul un expérimentateur pouvait m'apporter,

M. Yves Borensztein, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en tant que rapporteur. J'ai grandement apprécié d'avoir l'avis d'un spécialiste des plasmons, et je le remercie pour ses questions et remarques intéressantes et constructives,

Mme Frédérique de Fornel, d'une part pour sa disponibilité, son soutien moral et les nombreuses et intéressantes discussions physiques que nous avons eues. D'autre part pour toute l'aide et le soutien amical qu'elle et son groupe m'ont apporté au cours de cette thèse.

M. Michel Loëte qui a accepté de participer à ce jury et donner son avis critique sur ce travail,

M. Jean-Paul Dufour pour avoir dirigé ce travail, relu et corrigé les différentes versions successives du manuscrit.

Ce travail de longue haleine n'aurait pu être réalisé sans le soutien constant et l'aide précieuse de:

MM. Jean-Jacques Gaillard, Jean-Christophe Basaille et Jean-Michel Gautrand, responsables du bon fonctionnement du centre de calcul de Dijon, qui ont toujours répondu à mes nombreuses questions, et permis ainsi de résoudre les différents problèmes techniques rencontrés au cours de la thèse,

Laurent Salomon, ses connaissances sur les plasmons, et plus particulièrement les plasmons de surface, m'ont grandement aidé. Il m'a permis dans de nombreux cas de clarifier ma pensée et d'avoir une meilleure compréhension de ce phénomène physique délicat à appréhender,

"Nunc est bibendum"

Adel Rahmani, doctorant en même temps que moi. Ensemble nous avons écrit et programmé la susceptibilité linéaire du champ associée à une surface et une jonction. C'est grâce au fait de travailler en duo que le travail s'est déroulé sans trop de problèmes. Je pense que nous pouvons comparer sans hésiter Adel à Hannibal Lecter: son pouls ne dépasse jamais 70 quand il change pour la n ième fois un des signes du tenseur de susceptibilité du champ dans son programme!!

"Dura lex, sed lex"

Lucien Lamare, pour sa patience à mon égard, et pour ses explications sur les calculs de courant tunnel, (aussi bien semi-classique que perturbatif) qui m'ont été d'un très grand secours et sans qui le chapitre sept de cette thèse n'aurait pu être présenté. Ses connaissances en informatique m'ont aussi souvent dépanné et sorti de situations difficiles,

"Je sers la science et c'est ma joie."[1]

Enfin, je tiens à citer Stéphanie Emonin et Nadia Amrane[2] avec qui il a été agréable de travailler et de discuter et qui si elles sont de petite taille n'en ont pas moins été d'un grand et amical soutien.

"La bonne hauteur c'est quand les pieds touchent le sol"[3]

1. Turk et De Groot: *Léonard*
2. Nadia un grand merci pour les dattes.
3. Coluche

“Un halètement, une mort soudaine, le conte a commencé“

D. R. Koontz: *Le livre des chagrins comptés*

Table des matières

Table des figures **v**

Introduction générale **1**

1 Les plasmons **3**

1.1 Introduction 3

1.2 Les plasmons de volume 4

1.3 Les plasmons de surface 6

1.3.1 La relation de dispersion 7

1.3.2 Plasmons de surface dans une jonction 8

1.3.3 Excitation et désexcitation d'un plasmon de surface 9

1.4 Les plasmons dans les sphères 9

1.5 Conclusion 10

2 Le microscope à effet tunnel électronique **13**

2.1 Introduction 13

2.2 L'effet tunnel à une dimension 14

2.2.1 Courant tunnel approché à une dimension 15

2.2.2 Solution exacte de l'équation de Schrödinger pour une barrière trapézoïdale 16

2.2.2.1 Calcul du coefficient de transmission 16

2.2.2.2 Calcul de la densité de courant tunnel 18

2.2.3 Potentiel image 18

2.3 L'effet tunnel à trois dimensions: le STM 19

2.3.1 Les différents modes de fonctionnement du STM 21

2.3.1.1 Les modes topographiques 21

2.3.1.2 Les modes spectroscopiques 21

2.3.2 Les différentes théories du STM 22

2.3.2.1 Les méthodes semi-classiques 22
2.3.2.2 Le modèle de Tersoff et Hamann 24
2.3.2.2.1 Formalisme de Bardeen 24
2.3.2.2.2 Expression du courant tunnel par Tersoff et Hamann 25
2.3.2.3 Le modèle de Sacks et Noguera 26
2.3.2.4 Le modèle de Tsukada et Shima 26
2.4 La photoémission en STM 27
2.4.1 L'émission de lumière dans les jonctions tunnel 27
2.4.2 L'émission de lumière en STM 30
2.5 Conclusion 32

3 Le modèle de Persson et Baratoff 37
3.1 Introduction 37
3.2 Calcul du rendement émissif en fonction du rayon de la particule . . . 37
3.3 Conclusion 43

4 Le modèle de Johansson, Monreal, et Apell 47
4.1 Introduction 47
4.2 Théorie 48
4.2.1 Le théorème de réciprocité 48
4.2.2 Calcul du facteur d'exaltation: G 49
4.2.3 Puissance émise par le STM 52
4.3 Résultats théoriques: émission de lumière par un échantillon plan . . 56
4.3.1 Premier cas: pointe en iridium face à un échantillon d'argent . 56
4.3.2 Deuxième cas, pointe en tungstène face à un échantillon d'or . 65
4.3.3 Troisième cas: échantillon en or, différents types de pointe . . 69
4.3.4 Dépendance angulaire de l'émission de lumière 71
4.4 Conclusion 72

5 Extension du modèle de Johansson et *al.* pour un échantillon rugueux 77
5.1 Introduction 77
5.2 Géométrie pour le système pointe-échantillon rugueux 78
5.3 Calcul de $|G|$ 79

5.3.1 Résolution de l'équation de Laplace 80
5.3.1.1 Expression du potentiel 80
5.3.1.2 Résolution du système d'équations récurrentes. . . . 82
5.4 Calcul de la puissance émise 84
5.5 Résultats: émission de lumière sur un échantillon rugueux 85
5.5.1 Cas d'une pointe en iridium et d'un échantillon d'argent . . . 86
5.5.2 Cas d'une pointe en tungstène et d'un échantillon d'or 89
5.6 Conclusion 91

Interlude **94**

6 Emission de lumière en STM par une jonction de géométrie quelconque **97**
6.1 Introduction 97
6.2 Tenseur de susceptibilité du champ pour différentes configurations . . 98
6.2.1 Premier cas: le tenseur de susceptibilité de l'espace libre . . . 98
6.2.2 Deuxième cas: le tenseur de susceptibilité pour une jonction . 99
6.3 La Méthode des Dipôles Couplés (CDM): 102
6.3.1 Commençons simplement: un seul dipôle 102
6.3.2 Plus compliqué: n dipôles 104
6.4 Développement multipolaire 106
6.5 Application de la CDM à l'émission de lumière en STM 107
6.5.1 Le développement multipolaire est-il suffisant pour représenter la pointe en STM? 107
6.5.2 Utilisation de la CDM pour représenter une pointe de forme sphérique 113
6.5.2.1 La CDM peut-elle représenter une pointe en tungstène? 113
6.5.2.2 La CDM peut-elle servir à représenter une pointe en or? 119
6.5.3 Influence de la géométrie de la pointe sur $|G|$. 120
6.5.3.1 Pointe de type hyperbolique 120
6.5.3.2 Pointe de type parabolique 123
6.5.4 La rugosité sous la pointe du point de vue de la CDM 131
6.6 Conclusion 137

7 Emission de lumière en STM à l'échelle atomique 141

7.1 Introduction 141

7.2 Emission de lumière au-dessus de rangées atomiques 141

7.2.1 Principe du calcul 141

7.2.2 Paramètres utilisés, résultat théorique et comparaison avec l'expérience 143

7.2.2.1 Géométrie du système pointe-échantillon 143

7.2.2.2 Calcul du facteur d'exaltation 145

7.2.2.3 Comparaison théorie-expérience 146

7.3 Conclusion 148

Conclusion générale 150

A Le microscope à champ proche optique 157

B Les coordonnées bisphériques 159

C Constantes diélectriques de l'argent, de l'or et du tungstène 163

D Coefficients pour les équations récurrentes utilisées pour la résolution de l'équation de Laplace 167

D.1 Sphère-Plan: Coefficients pour l'équation (4.9). 167

D.2 Sphère-sphère: Coefficients pour les équations (5.7a) et (5.7b) 167

E Résonance plasmon dans une jonction MIM: Application au STM 169

E.1 Jonction MIM 169

E.2 Jonction sphère-plan 170

E.3 Jonction sphère-sphère 171

F Composantes des tenseurs $\boldsymbol{G}^{\pm}$ 173

F.1 Composantes du tenseur $\boldsymbol{G}^{-}$ 173

F.2 Composantes du tenseur $\boldsymbol{G}^{+}$ 174

G Composantes du tenseur de susceptibilité du champ pour une jonction 175

G.1 Cas retardé 176

G.1.1 $S_{xx}, S_{xy}, S_{yx}, S_{yy}$ 176

G.1.2 $S_{xz}, S_{zx}, S_{yz}, S_{zy}$ 177
G.1.3 S_{zz} 177
G.2 Cas non retardé ($k_0 = 0$) 177

H Aperçu sur la fluorescence **179**

Index **182**

Table des figures

1.1 Relation de dispersion pour un plasmon de surface à comportement évanescent. 8
1.2 Les deux modes possibles dans une jonction. 9
1.2(a) Mode lent 9
1.2(b) Mode rapide 9

2.1 Schéma de la barrière de potentiel lorsque deux électrodes de nature différente sont proches l'une de l'autre. 15
2.2 Modification du potentiel entre les deux électrodes en tenant compte du potentiel image. 19
2.3 Densité d'état sondée lorsque la tension de polarisation est modulée par $v(\omega)$: la zone sondée correspond aux hachures croisées. 22
2.4 Emission de lumière pour une jonction tunnel en or ou en argent. [28] 28
2.5 Emission de lumière avec et sans rugosité. [29] 28
2.6 Traversée de la barrière par des électrons de manière inélastique. . . . 29
2.7 Traversée de la barrière par des électrons de manière élastique. 29

3.1 Les différents processus tunnel envisageables pour expliquer l'émission de lumière [5]. 40
3.1(a) Tunnel inélastique 40
3.1(b) Tunnel élastique 40
3.2 Probabilité d'émission de photons par effet tunnel élastique en fonction du rayon de la rugosité. 41
3.3 Probabilité d'émission de photons par effet tunnel inélastique en fonction du rayon de la rugosité. 41
3.4 Probabilité d'émission de photons par effet tunnel élastique en fonction de la tension. 42

3.5 Probabilité d'émission de photons par effet tunnel inélastique en fonction de la tension. 42

4.1 Position des densités de courant et des champs électriques associés . . 48
4.2 Géométrie choisie par Johansson et *al.* pour calculer le rendement en émission de lumière d'un STM. [1, 2] 50
4.3 Schéma de la barrière tunnel utilisée pour expliquer l'émission de lumière lors d'un processus inélastique et définition des variables utilisées lors du calcul. 55
4.4 Puissance émise par le STM en fonction de l'énergie du photon pour $\theta = 45^\circ$ 57
4.5 Facteur d'exaltation correspondant aux courbes de la figure précédente 57
4.6 Facteur d'exaltation pour un rayon de $30nm$ pour la pointe et une distance pointe-échantillon de $0.5nm$ avec deux valeurs différentes pour la constante diélectrique de l'argent 58
4.7 Spectres obtenus à courant tunnel constant ($300nA$), les photons sont collectés à 45° par rapport à la normale à la surface. Chaque spectre correspond à une tension de polarisation et donne l'intensité émise en fonction de l'énergie du photon (eV) [3] 59
4.8 Cavité formée par la pointe au-dessus de l'échantillon 60
4.9 Maximum de la puissance émise dans un spectre donné en fonction de la tension de polarisation 61
4.10 Spectre du facteur d'exaltation G en fonction du rayon de la pointe du STM avec $I = 300nA$ et une tension de polarisation de $5.2V$ . . . 62
4.11 Maximum de la puissance émise en fonction du courant de consigne pour un rayon de pointe de $30nm$ et une tension de polarisation de $5.2V$ 63
4.12 Variation de $|G|$ suivant l'axe Oz 64
4.13 Variation latérale de $|G|$ à $z = 0.25nm$ 65
4.14 Puissance émise par le STM en fonction de l'énergie du photon, pour un rayon de pointe de $30nm$ un courant de $300nA$ et un angle d'observation de 45°. 66
4.15 Facteur d'exaltation correspondant à la puissance ci-dessus 66

4.16 Facteur d'exaltation pour un rayon de $30nm$ pour la pointe et une distance pointe-échantillon de $0.5nm$ avec deux valeurs différentes pour la constante diélectrique de l'or. 67
4.17 Emission pour une pointe W, échantillon Au. [18] 68
4.18 Facteur d'exaltation en fonction du rayon de la pointe pour $I = 300nA$ et une tension de polarisation de $4V$ 69
4.19 Facteur d'exaltation: l'échantillon est en or, le courant tunnel est fixé à $300nA$, la tension de polarisation à $4V$ et le rayon de la pointe à $30nm$. 70
4.20 Dépendance de la puissance émise en fonction de l'angle d'observation pour une pointe de $30nm$, un courant tunnel de $300nA$, une tension de polarisation de $4.5V$ et un photon d'énergie $2.5eV$. La courbe correspondant au couple W-Au a été multipliée par 8 pour faciliter la comparaison. 72

5.1 Géométrie utilisée pour simuler un échantillon rugueux 78
5.2 Schéma pour le calcul de $|G|$ en coordonnées bisphériques dans le cas d'une pointe en présence d'une rugosité représentée par une sphère. . 80
5.3 Puissance émise par le STM en fonction de l'énergie du photon pour différents rayons de la rugosité (le trait épais correspond au cas sans rugosité (chapitre 4)) pour une jonction Ir-Ag. 86
5.4 Facteur d'exaltation correspondant à la puissance ci-dessus (le trait épais correspond au cas sans rugosité (chapitre 4)) pour une jonction Ir-Ag. 87
5.5 Energie de la résonance en fonction du rayon de la rugosité 89
5.6 Puissance émise par le STM en fonction de l'énergie du photon pour différents rayons de la rugosité (le trait épais correspond au cas sans rugosité (chapitre 4)) pour une jonction W-Au. 90
5.7 Facteur d'exaltation correspondant à la puissance ci-dessus (le trait plus épais correspond à la configuration sans rugosité (chapitre 4)) pour une jonction W-Au. 90

6.1 Définition de la position du dipôle source en $\boldsymbol{r}_0$ et du point d'observation en $\boldsymbol{r}$ dans le cas d'une jonction planaire. 99

6.2 Parcours des différentes ondes électromagnétiques participant au calcul du champ au point $\boldsymbol{r}$ en présence d'une surface et d'une sphère centrée en $\boldsymbol{r}_0$, sous l'action d'une onde incidente. 104
6.3 Comparaison entre le facteur d'exaltation obtenu pour différents ordres du développement multipolaire (traits minces) et pour les coordonnées bisphériques (trait épais). 110
6.4 Facteur d'exaltation pour les différents ordres du développement multipolaire: agrandissement de la figure [6.3]. 111
6.5 Champ à l'intérieur de la sphère: calcul exact en trait épais (coordonnées bisphériques), et pour les ordres multipolaires les courbes correspondent au polynôme utilisé pour calculer le champ et ses gradients successifs en $z = z_s$ (application de la formule (6.30)). 112
6.6 Facteur d'exaltation entre pointe en tungstène et échantillon d'or. Le trait le plus épais correspond au résultat exact (coordonnées bisphériques), les autres courbes représentent le facteur d'exaltation calculé par la CDM pour différents nombres de dipôles précisés dans le cadre inséré dans la figure. 114
6.7 Les deux types de maillages utilisés pour calculer le facteur d'exaltation donné par la figure [6.6]. Nous avons représenté tous les dipôles situés dans le plan (x, z) pour $y = 0$. Une symétrie C_4 par rapport à l'axe Oz (représenté par le trait vertical) est nécessaire pour engendrer tous les dipôles. 115
6.7(a) maillage pair (280 dipôles) 115
6.7(b) maillage impair (389 dipôles) 115
6.8 Facteur d'exaltation entre la pointe et l'échantillon: le trait le plus épais est le résultat obtenu en coordonnées bisphériques, les autres courbes représentent le facteur d'exaltation calculé par la CDM avec différents types de discrétisation. 116
6.9 Les trois types de maillages utilisés pour obtenir les courbes de la figure [6.8].La représentation est limitée au plan(x, z) pour $y = 0$. . . 116
6.9(a) 739 dipôles 116
6.9(b) 449 dipôles 116
6.9(c) 1427 dipôles 116

6.10 Facteur d'exaltation entre la pointe et l'échantillon. Le trait épais est le résultat en coordonnées bisphériques. La CDM utilise la discrétisation de la figure [6.9(c)]: 1427 dipôles. 118
6.11 Facteur d'exaltation entre pointe et échantillon d'or. Le trait épais est le résultat obtenu en coordonnées bisphériques. La CDM utilise une discrétisation à 1427 dipôles (Fig. [6.9(c)]) et à 2033 dipôles. . . . 119
6.12 Le trait horizontal représente la surface de l'échantillon et le trait pointillé la possiblité ou non d'utiliser une jonction pour calculer $|G|$. 121
6.12(a) pointe de 60nm de hauteur 121
6.12(b) pointe de 90nm de hauteur 121
6.13 Facteur d'exaltation entre la pointe de tungstène et un échantillon d'or. Les courbes avec les croix sont calculées pour la pointe de la figure [6.12(b)] ($90nm$), les autres correspondent à la pointe de la figure [6.12(a)] ($60nm$). Le trait plein correspond au calcul retardé avec la surface seule, trait-trait non retardé et la surface seule, trait-point retardé en présence de la jonction, et point-point non retardé en présence de la jonction. 122
6.14 Les différents maillages retenus pour les trois rayons de courbure utilisés pour les calculs correspondant à la figure [6.15]. 124
6.14(a) rayon de courbure $10nm$. 124
6.14(b) rayon de courbure $20nm$. 124
6.14(c) rayon de courbure $30nm$. 124
6.15 Facteur d'exaltation entre la pointe et l'échantillon pour les trois rayons de courbure présentés figure [6.14]. 124
6.16 Vérification de la discrétisation utilisée pour la pointe parabolique de $10nm$ de rayon de courbure utilisée pour la figure [6.15]. 125
6.17 Facteur d'exaltation pour une pointe parabolique de tungstène de rayon de courbure $10nm$ avec deux hauteurs différentes d'extension: trait plein $60nm$ et pointillé $240nm$ (échantillon Au). 127
6.18 Configuration supposée par Umeno et *al.* pour expliquer les deux résonances obtenues expérimentalement. 128
6.19 Facteur d'exaltation entre la pointe parabolique en tungstène et l'échantillon d'or pour différents rayons de courbure avec une tension de polarisation de $3V$ et un courant tunnel de $300nA$. 129

6.20 Puissance émise entre la pointe parabolique en tungstène et l'échantillon d'or pour différents rayons de courbure avec une tension de polarisation de $3V$ et un courant tunnel de $300nA$. 130
6.21 Facteur d'exaltation entre pointe et échantillon d'or pour un pas de discrétisation de $0.14nm$ à l'apex de la pointe 132
6.22 Les différents types de maillages utilisés pour calculer le facteur d'exaltation correspondant à la figure [6.23]. 133
6.22(a) rugosité de rayon de courbure de $5nm$ (4734 dipôles) 133
6.22(b) rugosité de rayon de courbure de $6nm$ (5498 dipôles) 133
6.22(c) rugosité de rayon de courbure de $10nm$ (8526 dipôles) . . . 133
6.23 Facteur d'exaltation entre la pointe en tungstène et l'échantillon rugueux d'or: différents rayons de courbure de rugosité sont utilisés $(4, 5, 6, 10nm)$ et le résultat obtenu par la CDM en l'absence de rugosité est tracé en trait épais. 133
6.24 Facteur d'exaltation entre la pointe de tungstène et l'échantillon de cuivre. Les deux courbes trait plein et pointillé correspondent au cas ou l'échantillon est plan, le facteur d'exaltation est calculé respectivement en coordonnées bisphériques et par la CDM. Les deux autres courbes correspondent à une rugosité de hauteur $5nm$ pour deux rayons de courbures différents: trait-point $5nm$ et point-point $10nm$. 135
6.25 Configuration décrite par Ito et *al.* [21] pour expliquer les deux résonances obtenues expérimentalement. 136

7.1 Cluster de tungstène utilisé pour le calcul du courant tunnel et le facteur d'exaltation. 144
7.2 Cluster représentant la surface pour le calcul du facteur d'exaltation. 144
7.3 Géométrie pour calculer le facteur d'exaltation en considérant la structure atomique de la pointe et de l'échantillon. 145
7.4 Facteur d'exaltation et topographie en fonction de la position de la pointe. 146

A.1 Schéma de principe d'un microscope à champ proche optique 158

B.1 Définition du système de coordonnées bisphériques 160

C.1 Constante diélectrique de l'argent 163
C.2 Constante diélectrique de l'or 164
C.3 Constante diélectrique du tungstène. 165

G.1 Définition de l'angle φ pour intégrer sur l'angle de rotation 175

Introduction générale

- Faudra ce distinguer!
Faudra donner au public ce que le public attend: un message!
- Mais qu'est ce que je vais dire! Mais qu'est ce que je vais dire!
Uderzo et Goscinny, "Astérix et le chaudron"

Le microscope à effet tunnel électronique (STM) a été inventé en 1981 par Binnig et Rohrer. Il est constitué d'une pointe balayant la surface à courant tunnel constant. La sensibilité de l'effet tunnel permet au STM d'étudier la rugosité d'un échantillon à l'échelle atomique dans l'espace direct, et plus précisément d'obtenir une isodensité électronique de la surface. Il est très intéressant de recueillir simultanément la topographie de l'échantillon ainsi que des renseignements spectroscopiques locaux. Cette spectroscopie locale peut être réalisée de différentes façons, et l'une d'entre elles, est d'étudier les photons émis par le système pointe-échantillon. Cette technique utilise la pointe comme une source locale d'électrons et l'émission lumineuse est alors localisée sur une surface d'aire très réduite. La résolution latérale est de l'ordre du nanomètre voire même inférieure à la distance interatomique. Elle nous permet d'espérer à long terme, car basée sur la photoémission inverse, la différentiation des espèces chimiques présentes sur la surface. Par exemple une différence d'intensité de lumière émise a été mise en évidence au laboratoire de IBM à Lausanne, selon que la pointe est au-dessus d'une molécule adsorbée (phtalocyanine, C_{60}) ou du substrat. Mais avant d'étudier des systèmes moléculaires il convient déjà de comprendre et de modéliser l'émission de lumière par le substrat. Les substrats les plus courants sont les métaux nobles, et dans ce cas le processus d'émission de lumière fait intervenir les modes de plasmon dans les jonctions tunnel.

Le premier chapitre est donc constitué de rappels élémentaires sur les plasmons de volume afin de donner une image physique du phénomène. La suite du chapitre

est constituée de rappels sur les plasmons localisés sur les surfaces et interfaces (jonctions) et sur les plasmons localisés sur les sphères.

Le deuxième chapitre est une rapide revue sur le calcul du courant tunnel à une et trois dimensions. Nous détaillerons uniquement les théories utilisées dans la suite de ce manuscrit. Nous présenterons un rappel sur la photoémission dans les jonctions tunnel pour finir par l'étude de la photoémission en STM en explicitant les différents modèles développés au cours de cette thèse.

Le chapitre trois présente le modèle de Baratoff et Persson. Il permet d'étudier l'émission de lumière par un échantillon rugueux simulé par une sphère. Nous présenterons les résultats de ce modèle relatifs à des échantillons d'or et d'argent. Nous mettrons l'accent sur les avantages de ce modèle et sur ses inconvénients qui interdisent par ailleurs une comparaison directe avec l'expérience.

C'est pourquoi Johansson et *al.* ont développé un modèle macroscopique basé sur les travaux antérieurs de Scalapino, Rendell et Davis. Ce modèle a l'avantage de faire intervenir tous les paramètres du STM et donc de retrouver plusieurs caractéristiques STM. Ce modèle a cependant l'inconvénient d'étudier l'émission de lumière sur des surfaces parfaitement planes. Le chapitre quatre présente ce modèle.

Le chapitre cinq propose un prolongement direct du modèle de Johansson mais pouvant inclure une rugosité simulée par une sphère. Nous montrerons que si les résultats obtenus à partir des modèles des chapitres quatre et cinq sont cohérents, ils ne sont pas toujours très proches de l'expérience. Dans ces chapitres nous avons travaillé dans un système de coordonnées très particulier qui nous empêche d'appréhender les géométries proches de la configuration réelle du système pointe-échantillon. A partir d'un formalisme basé sur le tenseur de susceptibilité du champ, développé au début du chapitre six, nous montrons qu'il est possible d'envisager des structures arbitraires (ou presque car nous avons là aussi quelques limites) et de calculer la puissance émise par le système pointe échantillon en généralisant la démarche de Johansson.

Dans tous les cas précédents nous avons parlé d'émission de lumière à un niveau macroscopique alors que le STM permet d'obtenir la résolution atomique. Or un seul article, à notre connaissance, présente l'étude de l'émission de lumière à l'échelle atomique et nous appliquerons la méthode développée au chapitre six à cette expérience.

Chapitre 1

Les plasmons

Lorsqu'on brise spontanément une symétrie continue, un résultat général, dit théorème de Goldstone, exige l'apparition de bosons de spin zéro et de masse nulle. Par exemple [...] pour la supraconductivité ces bosons sont les quanta d'oscillation de plasma, les plasmons.
L.VALENTIN *"Noyaux et Particules"*

1.1 Introduction

Dans ce manuscrit nous allons souvent utiliser les termes de plasmons ou de plasmons de surface. Ce chapitre consiste donc à rappeler la définition et le phénomène physique qu'est le plasmon.

Historiquement le premier effet physique dû aux plasmons a été observé lors de la diffusion d'électrons sur une surface. Comme l'a montré Rudberg [1] l'analyse de la distribution en énergie des électrons diffusés présente des pics régulièrement espacés à partir du pic de diffusion élastique. Ces spectres en énergie traduisent donc le fait que les électrons perdent une quantité finie d'énergie lors de leur diffusion sur la surface et ceci indépendamment de l'énergie de l'électron incident et de l'angle de diffusion. Le même phénomène est observé si au lieu de faire l'expérience en réflexion celle ci est réalisée en transmission [2]. La référence [3] présente plusieurs spectres expérimentaux issus de la littérature.

Les premiers à avoir expliqué ce phénomène sont Bohm et Pines [4–7] puis, plus particulièrement sur l'aluminium, Powell et Swan [8]. Ils ont supposé que ces pertes d'énergie étaient dues à la création d'oscillations de plasma dans le métal, correspondant à une excitation collective des électrons dans la bande de conduction. Nous allons définir plus précisément ces excitations collectives suivant leur localisation: volume, surface, sphère.

1.2 Les plasmons de volume

Nous savons qu'en première approximation dans les métaux, nous pouvons considérer les électrons de conduction comme quasi-libres, c'est-à-dire supposer le mouvement d'un électron indépendant des mouvements des autres électrons. En fait, comme la force Coulombienne est une force à très longue portée ($\propto \frac{1}{r^2}$), dans un métal il y a forcément interaction entre plusieurs électrons. Pour tenir compte de ces interactions multiples peu de méthodes sont possibles et Pines et Bohm ont eu l'idée de traiter ces électrons collectivement. En supposant ces n électrons ponctuels répartis dans une boîte de volume unité, la densité électronique s'écrit de la façon suivante: $\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i)$. De ce fait la densité électronique en chaque point de l'espace, se décompose en série de Fourier:

$$\rho_k = \int d\boldsymbol{r}\rho(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}} = \sum_i e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}_i} \tag{1.1}$$

quand $k = 0$ ρ_0 représente la densité électronique moyenne et quand $k \neq 0$, ρ_k représente les fluctuations de la densité électronique autour de sa valeur moyenne. En développant l'énergie d'interaction d'un électron avec tous les autres, en terme de composante de Fourrier, l'équation du mouvement peut s'écrire de la façon suivante:($\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{\nabla}V = m\boldsymbol{\gamma}$)

$$\frac{d^2\boldsymbol{r}_j}{dt^2} = -(4\pi e^2 i/m)\sum_k (\boldsymbol{k}/k^2)\rho_\kappa e^{i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}_j} \tag{1.2}$$

m est la masse de l'électron et e la valeur absolue de sa charge. En dérivant deux fois par rapport au temps l'équation (1.1) et en utilisant l'équation (1.2) l'évolution de ρ_k au cours du temps obéit à:

$$\frac{d^2\rho_k}{dt^2} = -\sum_j (\boldsymbol{k}.\boldsymbol{v}_j)^2 e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}_j} - \sum_{k'\neq 0,j,j'} \left[4\pi e^2/m(k')^2\right] \boldsymbol{k}.\boldsymbol{k}' e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}).\boldsymbol{r}_j} e^{-i\boldsymbol{k}'.\boldsymbol{r}_{j'}} \tag{1.3}$$

Dans le second terme du membre de droite de l'équation (1.3) lorsque $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k}$ l'équation devient indépendante de $\boldsymbol{r}_j$. Si $\boldsymbol{k}' \neq \boldsymbol{k}$ le terme de phase $e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}).\boldsymbol{r}_j}$ dépend de la position de chaque électron. En faisant l'hypothèse d'un grand nombre de particules distribuées aléatoirement ce terme de phase va annuler la deuxième

somme de l'équation (1.3) pour $k \neq k'$: cette procédure est l'approximation de phase aléatoire (RPA) et l'équation (1.3) devient alors:

$$\frac{d^2\rho_k}{dt^2} = -\sum_j (\boldsymbol{k}.\boldsymbol{v}_j)^2 e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}_j} - (4\pi ne^2/m)\sum_j e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}_j} \tag{1.4}$$

Le premier terme du membre de droite correspond au mouvement individuel de chaque électron, ce qui correspond au mouvement thermique. Le second terme représente la somme des interactions entre toutes les particules. Lorsque $\boldsymbol{k}$ est petit le mouvement thermique peut être négligé et l'équation (1.4) devient:

$$\frac{d^2\rho_k}{dt^2} + (4\pi ne^2/m)\rho_k = 0 \tag{1.5}$$

Le mode plasmon correspond donc à une oscillation longitudinale de la densité électronique autour de sa valeur d'équilibre à la pulsation $\omega_p = \sqrt{(4\pi ne^2/m)}$. Une analogie peut être faite avec une onde sonore se propageant dans l'air. (En fait la pulsation ω_p dépend du vecteur d'onde et on peut écrire comme approximation pour les grandes longueurs d'onde: $\omega^2 = (4\pi ne^2/m) + 3k^2\kappa_B T/m$ ou T est la température et κ_B la constante de Boltzmann).

En l'absence de force Coulombienne l'agitation thermique interdit tout mouvement collectif ordonné des électrons. En l'absence d'agitation thermique la force Coulombienne permet aux électrons d'avoir un comportement cohérent: ils oscillent tous à la même fréquence. Dans l'équation (1.4) nous avons les deux contributions ci-dessus et donc pour avoir un aspect collectif des électrons il faut que:

$$(4\pi ne^2/m) \gg < (\boldsymbol{k}.\boldsymbol{v}_i)^2 >_{moyen} \tag{1.6}$$

Plus la densité électronique est grande plus cette inégalité sera facile à vérifier, ce qui fait des métaux un milieu favorable aux plasmons. En prenant une distribution Maxwellienne des vitesses cela devient:

$$k \ll \lambda_d^{-1} \tag{1.7}$$

où λ_d est la longueur d'onde de Debye. Pour des distances supérieures à la longueur d'onde de Debye le comportement collectif sera prépondérant. Pour les métaux

nobles qui ont des modes d'oscillations dans le visible, la longueur d'onde de Debye est de l'ordre du centième d'Angströms. En fait le résultat obtenu ici est inférieur à la distance interatomique et ne correspond pas tout à fait à la réalité mais il montre que dans les métaux le caractère collectif des électrons peut être très important.

Pour exciter un plasmon une des solutions possibles est d'envoyer un électron à travers le gaz constitué des électrons de conduction. Pines montre que si la vitesse de l'électron incident est de l'ordre de grandeur de la vitesse thermique (ou plus petite), la réponse collective au champ associé à l'électron incident est d'écranter ce champ après une distance de l'ordre de λ_d. Par contre dans le cas d'une vitesse supérieure à la vitesse thermique, le champ électrique de l' électron est toujours écranté mais l'électron perd de l'énergie en excitant dans son sillage un plasmon. Une analogie peut être fait avec l'effet Čerenkov.

La théorie introduite ici traite les plasmons de manière microscopique, elle a été proposée la première. Elle nous a permis d'introduire plusieurs notions telles que la RPA ou l'excitation de plasmons par des électrons. Ce n'est bien sûr pas la seule méthode permettant de traiter les plasmons, en effet l'approximation de phase aléatoire est difficile à étendre à des géométries complexes et demande une forte densité électronique. Une autre méthode plus connue est le modèle hydrodynamique qui est , lui, macroscopique [9]. Il est basé sur les équations de Maxwell, les champs considérés dans les équations sont alors des champs macroscopiques. Par la suite nous prendrons une approche basée sur les équations de Maxwell. A noter que dans le modèle de Drude $\omega = \omega_p$ correspond à $\epsilon = 0$ pour la constante diélectrique.

1.3 Les plasmons de surface

Les premiers à avoir mis en évidence les plasmons de surface sont Powell et Swan [10]. Ces plasmons sont tels que la fluctuation longitudinale de la densité électronique se produit à la surface. Cette surface sépare deux milieux différents, généralement un métal et un milieu diélectrique. L'oscillation électronique (c'est-à-dire les électrons participant au plasmon de surface) est alors localisée dans la couche de Thomas-Fermi du métal (environ 1Å). Nous nous intéresserons dans ce manuscrit aux plasmons dont le champ électromagnétique est localisé à l'interface c'est à dire que le champ électromagnétique a un comportement évanescent quand on s'éloigne de l'interface. Par exemple pour l'interface argent-vide l'épaisseur de peau est de $400nm$ dans le vide et de $24nm$ dans le métal [11].

1.3.1 La relation de dispersion

Comme dans le cas du plasmon de volume étudié précédemment la fréquence d'oscillation du plasmon de surface dépend de sa longueur d'onde. A l'aide des équations de Maxwell et de la continuité aux interfaces des différentes composantes des champs, on obtient dans le cas d'une interface métal-vide et dans le cas de la propagation du plasmon le long de x dans le plan x, y [9, 12]:

$$k_x = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\epsilon}{\epsilon+1}\right)^{1/2} \tag{1.8}$$

avec $k_x = 2\pi/\lambda$ (λ est la longueur d'onde du plasmon), c la vitesse de la lumière, ω la pulsation du plasmon et ϵ la constante diélectrique du métal. Si nous prenons le modèle de Drude: $\epsilon(\omega) = 1 - (\omega_p/\omega)^2$, la relation de dispersion devient [1]:

$$k_x = \frac{\omega}{c}\left(\frac{1-(\omega_p/\omega)^2}{2-(\omega_p/\omega)^2}\right)^{1/2} \tag{1.9}$$

Dans le cas électrostatique, la résonance plasmon se produit quand $\epsilon + 1 = 0$ soit $2 - (\omega_p/\omega)^2 = 0$ ce qui nous donne comme résonance $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$. Si nous traçons la courbe correspondant à l'équation (1.9) (Fig. [1.1]) on constate que la courbe de dispersion du plasmon ne coupe jamais la droite de la lumière ($\omega = ck_x$). Le plasmon ne peut pas se coupler avec un photon et il est donc non radiatif.

1. Le modèle de Drude ne donne qu'une constante diélectrique réelle, il est évident que pour un métal, la constante diélectrique possède une partie réelle et une partie imaginaire traduisant l'absorption de la lumière dans le métal, ou pour les plasmons de surface son amortissement lors de sa propagation [9]

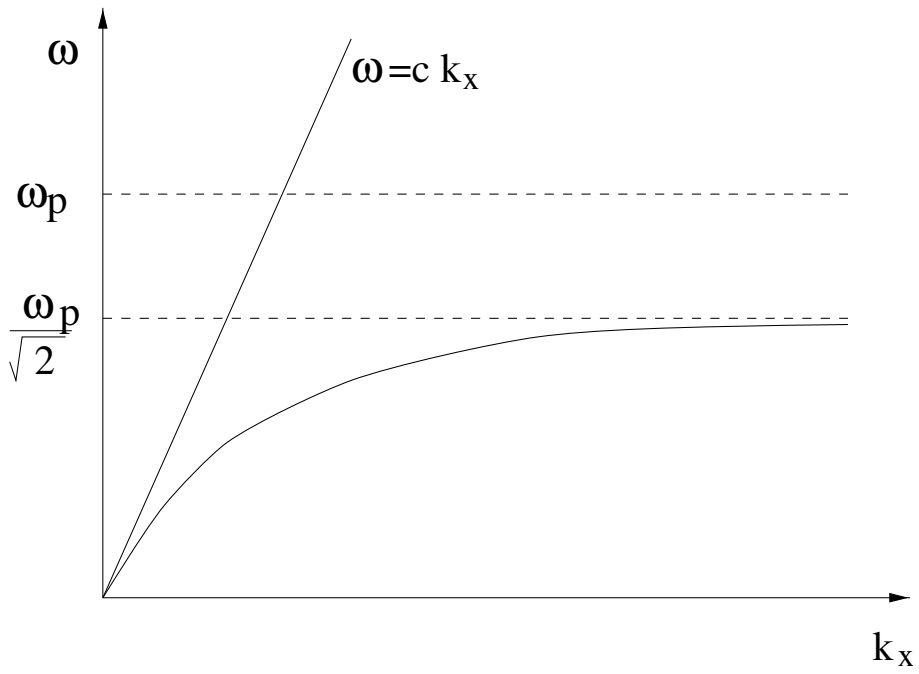


FIG. 1.1: *Relation de dispersion pour un plasmon de surface à comportement évanescent.*

1.3.2 Plasmons de surface dans une jonction

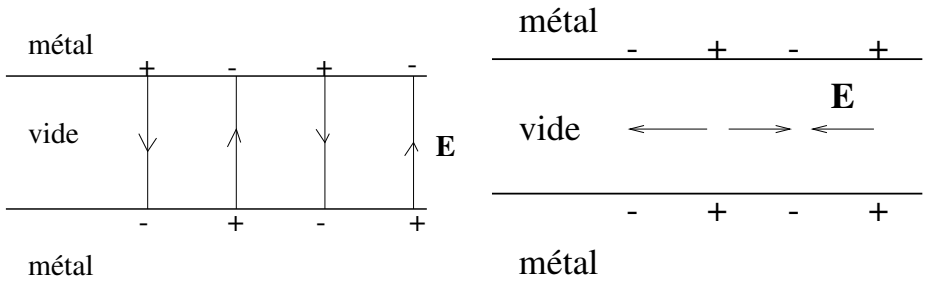
Dans le cas d'une jonction plane métal-isolant-métal, deux plasmons de surface peuvent se créer, sur chacune des interfaces. Si les surfaces métalliques sont suffisamment proches l'une de l'autre, alors ces deux plasmons sont couplés. Ce couplage peut se réaliser de deux façons qui correspondent à des fréquences différentes. La résolution des équations de Maxwell conduit à deux fréquences de résonance pour cette cavité, avec le vide comme isolant [13, 14]:

$$\epsilon(\omega) = -coth(kd) \pm \sqrt{coth^2(kd) - 1} \tag{1.10}$$

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

La figure [1.2(a)] présente le mode à basse fréquence où le champ est perpendiculaire aux interfaces, tandis que la figure [1.2(b)] présente le mode à plus haute fréquence où le champ est parallèle aux interfaces. Si $d \to \infty$ on retrouve un seul mode de surface (car nous avions pris une jonction symétrique) défini par $\epsilon(\omega) = -1$: les deux plasmons de surface sont alors totalement découplés.

Dans la configuration STM, ou seul le mode lent est excité, nous avons environ la résonance pour $kd = 0.15$ soit avec l'équation (1.10) nous trouvons $\epsilon(\omega) = -13$.



(a) Mode lent (b) Mode rapide

FIG. 1.2: *Les deux modes possibles dans une jonction.*

1.3.3 Excitation et désexcitation d'un plasmon de surface

Les plasmons de surface peuvent être excités de différentes façons. Comme pour les plasmons de volume, des électrons peuvent suffire à exciter un plasmon de surface [11]. Il suffit de bombarder un film mince métallique par des électrons soit en réflexion soit en transmission. Il est aussi possible d'exciter les plasmons de surface par des photons, cette méthode est très utilisée en PSTM [12, 15]. Mais contrairement aux électrons l'excitation n'est pas directe car, comme nous l'avons souligné au § 1.3.1, la courbe de dispersion du plasmon ne coupe pas celle du photon ($k_x < \omega/c$). Il existe de nombreuses méthodes pour pallier à cette difficulté mais la plus simple consiste à utiliser un échantillon rugueux [11]. Quelque soit le mode de création du plasmon celui-ci ne peut se désexciter sur une surface parfaitement lisse. Le plasmon se propageant alors en ligne droite, il lui est impossible d'émettre un photon tout en ayant d'une part conservation de l'énergie et d'autre part conservation de la quantité de mouvement. Pour que le plasmon émette un photon il faut apporter une perturbation, qui peut être par exemple de la rugosité de surface, permettant ainsi la conservation de la quantité de mouvement. Dans ce cas le plasmon non radiatif devient radiatif.

1.4 Les plasmons dans les sphères

Si au paragraphe précédent le plasmon se localisait à l'interface métal-diélectrique pour une surface plane, nous pouvons aussi avoir des plasmons localisés sur des sphères. En première approximation plusieurs modes de plasmon sont possibles dans une sphère et la fréquence de chaque mode est donnée par:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2 + 1/l}} \tag{1.11}$$

Le mode le plus important correspond à $l = 1$ (configuration dipolaire) soit à la pulsation : $\frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ donc à $\epsilon = -2$. Quand l tend vers l'infini alors $\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ et nous retrouvons la pulsation du plasmon de surface. Tous ces modes ont la capacité d'émettre de la lumière [9].

Il convient d'utiliser avec précaution l'équation (1.11). Celle-ci est très approximative, en effet la fréquence d'oscillation des différents modes et la largeur des pics de résonance dépendent de la taille de la particule considérée. Cette dépendance est évidente, par exemple l'amortissement du plasmon dépend de la fréquence des collisions entre les électrons et la surface de la sphère: si la taille de la particule diminue ces collisions sont plus fréquentes. De même cette réduction du rayon de la particule est accompagnée d'une diminution du nombre de modes excitables. Pour des sphères de rayon inférieur à $15nm$, seul le mode dipolaire est actif. En ce qui concerne le déplacement de la résonance en énergie, c'est un peu plus compliqué: plusieurs paramètres peuvent intervenir, par exemple l'environnement de la particule, le matériau utilisé [16–20]. Les références citées ici ne sont que quelques exemples, l'étude des agrégats étant un domaine en pleine expansion la littérature est abondante. De manière générale la pulsation diminue quand R croît. Des études sur des particules non sphériques ont été réalisées, par exemple pour des ellipsoïdes ou la résonance dépend de l'excentricité [21].

1.5 Conclusion

Le paragraphe sur les plasmons de volume a surtout un intérêt historique et permet de par son approche mécanique et classique de donner une image physique du comportement collectif des électrons qui créent le plasmon. La nécessité d'une forte densité d'électrons de conduction pour l'établissement d'un plasmon est mise en évidence et cela permet de comprendre le terrain favorable que représentent les métaux nobles. Dans le paragraphe sur les plasmons de surface il faut surtout noter que tant que le plasmon se propage sur une surface lisse il ne peut se désexciter. L'apport d'une perturbation est essentielle pour l'émission de photons.

Références bibliographiques

[1] E. Rudberg,Phys. Rev. **50** (1936) 138.

[2] G. Ruthemann, Ann. Phys. **6** (1948) 113.

[3] D. Pines, Rev. Mod. Phys. **28** (1956) 184.

[4] D. Bohm, et D. Pines, Phys. Rev **82** (1951) 625.

[5] D. Pines, et D. Bohm, Phys. Rev **85** (1952) 338.

[6] D. Pines, et D. Bohm, Phys. Rev **92** (1953) 609.

[7] D. Pines, Phys. Rev **92** (1953) 626.

[8] C. J. Powell, et J. B. Swan, Phys. Rev. **115** (1959) 869.

[9] *Electromagnetic surface modes*, Ed. by A. D. Boardman, John Wiley & Sons New York (1982).

[10] C. J. Powell, et J. B. Swan, Phys. Rev. **118** (1960) 640.

[11] H. Raether, *Surface Plasmon on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111, Springer-Verlag Berlin (1988).

[12] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, vol. 88, Springer-Verlag Berlin (1980).

[13] Le calcul est fait pour une couche métallique mais la méthode reste identique dans notre cas. H. Raether, *Surface Plasmon on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111, Springer-Verlag Berlin (1988).

[14] P. Johansson, et R. Monreal, Z. Phys. B **84** (1991) 269.

[15] P. M. Adam, *Microscopie à effet tunnel optique (PSTM) en lumière polychromatique incohérente. Etude en champ proche d'échantillons test et de plasmons de surface*, Thèse Dijon (1992).

[16] S. Fedrigo, W. Harbich, et J. Buttet, Phys. Rev. B **47** (1993) 10706.

[17] J. Tiggesbäumker, L. Köller, K. Meiwes-Broer, et A. Liebsch, Phys. Rev. B **48** (1993) R1749.

[18] A. Liebsch, Phys. Rev. B **48** (1993) 11317.

[19] V. V. Kresin, Phys. Rev. B **51** (1995) 1844.

[20] K. Kolwas, S. Demianuk, et M. Kolwas, J. Phys. B: At. Mol. opt. Phys. **29** (1996) 4761.

[21] A. Moussiaux, A. Ronveaux, et A. Lucas, Can. J. Phys. **55** (1977) 1423.

Chapitre 2

Le microscope à effet tunnel électronique

Effet tunnel ou saute mouton?
J.-M. Lévy-Leblond *et F.* Dalibard
QUANTIQUE Rudiments

Dans ce chapitre nous rappelons l'origine de l'effet tunnel puis, après quelques considérations sur la densité de courant tunnel entre deux électrodes planes, nous aborderons le microscope à effet tunnel électronique (STM). Nous rappellerons les théories développées au cours des dernières années pour calculer le courant tunnel en insistant sur celles utilisées dans la suite.

2.1 Introduction

Tous les scientifiques savent que la matière est constituée d'atomes, mais il existe peu de méthodes permettant une mise en évidence de leur existence: l'une d'entre elles est la microscopie à effet tunnel électronique. Un métal est constitué d'un grand nombre d'atomes, qui en première approximation restent groupés sous l'action des forces électrostatiques. Plus précisément une grande part de l'énergie de liaison est due à l'interaction entre électrons de conduction et atomes ionisés, mais ceci n'est pas vrai pour tous les métaux. Par exemple pour les métaux de transition il existe des effets additionnels entre les couches électroniques internes. L'interaction de Van der Waals entre les ions vient aussi aider à la cohésion de l'ensemble. Mais de manière générale la liaison due à un électron de conduction n'est pas très forte et c'est pour cela que les métaux cristallisent sous des formes relativement compactes. Dans tous les cas les électrons des couches externes sont très peu liés à leur noyau et peuvent se déplacer quasi librement: ce sont les électrons de conduction. Les électrons

de plus grande énergie sont au niveau de Fermi et ils sont retenus à l'intérieur du métal par une marche de potentiel dont la hauteur correspond au travail de sortie. Classiquement ces électrons ne peuvent pas s'échapper du métal à moins de leur fournir une énergie supérieure ou égale à celle du travail de sortie (effet photoélectrique). Cependant du point de vue quantique l'électron est décrit par une fonction d'onde et il existe donc une probabilité non nulle de trouver celui-ci à l'extérieur du métal. Cette probabilité décroît, à l'extérieur du métal, de manière exponentielle sur quelques nanomètres. C'est cette propriété qui rend possible le fonctionnement du STM.

2.2 L'effet tunnel à une dimension

Soit une électrode considérée comme parfaitement plane. Du fait de l'extension dans le vide de la fonction d'onde associée à l'électron, si nous approchons une deuxième électrode suffisamment près de la première il y a une probabilité non nulle pour l'électron de passer d'une électrode à l'autre (les électrodes étant considérées comme planes nous avons une invariance translationnelle parallèlement à celles-ci et donc nous pouvons raisonner à une seule dimension). Il convient cependant d'être prudent, en effet il faut qu'il existe dans l'électrode d'arrivée un niveau d'énergie vide correspondant à l'énergie de l'électron dans l'électrode de départ pour que les échanges soient possibles à l'équilibre thermique. Par contre l'application d'une tension de polarisation entre les deux électrodes permet l'établissement d'un courant basé sur un phénomène purement quantique: le franchissement d'une barrière de potentiel par une particule d'énergie inférieure à la hauteur de la barrière. La figure [2.1] montre schématiquement le processus tunnel avec les grandeurs physiques caractéristiques qui seront largement utilisées par la suite.

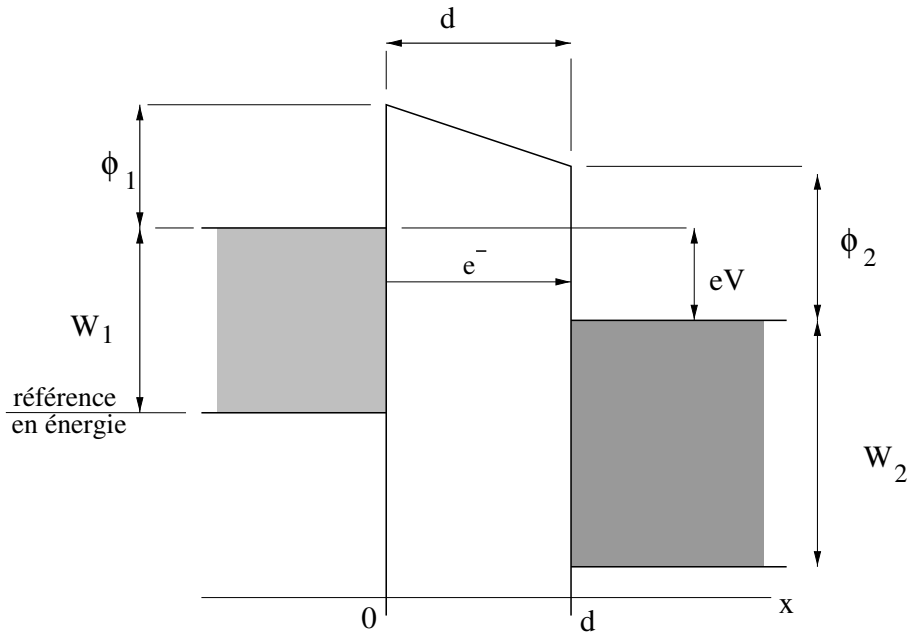


FIG. 2.1: *Schéma de la barrière de potentiel lorsque deux électrodes de nature différente sont proches l'une de l'autre.*

d est la distance séparant les deux électrodes métalliques, W_1 (respectivement W_2) la largeur de bande de conduction et ϕ_1 (respectivement ϕ_2) le travail de sortie de la première électrode (de la deuxième électrode) et V la tension de polarisation appliquée entre les deux électrodes.

Le courant résulte des transitions électroniques depuis les états occupés de l'électrode 1 vers les états vides de l'électrode 2.

2.2.1 Courant tunnel approché à une dimension

Dans le cas de faible polarisation, au voisinage du zéro absolu et en utilisant l'approximation WBK [1], le courant tunnel peut s'écrire sous la forme suivante [2]:

$$I \propto V e^{-\sqrt{\phi} d} \tag{2.1}$$

avec $\phi = (\phi_1 + \phi_2)/2$.

Cette formule très grossière permet de bien rendre compte du comportement exponentiel du courant en fonction de la distance entre les deux électrodes. Ce calcul peut être un peu raffiné en résolvant de manière exacte l'équation de Schrödinger

pour la barrière trapézoïdale. Nous allons développer ce calcul qui nous sera très utile par la suite.

2.2.2 Solution exacte de l'équation de Schrödinger pour une barrière trapézoïdale

Un calcul exact des fonctions d'onde peut être fait pour une barrière trapézoïdale [3]. Mais si le calcul dans ce cas précis ne nécessite aucune approximation, il faut bien voir qu'une barrière tunnel trapézoïdale est encore un modèle très simplifié, éloigné des situations expérimentales réelles.

Le calcul de la densité de courant tunnel pour une barrière tunnel trapézoïdale va se dérouler en deux parties: d'abord le calcul du coefficient de transmission, puis le calcul de la densité de courant en intégrant sur l'énergie de l'électron incident.

2.2.2.1 Calcul du coefficient de transmission

La figure [2.1] représente toujours notre barrière tunnel mais précisons que la référence en énergie est située en bas de la bande de conduction de l'électrode 1. Dans ce cas l'équation de Schröndinger s'écrit:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(U(x) - E_x)\varphi(x) = 0 \tag{2.2}$$

nous choisissons $x = 0$ sur l'électrode 1, $x = d$ sur l'électrode 2, E_x l'énergie cinétique initiale de l'électron, associée à la composante de la vitesse suivant x, et $U(x)$ le profil du potentiel de la barrière tunnel en fonction de la position. Pour les électrodes 1 et 2 les fonctions solutions de l'équation (2.2) s'écrivent de la manière suivante:

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} \tag{2.3}$$

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} \tag{2.4}$$

avec $k_1 = \sqrt{2m(E_x)}/\hbar$, $k_2 = \sqrt{2m(E_x + eV + W1 - W2)}/\hbar$, m la masse de l'électron et e la valeur absolue de sa charge. Dans le vide le potentiel s'écrit en fonction de x: $U(x) = W_1 + \phi_1 - (eV - \phi_2 + \phi_1)x/d$

en posant

$$z = (\phi_1 + W_1 - (eV - \phi_2 + \phi_1)x/d)\left(\frac{\sqrt{2m}d}{\hbar(eV - \phi_2 + \phi_1)}\right)^{2/3} \tag{2.5}$$

l'équation (2.2) dans le cas du vide, s'écrit:

$$\frac{d^2\varphi_v(z)}{dz^2} - z\varphi_v(z) = 0 \tag{2.6}$$

Cette équation a pour solution une combinaison linéaire des fonctions d'Airy, la fonction d'onde solution de l'équation (2.6) s'écrit donc $\varphi_v(x) = A_v Ai(z(x)) + B_v Bi(z(x))$.

L'électron part de l'électrode 1, nous avons donc $B_2 = 0$, de plus en utilisant la continuité des fonctions d'onde et de leurs dérivées sur les électrodes ($x = 0, d$) nous pouvons écrire tous les coefficients en fonction d'un seul. Le coefficient de transmission pour la barrière tunnel est le rapport entre le flux d'électrons qui traversent la barrière et ceux qui sont réfléchis soit $D(E_x, V) = \frac{k_2}{k_1}\frac{|A_2|^2}{|A_1|^2}$. En remplaçant A_1 et A_2, $D(E_x, V)$ devient:

$$\begin{aligned} D(E_x,V) = \frac{k_2}{k_1}\frac{4}{\pi^2}\Bigg\{ & \left(\frac{z'}{k_1}\left(Ai'(z_0)Bi'(z_d) - Ai'(z_d)Bi'(z_0)\right)\right. \\ & \left. + \frac{k_2}{z'}\left(Ai(z_0)Bi(z_d) - Ai(z_d)Bi(z_0)\right)\right)^2 \\ & + \left(\frac{k_2}{k_1}\left(Ai(z_d)Bi'(z_0) - Ai'(z_0)Bi(z_d)\right) + Ai(z_0)Bi'(z_d) - Ai'(z_d)Bi(z_0)\right)^2 \Bigg\}^{-1} \end{aligned} \tag{2.7}$$

avec

$$Ai'(z_0) = \left(\frac{dAi(z)}{dz}\right)_{x=0}, Bi'(z_0) = \left(\frac{dBi(z)}{dz}\right)_{x=0}$$
$$Ai'(z_d) = \left(\frac{dAi(z)}{dz}\right)_{x=d}, Bi'(z_d) = \left(\frac{dBi(z)}{dz}\right)_{x=d}$$

et z' la dérivée de z par rapport à x.

Le calcul de $D(E_x, V)$ utilise les fonctions d'Airy ainsi que leurs dérivées, cette complexité peut a priori paraître inutile dans le cadre de l'approximation WBK. En fait pour aboutir à l'équation (2.1) on considère que le coefficient de transmission est une fonction décroissante de la tension appliquée. Dans le cas présent il peut présenter des oscillations provoquées par les fonctions d'Airy. Ces oscillations sont causées par la réflexion partielle ou par les interférences des ondes associées aux électrons dans la partie de la barrière trapézoïdale où l'énergie potentielle est inférieure à l'énergie de l'électron (lorsque la polarisation de la jonction STM dépasse

la valeur du travail de sortie, l'électron part de la première électrode par effet tunnel et arrive dans la seconde électrode après un parcours balistique), cas que nous utiliserons lors de l'étude de l'émission de lumière en STM.

2.2.2.2 Calcul de la densité de courant tunnel

La densité de courant tunnel est alors calculée par une méthode simple développée par J. G. Simmons [2]. Il considère d'abord le flux d'électrons passant de l'électrode 1 à l'électrode 2 lorsque la vitesse moyenne des électrons dans le métal est isotrope:

$$J_1 = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \int_0^{E_m} D(E_x, V) dE_x \int_0^{\infty} f(E) dE_r \tag{2.8}$$

E_m est l'énergie maximale des électrons dans l'électrode 1, $f(E)$ est la fonction de Fermi et E_r est l'énergie cinétique associée à la composante de la vitesse parallèle à l'électrode. Suivant la même méthode, le flux d'électrons passant de l'électrode 2 à l'électrode 1 est estimé à:

$$J_2 = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \int_0^{E_m} D(E_x, V) dE_x \int_0^{\infty} f(E + eV) dE_r \tag{2.9}$$

La densité de courant tunnel effectivement mesurée est alors $J = J_1 - J_2$:

$$J = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \int_0^{E_m} D(E_x, V) dE_x \left(\int_0^{\infty} \left[f(E) - f(E + eV) \right] dE_r \right) \tag{2.10}$$

A température nulle les intégrales contenant les fonctions de Fermi se calculent très simplement et l'équation (2.10) s'écrit:

$$J = \frac{4\pi m^2}{h^3} \left(\int_0^{W_1 - eV} D(E_x, V) dE_x + \int_{W_1 - eV}^{W_1} (W_1 - E_x) D(E_x, V) dE_x \right) \tag{2.11}$$

Cette relation est valable quelle que soit la forme de la barrière tunnel, il suffit de connaître le coefficient de transmission en fonction de l'énergie de l'électron incident.

2.2.3 Potentiel image

Une des approximations les plus importantes dans ce calcul est la négligence des contributions du potentiel image, apporté par l'électron dans la barrière. Celles-ci représentent l'interaction de l'électron avec les électrodes. La prise en compte de ce potentiel image change considérablement les caractéristiques de la barrière. Nous

avons calculé la forme du potentiel en utilisant le formalisme développé par Lucas et *al.* dans le cas de deux électrodes planes [4] (Fig. [2.2]).

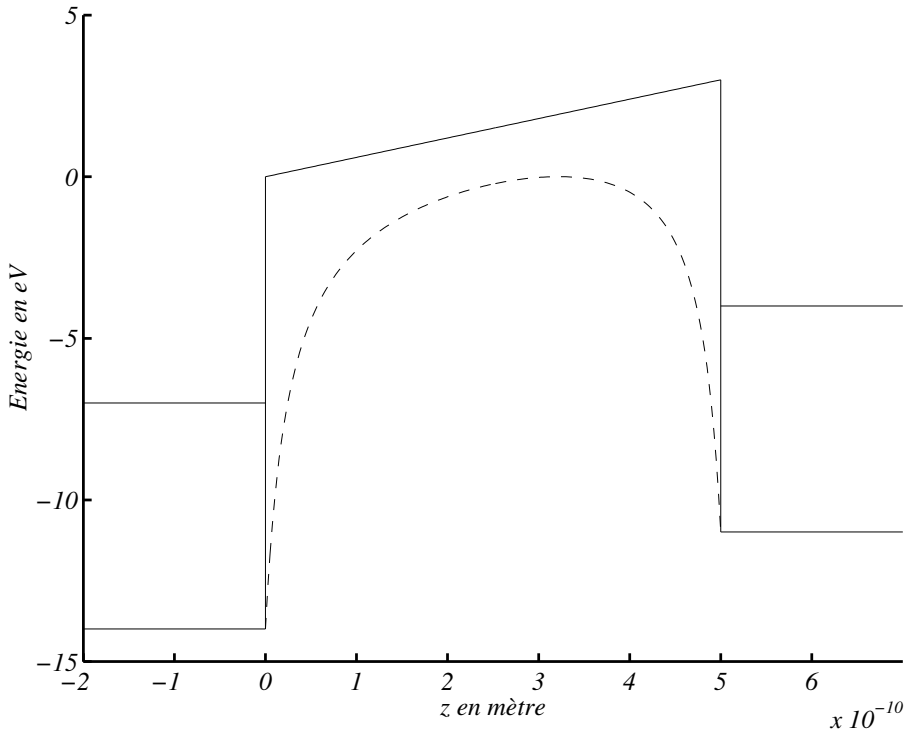


FIG. 2.2: *Modification du potentiel entre les deux électrodes en tenant compte du potentiel image.*

Ici, les effets du potentiel image ont été calculés dans une géométrie simple mais Lucas et *al.* ont étendu leur méthode à des géométries plus complexes [5]. Pour les calculs qui suivront, nous nous sommes limités à la barrière trapézoïdale, mais il faut savoir que la densité de courant tunnel est sensible à la forme de la barrière et que cela va influer sur les pics de résonance (amplitude et position). Ceci est dû aux réflexions multiples des fonctions électroniques sur les interfaces.

2.3 L'effet tunnel à trois dimensions: le STM

Le principe du STM consiste à approcher une pointe métallique d'une surface conductrice ou semi-conductrice en appliquant une tension de polarisation entre la pointe et l'échantillon. Les électrons peuvent, lorsque la pointe est suffisamment proche de la surface, passer d'une électrode à l'autre par effet tunnel. La pointe est réalisée de façon à ce que son apex ne comporte que quelques atomes, l'effet

tunnel est alors très localisé, et cela donne une étude de la surface avec une excellente résolution spatiale. L'image de la surface obtenue en déplaçant la pointe au dessus de la surface donne des informations sur ses propriétés électroniques et topographiques sur quelques Angströms carrés. L'avantage de cette méthode est d'étudier la surface dans l'espace réel contrairement à d'autres méthodes telles que LEED, HEIS, ARUPS,.... Mais si les calculs présentés au paragraphe précédent n'offrent aucune difficulté de principe c'est seulement en 1981-1983 que Binnig et Rohrer obtiennent les premières images en STM sur la reconstruction (7×7) de la surface (111) du Silicium [6, 7] pour laquelle les méthodes citées précédemment ne pouvaient permettre d'accéder directement à la position des atomes dans la maille reconstruite. Cette arrivée tardive du STM dont le principe était connu depuis longtemps est due essentiellement aux difficultés technologiques: d'une part une bonne isolation aux vibrations mécaniques est primordiale et délicate à réaliser; le système utilisé à Dijon est décrit dans la thèse de T. David [8]. D'autre part le contrôle d'une pointe à quelques Angströms d'une surface n'a été rendu possible que grâce à l'effet piézo-électrique et donc à la réalisation de tubes en céramiques piézo-électriques. Ceux-ci permettent de contrôler la position de la pointe au dessus de la surface avec des précisions pouvant atteindre 0.01Å verticalement et moins de 0.1Å latéralement dans le meilleur des cas.

Le STM permettant l'observation de la géométrie d'une surface à l'échelle atomique et l'étude de sa structure électronique locale, il a connu très vite un réel succès et a abouti au développement d'autres techniques de champ proche.

- le Microscope à Force Atomique (AFM) inventé en 1986 [9], fournit des informations sur la nature et l'intensité des forces d'interaction s'exerçant entre une pointe et une surface non nécessairement conductrice ou transparente et la topographie de cette surface.

- le SNOM (Scanning Near-Field Optical Microscopy) introduit par Pohl et et *al.* en 1984 [10], microscope optique qui permet d'aller au-delà du critère de Rayleigh, ou une configuration plus utilisée à Dijon le Microscope à effet Tunnel Optique (PSTM) apparu en 1989 qui permet l'étude de la surface d'échantillons transparents, ainsi que des plasmons de surface localisés ou non. Nous détaillons un peu plus son fonctionnement dans l'annexe A.

2.3.1 Les différents modes de fonctionnement du STM

Le STM peut fonctionner en bloquant ou en faisant varier différents paramètres. Nous allons rappeler rapidement les modes de fonctionnement les plus utilisés.

2.3.1.1 Les modes topographiques

Le premier mode topographique le plus utilisé consiste à asservir le courant tunnel et à enregistrer les variations de hauteur de la pointe lorsqu'elle balaie la surface de l'échantillon. Nous obtenons ainsi en première approximation la carte de la rugosité de la surface étudiée. La boucle d'asservissement du courant impose, du point de vue électronique, un temps de réponse assez important, et empêche l'observation de phénomènes dynamiques rapides.

Le deuxième mode topographique consiste à balayer la pointe à hauteur constante et à enregistrer les variations de courant tunnel. L'acquisition est plus rapide que précédemment mais ne peut se réaliser que dans le cas d'échantillons très peu rugueux.

2.3.1.2 Les modes spectroscopiques

Ces modes de fonctionnement étudient la densité d'états électroniques locale de la surface en fonction de l'énergie et permettent d'envisager de différencier les espèces chimiques.

La première technique consiste à enregistrer à distance pointe échantillon constante la variation du courant tunnel en fonction de la tension de polarisation appliquée. La dérivée de la courbe obtenue($I(V)$) est proportionnelle à la densité d'états électroniques (voir par exemple les références [11, 12]).

La deuxième méthode consiste à ajouter à la tension continue de polarisation V une petite tension sinusoïdale: $V + v(\omega)$. Le courant tunnel se compose alors aussi d'une partie continue et d'une partie modulée: $I + i(\omega)$. A l'aide d'une détection synchrone on mesure uniquement $i(\omega)$. Dans ce cas nous étudions la densité d'états électroniques locale à une énergie eV au dessous du niveau de Fermi sur une largeur spectrale ev (Fig. [2.3]).

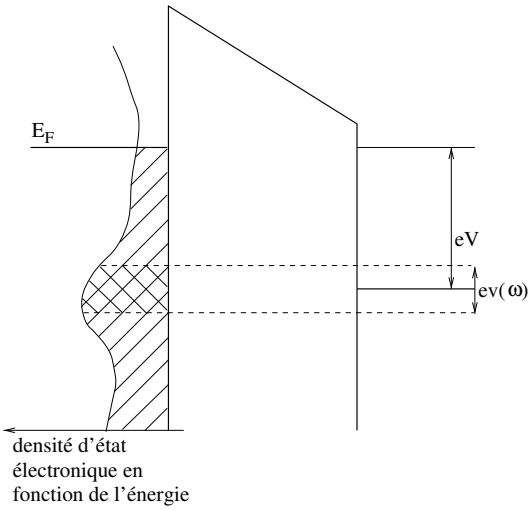


FIG. 2.3: *Densité d'état sondée lorsque la tension de polarisation est modulée par $v(\omega)$: la zone sondée correspond aux hachures croisées.*

2.3.2 Les différentes théories du STM

Pour interpréter les images obtenues avec les différents modes de fonctionnement (topographiques et spectroscopiques), plusieurs types de théories ont été élaborées:

- les méthodes semi-classiques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces calculs sont généralement réalisés à partir des travaux de sortie et de la largeur de bande de conduction. Le caractère atomique de la pointe et de l'échantillon n'apparaissent pas; ces méthodes ne peuvent en rien expliquer la résolution atomique. [2, 13]

- les méthodes issues de la théorie des perturbations dépendantes du temps.

- les méthodes de diffusion basées sur le calcul des matrices de transfert ou de collision.

Nous nous proposons de ne rappeler ici que les méthodes apparues au début de l'histoire du STM et celles relatives au calcul d'émission de lumière en STM qui seront utilisées dans la suite du mémoire.

2.3.2.1 Les méthodes semi-classiques

Il existe de nombreuse méthodes semi-classiques, mais nous allons uniquement développer la méthode utilisée par Pitarke et *al.* [13]. Elle avait pour but de retrouver les résultats expérimentaux des études spectroscopiques obtenues avec une pointe

de tungstène et un échantillon d'or [14]. Le calcul est découpé en deux parties. Premièrement le calcul de la densité de courant tunnel à une dimension, tel qu'elle a été présentée au paragraphe précédent. Deuxièmement l'extension à trois dimensions du problème que nous développons ci-dessous.

Une schématisation simple de la jonction tunnel consiste à simuler l'échantillon par un plan et la pointe par une sphère (cette approximation sera d'ailleurs utilisée par la suite pour l'émission de lumière en STM). Dans le cas où la polarisation appliquée est élevée et dans l'approximation semi-classique, les électrons sont supposés suivre les lignes de champ entre la pointe et l'échantillon. Ces lignes de champ sont calculées pour une pointe (assimilée à une sphère) portée au potentiel $V_0 = V + \phi_1 - \phi_2$ et l'échantillon (assimilé à un plan) maintenu au potentiel 0; ϕ_1 est le travail de sortie de la pointe, ϕ_2 celui de l'échantillon et V la tension appliquée. Le calcul des équipotentielles se fait très simplement dans le système de coordonnées bisphériques. Il est alors possible de définir la surface tunnel effective en intégrant sur l'intersection d'un tube de champ avec l'équipotentielle correspondant à la surface de l'échantillon:

$$A_{eff} = \frac{1}{J_0} \iint_S J(\boldsymbol{r}) dS \tag{2.12}$$

où $J(\boldsymbol{r})$ représente le densité de courant tunnel pour les électrons arrivant en $\boldsymbol{r}$ sur la surface. J_0 est la densité de courant tunnel correspondant au minimum de distance pointe-échantillon. Une autre approximation consiste à dire que l'aire effective change peu en fonction de la méthode choisie pour calculer la densité de courant. Dans ce cas la méthode WBK conduit à l'expression de la densité de courant:

$$J(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2 \Delta s(\boldsymbol{r})^2} \left(\overline{\phi}(\boldsymbol{r}) e^{\left(-2\sqrt{2\overline{\phi}(\boldsymbol{r})}\Delta s(\boldsymbol{r})\right)} - (\overline{\phi}(\boldsymbol{r}) + V_0) e^{\left(-2\sqrt{2(\overline{\phi}(\boldsymbol{r})+V_0)}\Delta s(\boldsymbol{r})\right)} \right) \tag{2.13}$$

avec $\overline{\phi}(\boldsymbol{r})$ la hauteur moyenne de la barrière tunnel traversée.

$$\overline{\phi}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\Delta s(\boldsymbol{r})} \int_{l(\boldsymbol{r})} (V(\boldsymbol{r}') + \phi_1) dl' \tag{2.14}$$

et

$$\Delta s(\boldsymbol{r}) = \int_{l(\boldsymbol{r})} dl' \tag{2.15}$$

$l(\boldsymbol{r})$ est la ligne de champ partant de la pointe et rejoignant l'échantillon à la position $\boldsymbol{r}$, $V(\boldsymbol{r'})$ est le potentiel électrique en $\boldsymbol{r'}$ sur la ligne de champ $l(\boldsymbol{r})$. Le courant final est obtenu en multipliant l'aire effective A_{eff} par la densité de courant tunnel calculée à une dimension. Lors de l'utilisation de cette méthode nous avons donc calculé le courant tunnel en multipliant l'aire effective calculée ci-dessus par la densité de courant obtenue pour une barrière trapèze.

Si cette méthode permet de retrouver certaines caractéristiques courant tension elle reste quand même très approchée et n'explique pas la résolution atteinte par les images topographiques expérimentales.

2.3.2.2 Le modèle de Tersoff et Hamann

Tersoff et Hamann ont développé une théorie plus réaliste [15, 16] pour faire une comparaison quantitative directe entre les images théoriques et les images obtenues expérimentalement.

2.3.2.2.1 Formalisme de Bardeen

Pour calculer le courant tunnel Tersoff et Hamann utilisent le formalisme de Bardeen [17]. A partir de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, par une méthode perturbative du premier ordre, le courant passant de la pointe à l'échantillon s'exprime de la façon suivante :

$$I_{p\to e} = \frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{i,f}|M_{fi}|^2 f(E_i)[1-f(E_f+eV)]\delta(E_i-E_f) \tag{2.16}$$

et de l'échantillon à la pointe,

$$I_{e\to p} = \frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{i,f}|M_{fi}|^2 f(E_f+eV)[1-f(E_i)]\delta(E_i-E_f). \tag{2.17}$$

E_i est l'énergie initiale de l'électron associé à l'état ψ_i dans la pointe, E_f est l'énergie finale de l'électron associé à l'état ψ_f dans l'échantillon, $f(E)$ est la fonction de Fermi et M_{fi} l'élément matriciel de transition entre les états i et f. Cet élément matriciel (M_{fi}) calculé dans des conditions de couplage faible entre la pointe et l'échantillon, s'écrit:

$$M_{fi} = \frac{\hbar^2}{2m}\iint d\boldsymbol{S}.(\psi_i^*\boldsymbol{\nabla}\psi_f - \psi_f\boldsymbol{\nabla}\psi_i^*) \tag{2.18}$$

l'intégrale est calculée sur une surface séparant les deux électrodes.

Pour obtenir le courant total il suffit de faire la différence des courants de probabilités précédents et d'intégrer sur les énergies possibles de l'électron incident: 0 à eV où V est la tension de polarisation, soit:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i,f} [f(E_i) - f(E_f + eV)] |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \tag{2.19}$$

2.3.2.2.2 Expression du courant tunnel par Tersoff et Hamann

Pour des expériences ayant lieu à la température ambiante (ou à des températures plus basses) nous sommes toujours bien au dessous de la température de Fermi ($f(E)$ s'approxime alors par une fonction de type marche), et si de plus les expériences ont lieu pour des polarisations faibles, le courant s'exprime sous la forme suivante:

$$I = \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_F) \delta(E_f - E_F) \tag{2.20}$$

avec E_F l'énergie de Fermi.

En faisant l'hypothèse, d'une fonction d'onde localisée pour la pointe (assimilée à un puits de potentiel sphérique ce qui permet de prendre uniquement les orbitales s), la matrice des éléments de transition est proportionnelle à ψ_f à la position $\boldsymbol{r}_0$ de la pointe:

$$I \propto V \sum_{f} |\psi_f(\boldsymbol{r}_0)|^2 \delta(E_f - E_i) \tag{2.21}$$

Le membre de droite est simplement la densité d'états électroniques locale de la surface (LDOS) à l'énergie de Fermi, à la position du centre de la pointe. Donc Tersoff et Hamann établissent que la topographie des images enregistrées à courant constant correspond à des courbes d'isodensité de la densité d'états électroniques locale de la surface et ils trouvent en plus que la courbe dI/dV est directement proportionnelle à la LDOS.

En développant la fonction d'onde de la surface ψ_f et la fonction d'onde de la pointe et avec l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique pour celle-ci, il est possible de calculer le courant tunnel.

Ce modèle de calcul du courant tunnel, montre bien que la géométrie de l'échantillon [18, 19] n'est pas seule responsable des images expérimentales mais que la densité d'états électroniques intervient. Dans le cas des métaux quelques problèmes supplémentaires se posent car le modèle de Tersoff et Hamann est incapable de

prévoir la résolution atomique alors qu'expérimentalement elle est obtenue pour certaines surfaces d'or et de cuivre par exemple. Le modèle a pour inconvénients majeurs de négliger le couplage pointe-échantillon, d'imposer des tensions de polarisation faibles et de ne prendre en compte que des orbitales s pour la pointe. Pour des pointes de tungstène par exemple ceci est un modèle très grossier [20–23].

2.3.2.3 Le modèle de Sacks et Noguera

Nous allons rappeler le principe du calcul du courant tunnel élaboré par Sacks et Noguera [24] car c'est le premier modèle à avoir dépassé les limites de Tersoff et Hamann, mais il ne sera jamais réutilisé dans ce manuscrit.

A partir de la fonction de Green de l'Hamiltonien de la surface en l'absence de la pointe, d'une équation de type Lippmann-Schwinger et du potentiel de la pointe ils calculent la fonction d'onde associée à la surface en présence de la pointe. Cette fonction est une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques. Les coefficients de la combinaison tiennent compte du couplage entre la pointe et l'échantillon. Cette méthode s'applique à n'importe quel type d'orbitale sur la pointe. Malheureusement la complexité d'un tel calcul n'a permis son application que dans quelques cas particuliers [25, 26] mais jamais dans une configuration réelle.

2.3.2.4 Le modèle de Tsukada et Shima

Actuellement il existe de nombreuses méthodes pour calculer le courant tunnel (pour une bibliographie plus détaillée voir la thèse de L. Lamare [20]). Parmi toutes ces théories très évoluées nous présentons le modèle Tsukada et Shima utilisé à la fin de ce manuscrit.

Ceux-ci partent de la matrice de transfert de Bardeen écrite sous la forme suivante:

$$M_{fi} \simeq \int_{\Omega_T} \psi_i^*(\boldsymbol{r}) V_T(\boldsymbol{r}) \psi_f(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}^3 \tag{2.22}$$

où $V_T(\boldsymbol{r})$ est le potentiel de la pointe considéré comme prépondérant devant le potentiel de l'échantillon dans le domaine d'intégration Ω_T judicieusement choisi à partir des conditions expérimentales. Les fonctions d'onde ψ_f et ψ_i sont développées sur les bases atomiques de l'échantillon et de la pointe respectivement. Dans ce cas l'élément matriciel de Bardeen couple les états atomiques de la pointe et de

l'échantillon. Tout le problème de cette méthode est de décrire correctement la pointe et la surface. Une des méthodes possibles proposée par L. Lamare [20] est de décrire la structure électronique de la pointe à l'aide du code moléculaire ADF [27] (dans ce cas la géométrie de la pointe est décrite par un agrégat, le calcul de sa structure électronique est basé sur une approche de la fonctionnelle de la densité électronique, l'ensemble est traité de manière auto-cohérente) et celle de la surface par la méthode semi-empirique de Hückel étendue.

Utiliser la matrice de Bardeen suppose l'approximation d'un couplage faible entre la pointe et l'échantillon. Il faut donc que la distance pointe échantillon soit suffisamment grande pour pouvoir supposer que la pointe ne perturbe pas trop l'échantillon, tout en étant suffisamment faible pour que les recouvrements des parties évanescentes des fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon existent encore et puissent permettre l'établissement du courant tunnel.

2.4 La photoémission en STM

En appliquant une tension de polarisation élevée entre la pointe et l'échantillon (jusqu'à environ $8V$), la jonction STM émet de la lumière. La quantité de photons émis et l'allure du spectre d'émission dépendent des différents constituants de la pointe et de la surface ainsi que des propriétés géométriques de l'ensemble.

La photoémission en STM n'est pas à proprement parler un mode de fonctionnement du STM comme décrit au paragraphe précédent mais de par les renseignements qu'elle permet d'obtenir elle se rapproche des modes spectroscopiques.

Bien sûr, l'idée d'étudier la photoémission inverse en STM n'est pas venue toute seule, ce phénomène avait été observé auparavant dans les jonctions tunnel solides.

2.4.1 L'émission de lumière dans les jonctions tunnel

Lambe et McCarthy en 1976 [28] ont découvert une nouvelle méthode pour générer de la lumière(Fig. [2.4]). Dans une jonction de type métal-oxyde-métal, le passage d'électrons par effet tunnel d'une électrode à l'autre, sous l'effet d'une tension de polarisation (V_0), produit de la lumière. Le spectre ainsi émis montre une largeur spectrale importante avec une fréquence de coupure vers les hautes énergies. Cette fréquence de coupure correspond au fait que nous ne pouvons pas recueillir plus d'énergie que nous en apportons:

$$h\nu \leqslant |eV_0| \tag{2.23}$$

où ν est la fréquence de la lumière émise.

Lambe et McCarthy expliquent cette émission de lumière par l'excitation de modes plasmon de surface dans la jonction par les électrons tunnel inélastiques. Lambe et McCarthy ont refait la même expérience que précédemment mais en augmentant la rugosité de la contre-électrode. Dans ce cas ils ont observé une nette augmentation de l'émission de lumière [29] (Fig. [2.5]), ce qui semble à priori contredire l'explication de modes excités dans la jonction.

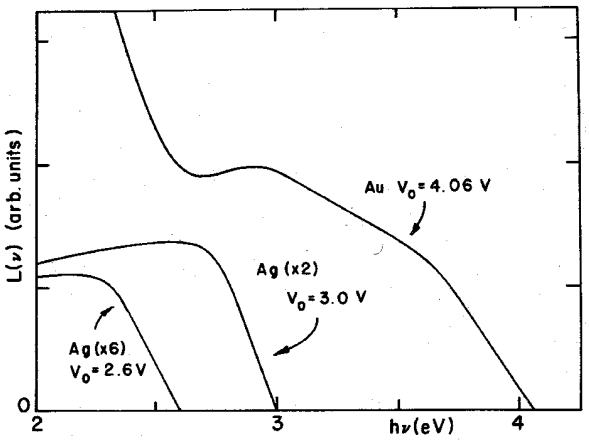


FIG. 2.4: *Emission de lumière pour une jonction tunnel en or ou en argent.* [28]

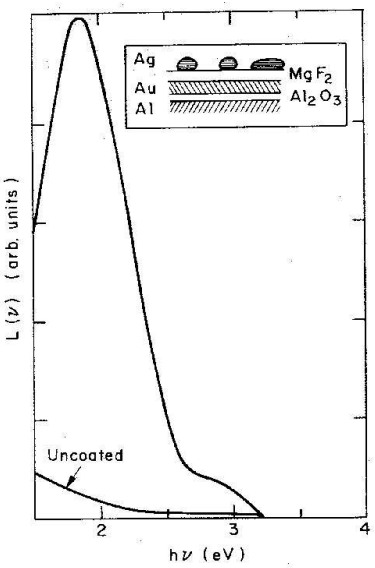


FIG. 2.5: *Emission de lumière avec et sans rugosité.* [29]

C'est à partir de cette contradiction qu'une controverse s'est installée sur l'interprétation de l'émission de lumière dans les jonctions tunnel. En effet deux classes d'oscillations électromagnétiques sont possibles dans le cas de jonctions tunnel (§1.3.2). Soit le mode de plasmon est localisé dans la jonction (mode lent) soit le mode de plasmon est localisé à l'interface métal-air (mode rapide).

Dans le premier cas le plasmon est excité par les électrons tunnel inélastiques (Fig. [2.6]): les électrons perdent de l'énergie à l'intérieur de la jonction au cours de la traversée de la barrière tunnel .

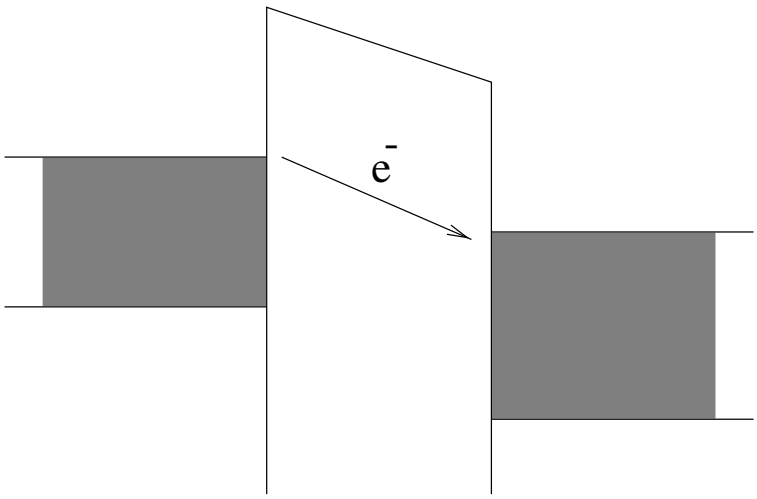


FIG. 2.6: *Traversée de la barrière par des électrons de manière inélastique.*

Dans le deuxième cas l'électron traverse la barrière sans perdre d'énergie mais se désexcite ensuite dans le métal (Fig. [2.7]).

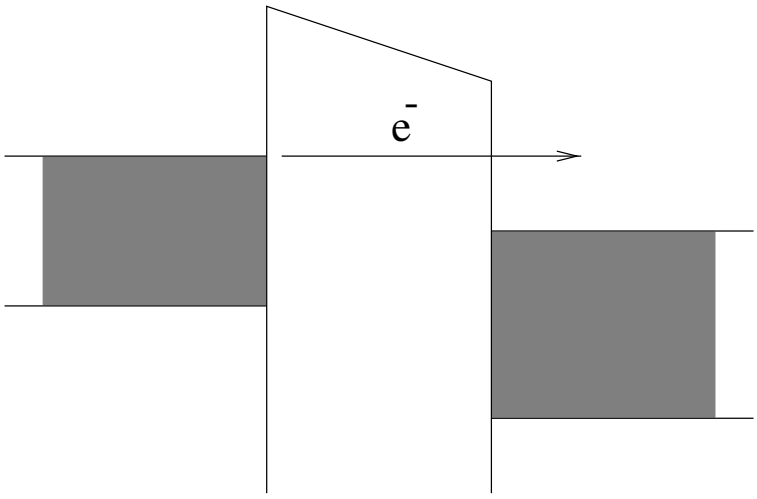


FIG. 2.7: *Traversée de la barrière par des électrons de manière élastique.*

Les deux modes de création de lumière précédemment cités ont abouti à l'élaboration de différentes théories suivant le mode d'excitation choisi [30–39] et de nombreuses expériences ont été réalisées [40–46].

Notre but n'est pas de détailler chacune des théories antérieures, ni de décider, dans le cas de jonctions solides, quel est le mode d'émission dominant (mode lent ou rapide), mais de rappeler les résultats importants obtenus par les différents auteurs.

Il est maintenant admis que le courant tunnel (inélastique) excite plus facilement le mode lent (oscillation électromagnétique dans la jonction même) que le mode rapide, [30, 45–47]. Ceci se comprend facilement, en effet, dans le mode lent le champ électrique est parallèle à la densité de courant tunnel et le couplage est alors aisé, tandis que dans le mode rapide le champ électrique est perpendiculaire à la densité de courant tunnel et le couplage est faible. Mais en présence de rugosité le mode lent est transformé en mode rapide qui émet alors de la lumière. C'est la raison pour laquelle dans l'expérience de Lambe et Mc Carthy, le rendement augmente avec la rugosité de la contre-électrode, situation favorable à la désexcitation du mode rapide, alors que seul le mode lent est excité dans la géométrie de leur jonction. Le premier à avoir décrit le couplage entre le courant tunnel inélastique et le champ émis par le plasmon est Davis [35]: il écrit la densité de courant tunnel inélastique sous la forme suivante [48]:

$$\boldsymbol{J} = \frac{ie\hbar}{2m}(\psi_R^* \boldsymbol{\nabla}\psi_L - \psi_L \boldsymbol{\nabla}\psi_R^*) \tag{2.24}$$

avec ψ_L l'état électronique dans l'électrode de gauche et ψ_R est l'état électronique dans l'électrode de droite avec $\hbar\omega = E_L - E_R$. En négligeant le retard il calcule le champ électrique associé au plasmon et accède ainsi à l'énergie perdue par le système lors de la transition tunnel:

$$\frac{dW}{dt} = -2\Re e\left(\int \boldsymbol{E}^*.\boldsymbol{J}d^3\boldsymbol{r}\right) \tag{2.25}$$

avec $*$ le symbole de la conjugaison.

Grâce à cette formulation nous voyons apparaître de manière explicite le couplage entre le courant tunnel et le mode de plasmon de surface et grâce au produit scalaire il est évident que seul le mode lent, où le champ est parallèle à la densité de courant tunnel, donnera de la lumière.

Les expériences de Lambe et McCarthy [29] ont montré que l'émission de lumière augmentait avec la rugosité mais Pappas et *al.* [41] sont allés plus loin et leurs expériences ont prouvé que le spectre émis dépendait aussi de la rugosité.

2.4.2 L'émission de lumière en STM

Les premières expériences d'émission de lumière en STM ont été réalisées par Gimzewski et et *al.* [49], Coombs et *al.* [50] en 1988 et Reihl et *al.* en 1989 [51]. En

polarisant le système pointe échantillon, de façon à ce que les électrons partent de la pointe pour aller bombarder l'échantillon, Coombs et *al.* ont recueilli de la lumière et ont donc réalisé une étude en photoémission inverse avec un STM en UHV (Ultra High Vacuum). L'avantage du STM est que les électrons partent d'une source très localisée avec une énergie très facilement réglable de 0 à $100eV$. Une étude spectroscopique peut donc être effectuée à l'échelle nanométrique. Quand l'expérience est réalisée pour des tensions de polarisation élevées ($> 10V$), Coombs et *al.* retrouvent plusieurs pics d'émission correspondant soit à de l'émission de champ soit à des pics typiques de la photoémission inverse conventionnelle. En revanche, pour des tensions plus faibles, (il convient de faire attention à la notion de tension faible, car si $10V$ est faible pour les électrons en photoémission inverse conventionnelle, en STM c'est une valeur forte, car une image est rarement réalisée avec une tension de polarisation supérieure à $3V$) il y a toujours émission de photons. Celle-ci se situe sous la fréquence de coupure $h\nu = eV$ et les spectres obtenus présentent des résonances dans le visible. Coombs et *al.* suggèrent d'attribuer cette émission à des modes de plasmons confinés sous la pointe (TIP [52]). Ils s'appuient pour cela sur les travaux antérieurs de Scalapino et al [38] et Raether [53].

Le mode d'émission pour les tensions faibles ($< 10V$) est le plus intéressant. En effet Coombs et *al.* ont constaté expérimentalement que la puissance émise dans ce cas est importante. Elle permet alors d'enregistrer simultanément une image topographique et une image en émission de lumière: c'est-à-dire qu'en chaque position de la pointe (x, y), on enregistre la rugosité $z(x, y)$ de l'échantillon (carte topographique) et l'intensité de la lumière émise $I(x, y)$ (carte photonique). La faculté d'avoir ces deux enregistrements permet d'obtenir des renseignements spectroscopiques ou géométriques à l'échelle atomique par les corrélations entre les deux cartes. Par exemple par l'émission de lumière il est possible de repérer une molécule de phtalocyanine posée sur une surface d'or en analysant la différence d'intensité émise en fonction de la position de la pointe au-desssus de la surface [54]. De même l'émission de lumière permet de positionner très précisément des molécules de C_{60} dispersées sur une surface d'or [55, 56] ou d'étudier la chimisorbtion d'oxygène sur une surface de titane [57]. Mais avant d'étudier des molécules il faut bien connaître l'émission de lumière donnée par le substrat les supportant.

Dès la connaissance de ce nouveau mode de fonctionnement du STM, de nombreuses équipes ont reproduit l'expérience en faisant varier les différents paramètres du STM: polarisation, courant, différents matériaux pour la pointe et l'échantillon, influence de la rugosité de la surface.... Ces expériences montrent que l'émission de lumière est très sensible à la rugosité de l'échantillon, et pour être plus précis à la géométrie de la cavité formée entre la pointe et la surface. Les spectres d'émission de lumière obtenus présentent des résonances qui ont rappelé les travaux de Scalapino [38] sur les modes de plasmons localisés dans des cavités formées par des microstructures au-dessus d'un plan. C'est pourquoi plusieurs modèles théoriques basés sur les plasmons [58–62] ont été rapidement développés et ont permis de comprendre certains comportements expérimentaux. Mais si ces théories fonctionnent bien pour des échantillons de métaux nobles, les spectres obtenus par ces approches théoriques pour d'autres métaux n'ont aucune caractéristique remarquable. Dans ce cas, d'autres processus d'émission de lumière peuvent être possible. L'effet Čerenkov [63, 64] a par exemple été proposé comme une autre solution possible.

2.5 Conclusion

Ce chapitre rappelle brièvement le principe de l'effet tunnel et son application au STM. Le STM, expérimentalement s'est tout de suite présenté comme un outil exceptionnel pour étudier les surfaces conductrices et semi-conductrices à l'échelle atomique. Si maintenant dans certains laboratoires la résolution atomique sur les métaux tels que l'or, le cuivre,... est obtenue de manière quasiment routinière le calcul du courant tunnel reste toujours très délicat et demande des moyens de calcul importants pour des méthodes prenant en compte le caractère atomique de la pointe et de l'échantillon.

L'émission de lumière en STM quant à elle, se présente comme un mode complémentaire des modes topographiques et spectroscopiques habituels, et impose une bonne compréhension du processus d'émission de photons avant d'interpréter les images photoniques. Nous allons nous intéresser au cas des métaux nobles. Les deux modèles principaux sont ceux de Persson Baratoff et de Johansson et *al.* Nous les présentons aux chapitres suivants. La suite de la thèse consistera en une évolution du modèle de Johansson vers des structures de plus en plus générales.

Références bibliographiques

[1] D. Bohm daans *Quantum Theory*, Prentice Hall, Englewood, NJ (1951) p 275.

[2] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34** (1963) 1793.

[3] K. H. Gundlach, Solid State Electron. **9** (1966) 949.

[4] A. A. Lucas, H. Morawitz, G. R. Henry, J. P. Vigneron, Ph. Lambin, P. H. Cutler et T. E. Feutchwang, Phys. Rev. B. **37** (1988) 10708

[5] A. A. Lucas, H. Morawitz, G. R. Henry, J. P. Vigneron, Ph. Lambin, P. H. Cutler et T. E. Feutchwang, J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988) 296

[6] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, et E. Weibel, Appl. Phys. Lett., **40** (1982) 178.

[7] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, et E. Weibel, Appl. Phys. Lett., **50** (1983) 120.

[8] T. David, *Etudes topographiques et spectroscopiques de particules métalliques submicroniques en microscopie tunnel électronique*, Thèse Dijon (1988).

[9] G. Binnig, C. F. Quate et Ch. Gerber Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930.

[10] D. Pohl, W. Wenk, et M. Lanz, Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 651.

[11] R. J. Hamers, R. M. Tromp, et J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2579.

[12] R. M. Feenstra, Surf. Sci. **299/300** (1994) 965.

[13] J. M. Pitarke, F. Flores, et P. M. Echenique, Surf. Sci., **234** (1990) 1.

[14] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, et B. S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 987.

[15] J. Tersoff, et D. R. Hamann, Phys. Rev. B, **31** (1985) 805.

[16] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **39** (1989) 1052.

[17] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett., **6** (1961) 57.

[18] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **40** (1989) 11990.

[19] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **41** (1989) 1235.

[20] L. Lamare, *Calculs de Structure Electronique et de Courant Tunnel Relatifs à une Jonction STM Métallique*, Thèse Dijon (1997).

[21] C. J. Chen, Phys. Rev. B **42** (1990) 8841.

[22] C. J. Chen, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 448.

[23] S. Ohnishi et M. Tsukada, Solid State Commun. **71** (1989) 391.

[24] W. Sacks, et C. Noguera, Phys. Rev. B **43** (1991) 11612.

[25] W. Sacks, et C. Noguera, J. Vac. Sci. Tecnol. B **9** (1991) 488.

[26] W. Sacks et C. Noguera, Ultramicroscopy **42-44** (1992) 140.

[27] G. te Velde, Amsterdam Density Functional (ADF), *User's Guide*, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, De Boelelaan 1083; 1081 HV Amsterdam, The Netherlands.

[28] J. Lambe, et S. L. McCarthy, Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 923.

[29] S. L. McCarthy, et J. Lambe, Appl. Phys. Lett. **30** (1977) 427.

[30] B. Laks, et D. L. Mills, Phys. Rev. B **20** (1979) 4962.

[31] B. Laks, et D. L. Mills, Phys. Rev. B **21** (1980) 5175.

[32] B. Laks, et D. L. Mills, Phys. Rev. B **22** (1980) 5723.

[33] J. R. Kirtley, T. N. Theis, et J. C. Tsang, Phys. Rev. B **24** (1981) 5650.

[34] J. R. Kirtley, T. N. Theis, J. C. Tsang, et D. J. DiMaria, Phys. Rev. B **27** (1983) 4601.

[35] L. C. Davis, Phys. Rev. B **16** (1977) 2482.

[36] K. Arya, et R. Zeyher, Phys. Rev. B **28** (1983) 4080.

[37] R. W. Rendell, et D. J. Scalapino, et B. Mühlschlegel Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 1746.

[38] R. W. Rendell, et D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **24** (1981) 3276.

[39] S. Ushioda, J. E. Rutledge, et R. M. Pierce, Phys. Rev. B **34** (1986) 6804.

[40] P. Canet, C. Laurent, J. Akinnifesi, et B. Despax, J. Appl. Phys. **73** (1993) 384.

[41] D. Pappas, P. D. Sparks, H. Hopster, et J. E. Rutledge, J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988) 415.

[42] A. Adams, J. C. Wyss, et P. K. Hansma, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 912.

[43] A. Adams, et P. K. Hansma, Phys. Rev. B **23** (1981) 3597.

[44] D. G. Walmsley, H. F. Quinn, et P. Dawson, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 892.

[45] S. Ushioda, J. E. Rutledge, et R. M. Pierce, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 224.

[46] S. Ushioda, Y. Uehara, et M. Takada, Jpn. J. Apll. Phys. **31** (1992) 870.

[47] J. R. Kirtley, T. N. Theis, et J. C. Tsang, Appl. Phys. Lett. **37** (1980) 435.

[48] Cette forme de densité de courant est aussi donnée dans le chapitre 11 de: L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, Mac-Graw Hill, New York (1958) .

[49] J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, et R. R. Schittler, Z. Physik B, **72** (1988) 497.

[50] J. H. Coombs, J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. K. Sass, et R. R. Schittler, J. Micros. **152** (1988) 325.

[51] B. Reihl, J. H. Coombs, et J. K. Gimzewski, Surf. Sci. **211/212** (1989) 156.

[52] La notion de TIP a été introduite par R. Berndt, voir par exemple, R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlitter, M. Tschudy, Surf. Sci. **307-309** (1994) 1033.

[53] H. Raether, *Surface Plasmon on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111, pp1-136, Spinger-Verlag Berlin (1988).

[54] I. I. Smolyaninov, Surf. Sci. **364** (1996) 79.

[55] R. Berndt, R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlitter, W. D. Schneider, M. Tschudy, Science, **262** (1993) 1425.

[56] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlitter, M. Tschudy, Surf. Sci. **307-309** (1994) 1033.

[57] R. Berndt, J. K. Gimzewski, et R. R. Schlittler, Ultramicroscopy **42-44** (1992) 355.

[58] P. Johansson, R. Monreal, et P. Apell, Phys. Rev. B **42** (1990) 9210.

[59] S. Ushioda, Prog. Theo. Phys. Supp. **106** (1991) 195.

[60] Y. Uehara, Y. Kimira, S. Ushioda, et K. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 2465.

[61] B.N.J Persson et A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3224.

[62] T. Schimizu, K. Kobayashi, et M. Tsukada, Appl. Surf. Sci. **60/61** (1992) 454.

[63] I. I. Smolyaninov: Near Field Optics, Eds. D. W. Pohl et D. Courjon (Kluwer, Dordrecht, 1993) 353.

[64] I. I. Smolyaninov, et O. Keller, Surf. Sci. **331-333** (1995) 1310.

Chapitre 3

Le modèle de Persson et Baratoff

La théorie : c'est quand on sait pourquoi ça ne marche pas.
La pratique : c'est quand ça marche mais on ne sait pas pourquoi.
A. Einstein

3.1 Introduction

Lors d'expériences sur des surfaces rugueuses, les images photoniques et topographiques montrent une certaine similitude [1]. Il est donc évident que les variations de l'intensité de la lumière émise sont corrélées aux différentes structures géométriques que présente la surface [2–4]. Persson et Baratoff ont élaboré un modèle d'émission de lumière en représentant la rugosité de la surface par une sphère [5] décrite par un modèle de jellium: les électrons de conduction sont assimilés à un gaz d'électrons libres[1], confiné à l'intérieur de la sphère. Leur modèle est de conception relativement simple, et il permet d'évaluer,comme nous allons le voir, la lumière émise par les électrons au cours des processus élastiques et inélastiques (Fig. [2.6], [2.7]).

3.2 Calcul du rendement émissif en fonction du rayon de la particule

La courbure de la surface est localement représentée par une particule sphérique de rayon R, de petite taille que l'on désigne par protrusion. On peut supposer dans ce cas, au vu de la petite taille, que seul le mode dipolaire est actif [7] ($l = 1$ dans l'équation (1.11)) et donc, que lui seul émet de la lumière à la pulsation $\Omega = \omega_p/\sqrt{3}$. Si la tension est suffisamment forte: $eV > \hbar\Omega$ l'électron peut exciter ce mode dipolaire et l'oscillation de la densité électronique correspond à un dipôle oscillant de moment:

1. ils ne sont pas diffusés par les noyaux, remplacés par un potentiel positif moyen [6].

$$p = (\hbar\Omega R^3/2)^{1/2} \tag{3.1}$$

Le plasmon ainsi excité se désexcite de deux façons différentes:

- cas radiatif [8]: il y a alors émission de photons avec une probabilité donnée par:

$$w_{rad} = \frac{2}{3c^3} R^3 \Omega^4 \tag{3.2}$$

- cas non radiatif [9]: la désexcitation se produit principalement par formation de paire électrons-trous avec la probabilité:

$$w_{e-h} = C v_f / R. \tag{3.3}$$

v_f est la vitesse de Fermi et C une constante de l'ordre de l'unité. Nous retrouvons par cette équation, un résultat du premier chapitre: quand le rayon diminue le plasmon se désexcite plus vite car les collisions avec la surface de la sphère sont plus fréquentes [7].

Pour le mode dipolaire la probabilité d'émettre un photon est donc:

$$P_{rad} = \frac{w_{rad}}{w_{e-h} + w_{rad}} = \left(1 + \frac{3C v_f c^3}{2\Omega^4 R^4}\right)^{-1} \tag{3.4}$$

Il faut aussi distinguer:

a) processus inélastique (Fig. 3.1(a)): en utilisant la règle d'or de Fermi, en faisant l'hypothèse de la présence d'orbitales s uniquement (pour la pointe comme pour l'échantillon) et en utilisant la matrice de transfert de Bardeen, Persson et Baratoff montrent que la probabilité pour un électron de traverser la jonction en suivant un processus tunnel inélastique tout en excitant un plasmon est donnée par:

$$P_{inel} \simeq \frac{e^2}{8} \frac{\hbar\Omega}{W} \frac{2md^2}{\hbar^2 R} \left(1 - \frac{\hbar\Omega}{eV}\right) \tag{3.5}$$

avec d la distance pointe échantillon, W hauteur de la barrière, V la tension de polarisation. La probabilité d'émettre un photon par un processus inélastique est donc

$$P_{f_{inel}} = P_{rad}P_{inel} = \frac{e^2}{8}\frac{\hbar\Omega}{W}\frac{2md^2}{\hbar^2 R}\left(1-\frac{\hbar\Omega}{eV}\right)\left(1+\frac{3Cv_f}{2c(kR)^4}\right)^{-1} \tag{3.6}$$

b) processus élastique(Fig. 3.1(b)): si nous considérons maintenant que l'électron passe sans perdre d'énergie lors de la traversée de la jonction, il va se désexciter dans la protrusion soit en excitant une paire électron-trou (w'), soit en excitant un plasmon (w). Dans les deux cas, le calcul se fait en utilisant encore la règle d'or de Fermi et suivant le principe des références [9, 10]. Nous ne donnons les formules finales que pour montrer la dépendance en fonction du rayon de la particule et pour que les données essentielles au problème apparaissent explicitement.

$$w = 2\sqrt{2}\frac{E}{\hbar}\left(\frac{E-\hbar\Omega}{\hbar\Omega}\right)^{1/2}\left(\frac{e^2}{a_0\hbar\Omega}\right)^{5/2}\left(\frac{a_0}{R}\right)^4 \times \\ \times\left(1-\frac{3(\hbar\Omega)^2}{2U\left[(U-E)^{1/2}+(U+\hbar\Omega-E)^{1/2}\right]^2}\right)^2 \tag{3.7}$$

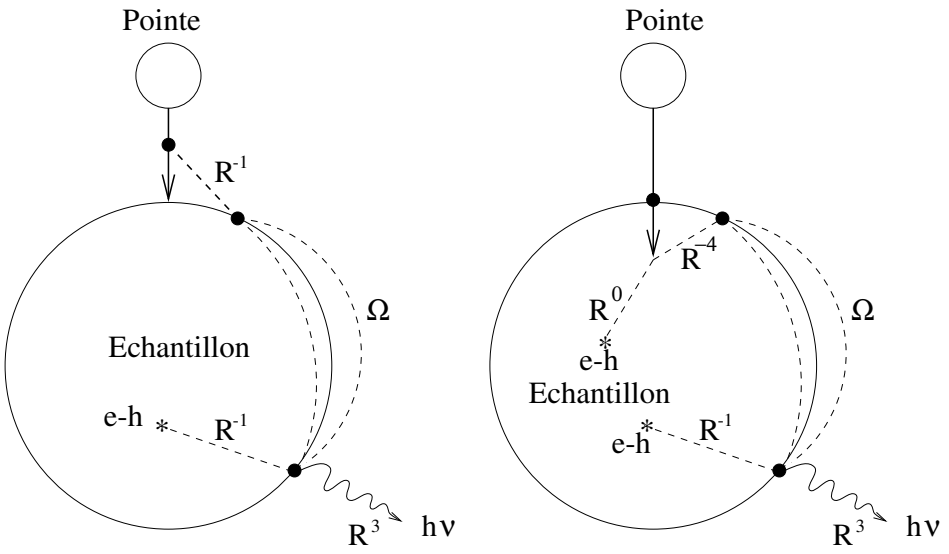
$$w' = \beta(r_s)\frac{e^2}{a_0\hbar}\left(\frac{E}{E_f}-1\right)^2 \tag{3.8}$$

avec E l'énergie de l'électron incident dans l'échantillon, $U = E_f + W$ avec E_f l'énergie de Fermi, a_0 la rayon de Bohr, et $\beta(r_s)$ une constante qui dépend de la densité électronique. Dans ce cas la probabilité d'émettre un photon à partir d'un électron tunnel élastique est:

$$P_{f_{elas}} = \frac{w}{w'+w}P_{rad} \tag{3.9}$$

Les deux processus d'émission de lumière sont représentés sur les figures [3.1(b)] et [3.1(a)].

La dépendance de chaque processus en fonction de la puissance du rayon de la protrusion est indiquée sur les deux figures. Pour la figure [3.1(b)] l'électron ne



(a) Tunnel inélastique (b) Tunnel élastique

FIG. 3.1: *Les différents processus tunnel envisageables pour expliquer l'émission de lumière* [5].

perd pas d'énergie dans la jonction mais dans la particule soit en excitant une paire électron-trou soit en excitant un plasmon. Ce dernier se désexcite par émission de photon ou excitation de paires électrons-trous. En ce qui concerne la figure [3.1(a)] le cheminement est différent puisque la première étape n'a pas lieu: l'électron tunnel excite directement le plasmon.

Maintenant si nous calculons la probabilité d'émettre un photon pour chacun des cas, en fonction du rayon de la sphère représentant la rugosité, pour de l'argent nous obtenons les courbes portées sur les figures [3.2] et [3.3].

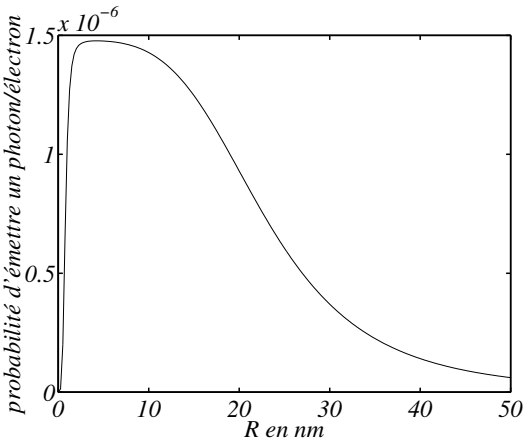


FIG. 3.2: *Probabilité d'émission de photons par effet tunnel élastique en fonction du rayon de la rugosité.*

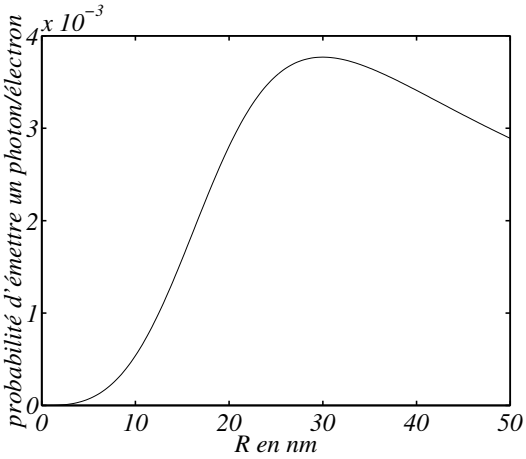


FIG. 3.3: *Probabilité d'émission de photons par effet tunnel inélastique en fonction du rayon de la rugosité.*

Les courbes que nous présentons sont sensiblement les mêmes que celles obtenues par Persson et Baratoff, les petites différences d'amplitude provenant de valeurs légèrement différentes pour les données. Nous avons choisi $\hbar\Omega = 2.5eV$, $E_f = 5.48eV$, $W = 4.7eV$ [11], avec les paramètres STM $V = 3V$, et $d = 0.6nm$. De manière générale l'émission de lumière est plus importante pour le processus inélastique dès que R est supérieur à $1.3nm$. Quand R décroît le plasmon ne se désexcite plus qu'en créant des paires électrons-trous et dans les deux cas il n'y plus d'émission de lumière.

Une étude intéressante est l'influence de la tension sur l'émission de lumière. Les courbes ci-dessous sont calculées pour les rayons présentant le maximum de rendement soit $R = 4.2nm$ pour le processus élastique (Fig. [3.4]) et $R = 30nm$ pour l'inélastique (Fig. [3.5]).

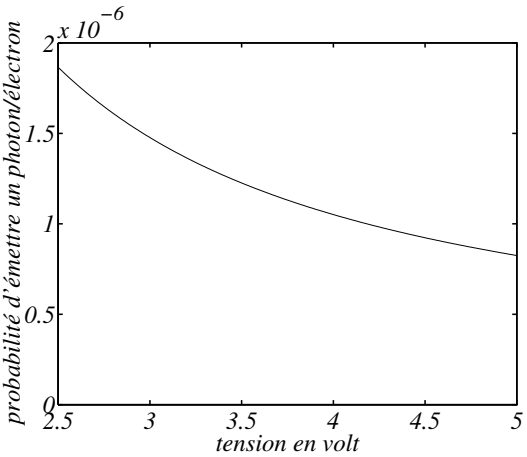


FIG. 3.4: *Probabilité d'émission de photons par effet tunnel élastique en fonction de la tension.*

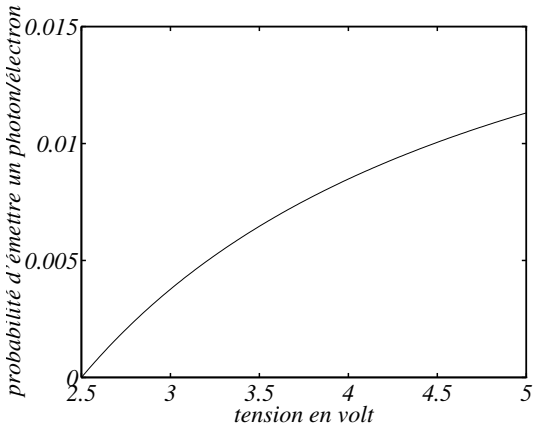


FIG. 3.5: *Probabilité d'émission de photons par effet tunnel inélastique en fonction de la tension.*

On a émission de photons seulement quand la tension dépasse l'énergie du plasmon. Selon le processus mis en œuvre le comportement est totalement différent. Pour un processus tunnel élastique (Fig. [3.4]) l'émission de photons (dû à la désexcitation du mode de plasmon exciter par la perte d'énergie des électrons chauds dans la particule) est maximale quand $V = \hbar\Omega$ puis tend vers zéro: si l'énergie de l'électron incident augmente, la probabilité d'excitation de paires électrons-trous croît plus vite que la probabilité d'excitation du plasmon. Pour un processus inélastique (Fig. [3.5]) le facteur $1 - \hbar\Omega/V$ permet d'expliquer le départ à zéro pour l'énergie égale à celle du plasmon et la valeur limite pour les fortes tensions de polarisations. Si nous comparons aux expériences réalisées [3, 4, 12] une forte contradiction apparaît: leur expérience montre que le maximum de lumière émise est obtenu pour une tension de polarisation voisine de $3 - 4V$ et que l'émission de lumière devient faible pour une tension de polarisation au-dessus de $6 - 7V$, alors que le modèle de jellium donne, lorsque la tension croît, une probabilité d'émission de lumière strictement monotone et croissante. Ce comportement du modèle non conforme à l'expérience a été abordé par R. Berndt et *al.* dans la référence [2]. Dans un modèle de jellium l'argent et l'or ont aussi un comportement semblable (valeurs respectives des paramètres utilisés pour l'argent et l'or: $W = 5.48/5.51eV$, $r_s = 3.02/3.01$, $v_f = 1.39/1.39cm.s^{-1}$, densité électronique $5.85/5.9010^{22}$ électrons/cm^3 [11]). Expérimentalement ce n'est pas

le cas[2] cela se comprend bien car la partie imaginaire de la constante diélectrique est nettement plus faible pour l'argent et cela conduit à un rendement meilleur.

3.3 Conclusion

Le modèle de Persson et Baratoff est le seul qui permette d'estimer le nombre de photons par électron pour les deux processus tunnel possibles. Il confirme la prépondérance de l'émission de lumière due aux électrons inélastiques pressenti lors des études des jonctions tunnel MIM. Persson et Baratoff calculent le rendement d'émission en fonction du rayon de la particule simulant la rugosité en STM, mais de nombreuses approximations ont été faites. Notamment ils injectent les électrons dans la particule par effet tunnel et ne considèrent aucun couplage de cette particule avec la pointe (certaines expériences montrent au contraire que le matériau constituant la pointe [13] est important). De la même façon la description de l'échantillon est trop sommaire: il n'y a pas de substrat pour supporter la sphère représentant la rugosité. En fait les interactions rugosité-substrat comme les interactions rugosité-pointe modifient la position et l'intensité de la résonance.

Les expériences montrent généralement un spectre d'émission large et non pas un seul pic: une résonance dipolaire seule ne peut suffire à tout expliquer. De même le modèle de jellium décrit de façon semblable tous les métaux nobles, et implique alors une similitude (à la position de résonance) d'amplitude d'émission ce qui n'est pas observé expérimentalement. Le jellium ne prend pas en compte une fonction diélectrique complexe; en première approximation ϵ_r définit la position en énergie du maximum d'émission, et ϵ_i traduit l'amortissement du plasmon (voir la note de bas de page 1 du chapitre 1): c'est cette forte différence entre les parties imaginaires des fonctions diélectriques pour l'argent et l'or (annexe C) qui est à l'origine des différences d'amplitudes observées expérimentalement.

2. Une comparaison quantitative entre des couples pointe-échantillon différents est assez délicate car les résultats donnés dans la littérature sont souvent en unité arbitraire. Néanmoins Smolyaninov et *al.* présentent l'intensité émise en fonction de la tension de polarisation pour différents couples, et l'on voit qu'a leur maximum d'émission de photons que le couple Au-Au émet moins de lumière que le couple Ag-Au.

Références bibliographiques

[1] R. Berndt, et J. K. Gimzewski, Phys. Rev. B **48** (1993) 4746.

[2] R. Berndt, A. Baratoff, et J. K. Gimzewski, *Scanning Tunneling Microscopy and Related Method*, Kluwer Academic Publishers, (1990) 269, Eds: R. J. Behm, N. Garcia, et H. Rohrer, NATO ASI Ser. E vol. 184

[3] J. H. Coombs, J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. K. Sass, et R. R. Schlittler, J. Micros. **152** (1988) 325.

[4] J. K. Gimzewski, J. K. Sass, R. R. Schlittler, et J. Schott, Europhys. Lett. **8** 435.

[5] B. N. J. Persson, et A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3224.

[6] J. M. Ziman, *Principle of the Theory of Solids*, Cambridge at the University Press (1972) 146.

[7] *Electromagnetic surface modes*, (A. A. Lushnikov, V. V. Maksimenko, et A. J. Simonov p 305.) Ed. by A. D. Boardman, John Wiley & Sons New-York (1982).

[8] J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics* Addison-Wesley, New-York (1967) 43.

[9] E. Zaremba, et B. N. J. Persson, Phys. Rev. **35** (1987) 596.

[10] J. J. Quinn, Phys. Rev. **126** (1962) 1453.

[11] C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*, Dunod Paris (1976).

[12] R. Berndt, et J. K. Gimzewski, Phys. Stat. Sol. (a) **131** (1992) 31.

[13] I. I. Smolyaninov, M. S. Khaikin, et V. S. Edelman, Phys. Lett. A **149** (1990) 410.

Chapitre 4

Le modèle de Johansson, Monreal, et Apell

Le travail d'equipe est essentiel.
En cas d'erreur, ça permet d'accuser quelqu'un d'autre.
Anonyme

4.1 Introduction

Johansson et *al.* [1,2] ont élaboré leur modèle pour rendre compte des expériences de Gimzewski et *al.* [3]. Ce modèle rend compte de l'émission de lumière produite par les **seuls électrons tunnels inélastiques**. Il suppose que l'émission de lumière due à la désexcitation des électrons chauds (électrons tunnel élastiques) dans l'échantillon est négligeable au vu des résultats obtenus par Persson et Baratoff. L'hypothèse de négliger le processus élastique comme source de lumière peut aussi être comprise de façon intuitive. En effet une tension de polarisation continue ne peut que produire un courant tunnel lui même continu (au sens macroscopique) et seules les fluctuations de la densité de courant tunnel au cours du temps peuvent conduire à la création d'un plasmon dans la jonction [4]. Le calcul est basé sur les travaux antérieurs de Rendell et Scalapino [4,5]. La présence de la pointe STM très proche de la surface permet l'excitation par les électrons inélastiques d'un mode de plasmon localisé dans la cavité existant entre la pointe et la surface. L'émission de lumière à une fréquence proche de la fréquence propre de ce mode de cavité est alors fortement augmentée.

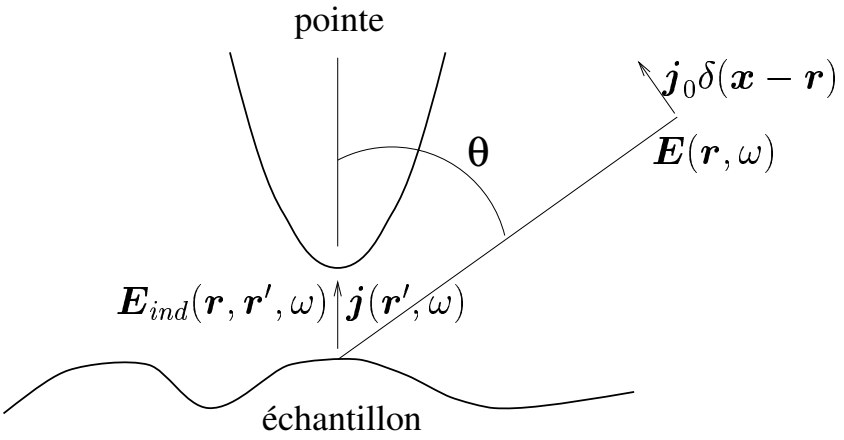


FIG. 4.1: *Position des densités de courant et des champs électriques associés*

4.2 Théorie

4.2.1 Le théorème de réciprocité

Johansson et *al.* considèrent que l'électron inélastique part de la pointe et arrive dans l'échantillon en ayant perdu une énergie $\hbar\omega$. Cette énergie est cédée au mode de plasmon de surface de la jonction qui se désexcite en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega$. La densité de courant associée aux électrons créant le plasmon sous la pointe est une densité de courant tunnel inélastique que nous appellerons $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r'},\omega)$. Les photons émis par la désexcitation du mode de plasmon de la jonction correspondent à un champ électromagnétique rayonné et observé en $\boldsymbol{r}$: $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega)$. Pour calculer ce champ $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega)$, une "astuce" mathématique est introduite. En effet, Johansson comme Rendell et Scalapino placent une fonction delta de densité de courant au point d'observation $\boldsymbol{r}$: $\boldsymbol{j_0}\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{r})$, elle induit sous la pointe un champ électromagnétique: $\boldsymbol{E}_{ind}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega)$ (Fig. [4.1]) (ce champ dépend, des positions d'émission $(\boldsymbol{r})$ et de réception $(\boldsymbol{r'})$).

Nous pouvons donc écrire en utilisant le théorème de réciprocité [6] (ce théorème qui est aussi appelé théorème des antennes[1] traduit le fait que le site d'émission et le point d'observation peuvent être échangés dans un milieu linéaire, homogène, et isotrope[2]) la relation entre le champ dans la cavité et le champ en $\boldsymbol{r}$:

1. La densité de courant tunnel inélastique peut être assimilée à une antenne rayonnant un champ électromagnétique au niveau du point d'observation, ce qui nous permet d'utiliser le théorème de réciprocité.

2. Pour comprendre de façon plus intuitive ce théorème une analogie peut être faite avec l'inductance mutuelle: soient deux circuits C_1 et C_2, si nous faisons passer un courant I_1 dans le circuit C_1 un courant I_2 est induit dans le circuit C_2. Si maintenant nous faisons passer le même courant

$$\int \boldsymbol{E}(\boldsymbol{x},\omega).\boldsymbol{j_0}\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{r})d\boldsymbol{x} = \int \boldsymbol{E}_{ind}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega).\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r'},\omega)d\boldsymbol{r'} \tag{4.1}$$

La première intégrale est triviale et il est alors aisé d'exprimer le champ électrique rayonné par le STM à la position d'observation $\boldsymbol{r}$. De plus dans l'hypothèse d'une densité de courant tunnel unidimensionnelle, suivant la plus petite distance séparant la pointe de l'échantillon, nous pouvons raisonner sur des quantités scalaires et écrire:

$$E(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{1}{j_0}\int E_{ind_p}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega).j(\boldsymbol{r'},\omega)d\boldsymbol{r'} \tag{4.2}$$

où $E_{ind_p}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega)$ est la projection de $\boldsymbol{E}_{ind}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega)$ sur la direction de propagation du courant tunnel.

Le champ $\boldsymbol{E}_{ind}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega)$ est le produit de deux facteurs. Le premier correspond à l'amplitude de l'onde plane générée par la densité de courant $\boldsymbol{j}_0\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{r})$ et le deuxième est la fonction réponse de la jonction STM. Il est établi, par exemple dans le livre de Jackson [7], que son expression se met usuellement sous la forme:

$$E_{ind_p}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega) = i\frac{\omega j_0}{c^2}\frac{e^{ikr}}{r}G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega) \tag{4.3}$$

L'augmentation de l'émission de lumière est contenue dans le facteur d'exaltation $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'},\omega)$, qui décrit la réponse électromagnétique du système. Il correspond donc au champ électrique (pour être plus précis à la projection du champ électrique sur l'axe de propagation de la densité de courant tunnel) induit sous la pointe par une onde plane incidente d'amplitude unité. Il inclut la résonance plasmon et de ce fait dépend de la géométrie du système et des matériaux utilisés.

4.2.2 Calcul du facteur d'exaltation: G

La géométrie réelle de la jonction tunnel est inconnue. Pour effectuer leur calcul simplement Johansson et *al.* choisissent le modèle suivant: l'échantillon est un milieu semi-infini plan et la pointe une sphère (Fig. [4.2]). La distance sphère-plan est la distance pointe-échantillon du STM (typiquement entre $0.5nm$ et $1.0nm$), elle dépend de la polarisation appliquée et du courant de consigne demandé.

I_2 dans C_2, dans le circuit C_1 le même courant I_1 que précédemment est induit car le coefficient d'inductance mutuelle ne dépend que de la géométrie des deux circuits: les circuits émetteur et récepteur peuvent donc être interchangés.

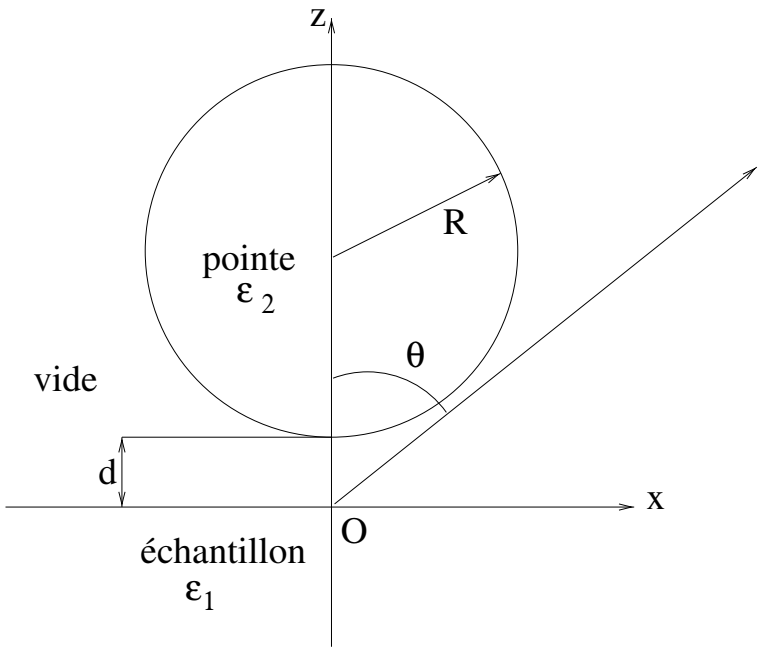


FIG. 4.2: *Géométrie choisie par Johansson et al. pour calculer le rendement en émission de lumière d'un STM.* [1, 2]

Les valeurs des fonctions diélectriques utilisées pour caractériser les matériaux sont, tout au long de ce travail, extraites des tables publiées par E. D. Palik [8].

Grâce au théorème de réciprocité, pour obtenir le rendement de l'émission de lumière du STM il suffit de calculer le champ électrique induit par une onde plane incidente dans la cavité pointe-échantillon. Plusieurs hypothèses simplificatrices sont néanmoins nécessaires. Le courant tunnel au vu de la géométrie précisée figure [4.2] circule uniquement suivant l'axe z. La première conséquence est que seule la composante selon Oz du champ sous la pointe nous intéressera. La deuxième est que seul un champ polarisé p peut être émis: ceci reste cohérent car seule une onde polarisée p peut exciter un plasmon de surface sur une surface plane car elle seule possède une discontinuité du champ électrique suivant l'axe Oz.[3] La pointe STM est simulée par une sphère qui est toujours de petite dimension par rapport aux longueurs d'ondes utilisées. Dans ce cas nous pouvons effectuer les calculs en utilisant des potentiels non retardés. En l'absence de la sphère le champ suivant Oz qui s'installe dans le système de référence (surface seule) se calcule en utilisant les coefficients de réflexion de Fresnel:

3. Ceci reste cohérent avec l'hypothèse d'assimiler la densité de courant tunnel à un dipôle oscillant, en effet un dipôle orienté suivant l'axe z (perpendiculaire à la surface) ne peut émettre qu'un champ polarisé p par rapport à cette même surface.

$$E_{ref} = \sin(2\theta)\epsilon_1 / \left(\epsilon_1 \cos\theta + \sqrt{\epsilon_1 - \cos^2\theta}\right) = E_0 \qquad z > 0 \qquad (4.4a)$$

$$E_{ref} = \sin(2\theta) / \left(\epsilon_1 \cos\theta + \sqrt{\epsilon_1 - \cos^2\theta}\right) \qquad z < 0 \qquad (4.4b)$$

Pour prendre en compte la sphère, et comme nous considérons la vitesse de la lumière infinie, il nous suffit de résoudre l'équation de Laplace (au lieu de l'équation de Helmholz) avec les conditions aux limites appropriées. Au vu de la géométrie utilisée les coordonnées bisphériques sont les mieux adaptées au problème. Ce système est défini dans l'annexe B ainsi que dans les références [9,10]. Seul le champ incident suivant l'axe z est considéré; la continuité du potentiel aux interfaces permet d'écrire le potentiel résultant de l'onde incidente sous une forme complexe mais néanmoins utilisable dans le calcul:

Dans la pointe ($\beta > \beta_0$):

$$\psi^{(2)} = aF(\alpha,\beta) \sum_{n=0}^{\infty} \left[A_n + B_n\right] e^{-(n+1/2)(\beta-\beta_0)} P_n(\cos\alpha) - E_0 z \qquad (4.5)$$

Dans le vide ($\beta_0 > \beta > 0$):

$$\psi^{(0)} = aF(\alpha,\beta) \sum_{n=0}^{\infty} \left[A_n e^{(n+1/2)(\beta-\beta_0)} + B_n e^{-(n+1/2)(\beta-\beta_0)}\right] P_n(\cos\alpha) - E_0 z \qquad (4.6)$$

Dans l'échantillon ($\beta < 0$):

$$\psi^{(1)} = aF(\alpha,\beta) \sum_{n=0}^{\infty} \left[A_n e^{-(n+1/2)\beta_0} + B_n e^{(n+1/2)\beta_0}\right] e^{(n+1/2)\beta} P_n(\cos\alpha) - E_0 z/\epsilon_1 \qquad (4.7)$$

Pour trouver les coefficients A et B quelque soit n nous utilisons la continuité de la composante normale de l'induction électrique $\boldsymbol{D}$, qui conduit à:

$$\epsilon_2 \frac{\partial\psi^{(2)}}{\partial\beta} = \frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial\beta}, \qquad \text{en } \beta = \beta_0 \qquad (4.8a)$$

$$\epsilon_1 \frac{\partial\psi^{(1)}}{\partial\beta} = \frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial\beta}, \qquad \text{en } \beta = 0 \qquad (4.8b)$$

La résolution des équations (4.8a) et (4.8b) permet d'obtenir les coefficients B_n en fonction des A_n ainsi qu'une relation de récurrence entre les coefficients A_n:

$$-U_n A_n + V_n A_{n-1} + W_n A_{n+1} = S_n E_0 \qquad (4.9)$$

où les coefficients U_n, V_n ,W_n, et S_n sont donnés dans l'annexe D.

Pour obtenir les coefficients A_n, il nous faut une équation supplémentaire. Elle est obtenue en faisant un développement en z à l'infini du potentiel dans le vide. Le premier terme est en $1/z$ et représente le potentiel d'une charge seule. Le système étant neutre, il suffit d'annuler ce terme ce qui conduit à la relation cherchée:

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-(n+1/2)\beta_0} = 0 \tag{4.10}$$

Grâce à l'équation (4.9) il est possible d'écrire l'équation (4.10) uniquement en fonction de A_0. Résoudre cette équation transcendentale permet d'obtenir A_0 et tous les autres coefficients d'ordre n sont déduits par récurrence. Le potentiel entre la pointe et l'échantillon est alors accessible, et sa dérivée par rapport à z conduit à la composante z du champ électrique induit sous la pointe par l'onde plane incidente, ce qui correspond, comme expliqué à la fin du § 4.2.1, au facteur d'exaltation G.

4.2.3 Puissance émise par le STM

Pour calculer la puissance émise, il est nécessaire de connaître la densité de courant tunnel inélastique $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}', \omega)$. En considérant le courant tunnel inélastique produit par la transition d'un état électronique ψ_p de la pointe vers un état électronique ψ_e de l'échantillon, Johansson conserve la forme de la densité de courant donnée au chapitre 2 et extraite de Davis [11]:

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}', \omega) = -\frac{ie\hbar}{m}\left(\psi_p \boldsymbol{\nabla}\psi_e^* - \psi_e^* \boldsymbol{\nabla}\psi_p\right) \tag{4.11}$$

La différence d'énergie entre les deux états correspond à l'énergie du photon émis: $\hbar\omega = E_p - E_e$. Le champ électrique rayonné devient en combinant les équations (4.2), (4.3), et (4.11):

$$E(\boldsymbol{r}, \omega) = \frac{e\hbar\omega e^{ikr}}{2mrc^2}\int d^3r' G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)\left(\frac{\partial\psi_e^*}{\partial z'}\psi_p - \psi_e^*\frac{\partial\psi_p}{\partial z'}\right) \tag{4.12}$$

La puissance[4] rayonnée par unité d'angle solide et par photon s'écrit alors:

$$\frac{d^2P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{c}{2\pi}\sum_{i,f} r^2 |E(\boldsymbol{r}, \omega)|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega') \tag{4.13}$$

4. Attention nous avons ici aussi, un abus de langage, en effet nous n'avons pas une vraie puissance, mais plutôt une puissance différentielle, c'est à dire une puissance émise à une énergie donnée.

Les fonctions d'onde sont prises dans un modèle d'électrons libres pour la pointe et l'échantillon. L'effet tunnel étant très localisé, on peut considérer que celui-ci ne s'effectue que dans un cylindre de section A et de volume C (A correspond à l'aire effective définie au chapitre 2). Les fonctions d'ondes peuvent alors s'écrire sous la forme suivante:

$$\psi_v(\boldsymbol{r}) = C^{-1/2}\varphi_v(z)e^{i\boldsymbol{k}_{\|v}\boldsymbol{r}_{\|v}} \tag{4.14}$$

avec $v = p$ ou e, $\varphi_v(z)$ est la solution de l'équation de Schrödinger à une dimension, et respectivement $\boldsymbol{k}_{\|v}$ et $\boldsymbol{r}_{\|v}$ les composantes parallèles à la surface de l'échantillon du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_v$ et du vecteur position $\boldsymbol{r}_v$. L'intégrale volumique de l'équation (4.12) est effectuée dans le cylindre précédemment défini, car l'hypothèse de localiser le courant tunnel dans un cylindre revient à donner une probabilité de présence de l'électron nulle à l'extérieur de celui-ci. De plus Johansson et *al.* supposent que le facteur $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}, \omega)$ est constant dans le cylindre C suivant x et y, alors l'intégrale (4.12) se calcule et prend la forme suivante:

$$\begin{aligned} &\int d^3r' G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}, \omega)\left(\frac{\partial\psi_e^*}{\partial z'}\psi_p - \psi_e^*\frac{\partial\psi_p}{\partial z'}\right) = \\ &\delta(\boldsymbol{k}_{\|p} - \boldsymbol{k}_{\|e})\frac{A}{C}\int G(z, z', \omega)\left[\frac{d\varphi_e^*}{dz'}\varphi_p - \varphi_e^*\frac{d\varphi_p}{dz'}\right]dz' = \delta(\boldsymbol{k}_{\|p} - \boldsymbol{k}_{\|e})M_{pe} \end{aligned} \tag{4.15}$$

où M_{pe} est l'élément matriciel de transition entre les états p et e. La grande différence avec l'élément matriciel de Bardeen est que la transition considérée est inélastique. Malgré cela, la première méthode utilisée pour calculer la puissance émise, a été de supposer comme l'ont fait Rendell et Scalapino [4] que les éléments de la matrice de transfert sont les mêmes que le processus soit élastique ou inélastique. Dans ce cas, dans l'expression de la puissance émise par une jonction STM, on retrouve (**parce que les matrices de transfert élastique et inélastique sont les mêmes**) la formulation du courant tunnel de Tersoff et Hamann et la puissance émise peut alors s'exprimer facilement en fonction du courant tunnel élastique:

$$\frac{d^2P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{I_{el}}{4\pi^2}\frac{e\omega^2d^2}{\hbar c^3}|G|^2\left(1 - \frac{\hbar\omega}{eV}\right) \tag{4.16}$$

où V est la tension de polarisation et I_{el} est le courant tunnel élastique. Ce résultat est similaire à ceux obtenus pour les jonctions tunnels où la puissance émise est proportionnelle à $I_{el}\,(1 - (\hbar\omega)/(eV))$ [5,12]. Ce résultat, pour l'émission de lumière en

STM, a été aussi trouvé par Ushioda [13]. Mais dans la formulation de l'équation (4.16) deux inconvénients majeurs "sautent aux yeux". Le premier est que nous devons fixer I_{el}, V et d, pour calculer la puissance émise. Si les ordres de grandeur de ces paramètres sont connus, il est gênant de choisir leurs valeurs arbitrairement alors que l'on sait pertinemment que ces trois paramètres sont liés[5]. Le deuxième inconvénient vient du facteur $(1-\hbar\omega/eV)$ et a déjà été explicité au chapitre 3 § 3.2. Les résultats obtenus expérimentalement par Gimzewski [3] qui montrent une polarisation optimale ne peuvent donc pas être retrouvés. De plus l'utilisation du modèle de Tersoff et Hamann doit être limitée à des tensions inférieures au volt ce qui n'est pas la cas pour les expériences d'émission de lumière. Ceci a donc conduit Johansson et *al.* à proposer un nouveau développement du calcul de la puissance émise.

En utilisant les équations (4.12), (4.13), et (4.14), Johansson [14,15] établit l'expression de la puissance:

$$\begin{aligned}\frac{d^2P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = 2\frac{e^2\hbar^2\omega^2}{8\pi m^2c^3}A\int\frac{dk_e}{2\pi}\int\frac{dk_p}{2\pi}\iint\frac{d^2\boldsymbol{k}_{\|}}{(2\pi)^2} \\ \times\left|M_{pe}\right|^2\delta(E_{zp}-E_{ze}-\hbar\omega)\end{aligned} \tag{4.17}$$

Le facteur 2 prend en compte le spin, la sommation discrète sur les états initiaux et finaux qui apparaît dans l'équation(4.12) est transformée en intégrale sur les vecteurs d'ondes; k_p et k_e sont les composantes normales à la surface des vecteurs d'onde correspondant aux états initial et final, et E_{zp}, E_{ze} les énergies cinétiques correspondantes.

En utilisant les hypothèses de la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde de l'électron au cours de la traversée de la barrière, et du passage de l'électron d'un état occupé de la pointe vers un état vide de l'échantillon, l'équation (4.17) devient[6]:

$$\begin{aligned}\frac{d^2P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = 2\frac{e^2\omega^2}{8(2\pi)^4\hbar^2c^3}A\Bigg\{\int_{E_{min1}}^{E_{max}}\frac{(eV-\hbar\omega)|M_{pe}|^2}{(E_{zf}(E_{zf}+\hbar\omega))^{1/2}}dE_{zf} \\ +\int_{E_{min2}}^{E_{max}}\frac{(W_1-E_{zf})|M_{pe}|^2}{(E_{zf}(E_{zf}+\hbar\omega))^{1/2}}dE_{zf}\Bigg\}\end{aligned} \tag{4.18}$$

5. Pour une distance pointe-échantillon donnée, et pour une tension de polarisation donnée, le courant tunnel n'a qu'une seule valeur possible

6. La puissance émise est donnée en CGS il suffit de multiplier par $c^2 10^{-7}$ pour avoir la puissance en MKSA

Pour aboutir à ce résultat il faut transformer les intégrales sur les vecteurs d'onde en intégrales sur les énergies cinétiques correspondantes grâce aux relations suivantes $E_{zp} = (\hbar k_p)^2/2m$ et $E_{ze} = (\hbar k_e)^2/2m$ et utiliser la fonction Fermi à température nulle. De plus G est supposé constant suivant z dans la jonction et nul dans la pointe et l'échantillon, ce qui donne pour M_{pe}:

$$M_{pe} = G \int_0^d \left(\frac{d\varphi_e^*}{dz'} \varphi_p - \varphi_e^* \frac{d\varphi_p}{dz'} \right) dz' \tag{4.19}$$

Le dernier effort, pour accéder enfin à la puissance émise est d'estimer l'élément matriciel M_{pe} associé à la transition inélastique. Le schéma énergétique de la jonction tunnel pour cette transition inélastique se présente de la façon suivante:

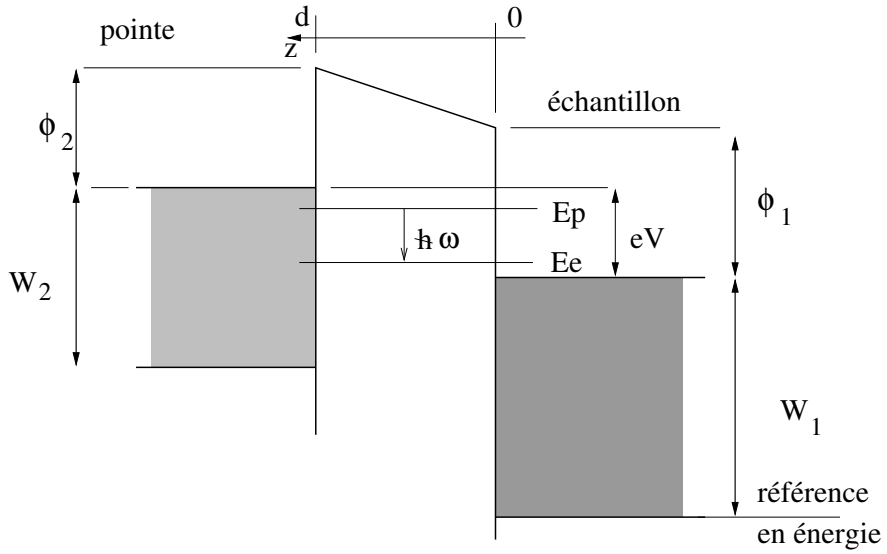


FIG. 4.3: *Schéma de la barrière tunnel utilisée pour expliquer l'émission de lumière lors d'un processus inélastique et définition des variables utilisées lors du calcul.*

On peut regarder un peu plus attentivement les bornes des intégrales, en sachant bien que l'on raisonne sur l'énergie cinétique associée à la composante z du vecteur d'onde. $E_{max} = W_1 + eV - \hbar\omega$ représente le maximum pour l'énergie finale correspondant à un électron ayant perdu un photon d'énergie $\hbar\omega$ mis en jeu par un processus inélastique. $E_{min1} = max(0, W_1 + eV - \hbar\omega - W_2)$, et $E_{min2} = max(W_1, W_1 + eV - \hbar\omega - W_2)$ traduisent le fait que l'électron part d'un état occupé et arrive dans un état inoccupé. Pour résoudre le problème il faut connaître les fonctions d'onde calculées pour la barrière trapézoïdale présentée sur la figure [4.3]

et l'aire effective A. C'est à ce niveau qu'interviennent les résultats des calculs que nous avons déjà présentés au chapitre 2.

Nous résumons ci-dessous les étapes du calcul de la puissance émise.

Données du problème: – nature des matériaux constituant la jonction: W_1, W_2, ϕ_1, ϕ_2 sont alors fixés.

– géométrie de la jonction: R (rayon de la pointe) est fixé.

– tension appliquée à la jonction et courant de consigne: V, I sont choisies pour une expérience donnée.

Calcul de la puissance émise – A partir de ces données on calcule la distance pointe-échantillon et l'aire effective.

– La géométrie exacte de la jonction est alors complètement déterminée, et le calcul du facteur d'exaltation G et des fonctions d'onde est possible: $\varphi_e(z)$, $\varphi_p(z)$ permettent de déterminer M_{pe},

– Avec M_{pe} les intégrales sur E_{ze} sont effectuées.

– la puissance est obtenue en multipliant le résultat précédent par $|G|^2$.

4.3 Résultats théoriques: émission de lumière par un échantillon plan

4.3.1 Premier cas: pointe en iridium face à un échantillon d'argent

Le premier calcul théorique effectué par Johansson et *al.* est relatif à une jonction tunnel constituée d'une pointe d'iridium et d'un échantillon d'argent modélisant une configuration étudiée expérimentalement par Gimzewski et *al.* [3].

Pour valider nos programmes nous avons choisi comme premier test de refaire la même modélisation. Les courbes présentées sont calculées avec un rayon de $30nm$ pour la pointe, un courant tunnel de $300nA$ et un angle d'observation de $\theta = 45^\circ$ par rapport à l'axe z correspondant à l'expérience [3] et à la simulation de Johansson et *al.* .

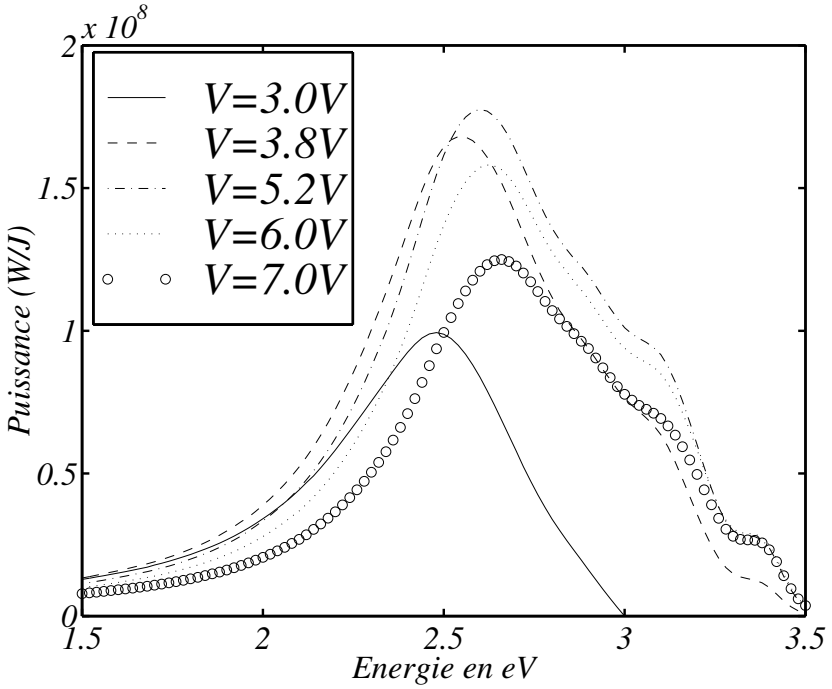


FIG. 4.4: *Puissance émise par le STM en fonction de l'énergie du photon pour* $\theta = 45^\circ$

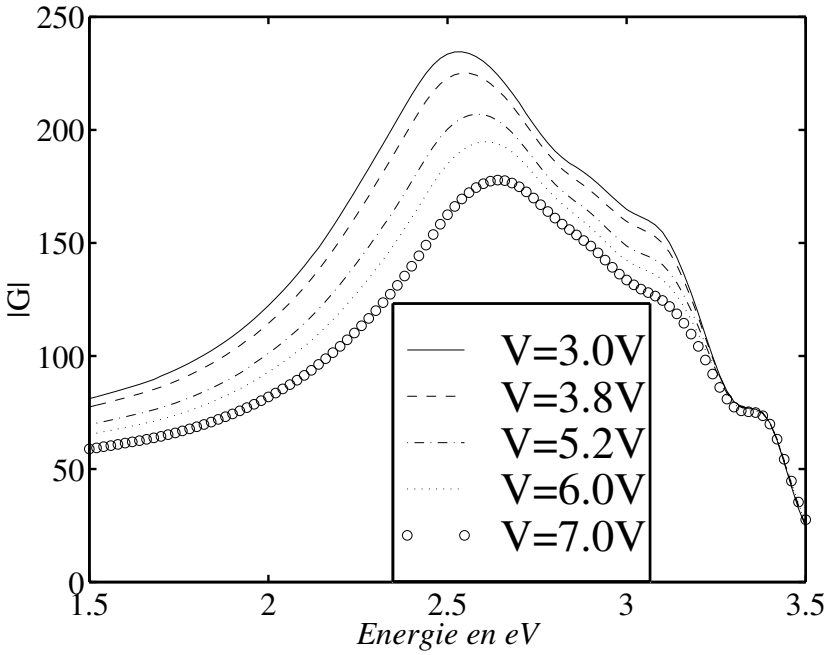


FIG. 4.5: *Facteur d'exaltation correspondant aux courbes de la figure précédente*

Comparons, pour commencer, nos courbes de puissance émise par rapport à celles obtenues par Johansson et *al.*: elles sont très différentes. En fait nous retrouverions

exactement leurs courbes si au lieu de prendre pour l'argent les valeurs des constantes diélectriques extraites de Palik [8], nous prenions les constantes données par Johnson et Christy [16]. La figure [4.6] correspond au calcul du facteur d'exaltation avec les constantes diélectriques prises dans les deux références précédentes pour une même géométrie.

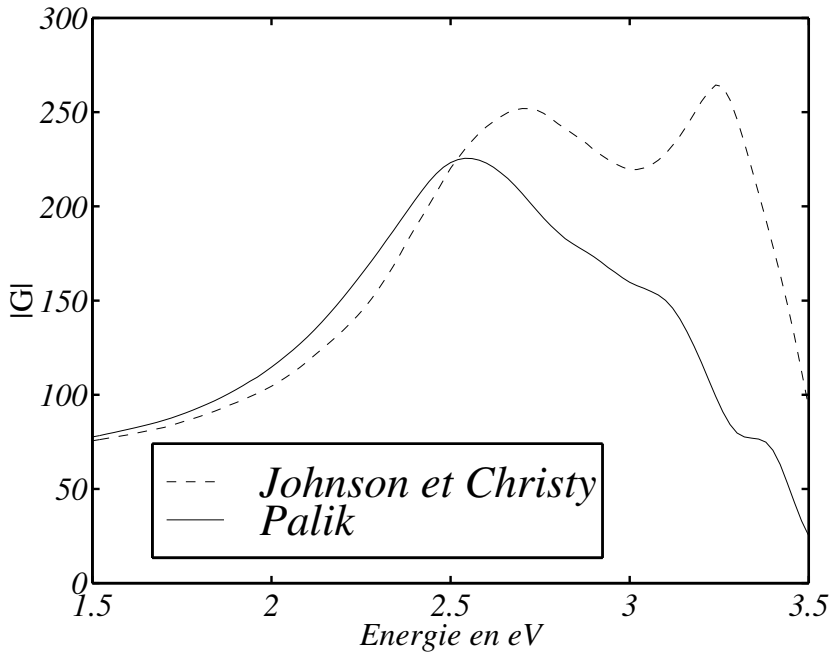


FIG. 4.6: *Facteur d'exaltation pour un rayon de* $30nm$ *pour la pointe et une distance pointe-échantillon de* $0.5nm$ *avec deux valeurs différentes pour la constante diélectrique de l'argent*

Dans ce cas nous retrouvons (avec les constantes diélectriques de Johnson et Christy) les deux résonances que Johansson et *al.* ne pouvaient interpréter et qui n'existaient pas expérimentalement. Ceci montre l'importance et l'influence des constantes diélectriques sur le résultat (pour plus de détails voir annexe C). Les constantes extraites de Palik nous conduisant à des résultats en bien meilleur accord avec l'expérience et ouvrant un choix de matériaux plus important: nous les avons choisies pour tous les exemples traités au cours de ce travail.

Les courbes expérimentales obtenues par Gimzewski et *al.* [3] sont présentées sur la figure [4.7].

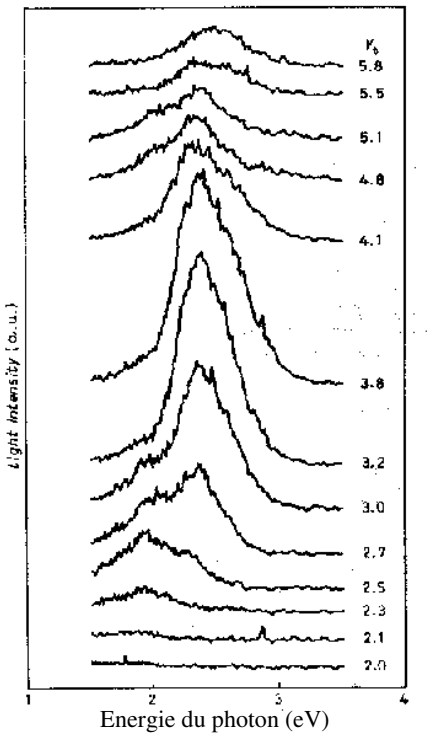


FIG. 4.7: *Spectres obtenus à courant tunnel constant (300nA), les photons sont collectés à 45 ° par rapport à la normale à la surface. Chaque spectre correspond à une tension de polarisation et donne l'intensité émise en fonction de l'énergie du photon (eV)* [3]

Nous remarquons deux pics distincts à $1.9eV$ et à $2.45eV$. Le pic très faible situé à $1.9eV$ peut être attribué à la présence d'argent sur la pointe [17].

Comme nous nous intéressons pour l'instant au couple tungstène-argent nous allons comparer nos courbes théoriques qu'au pic principal situé à $2.45eV$ pour des polarisations supérieures à $2.7V$ afin d'éviter le premier pic. Dans ce cas en fonction de l'énergie nous voyons tout de suite une similitude d'allure[7]: une montée assez rapide de l'intensité émise suivie d'une descente plus douce dans la plage de

7. Une comparaison directe est possible, en effet on peut supposer que le cœur de la fibre optique faisant quelques micromètres carrés seulement la puissance recueillie est constante dans cet angle solide, et que nos courbes sont donc directement proportionnelles à celles de Gimzewski.

polarisation de $2.7V$ à $4.1V$. Cette descente est nettement moins rapide sur les courbes théoriques.

La position en résonance, du pic principal, est peu sensible à la tension de polarisation avec un maximum d'intensité pour $V_{\text{opt}} = 3.8V$. Avec le modèle de Johansson la résonance se situe vers $2.55eV$ ce qui est en bon accord avec l'expérience. En revanche, la position de cette résonance est sensible à la tension de polarisation: sur la figure [4.4] elle se déplace de $2.48eV$ à $2.66eV$. Ceci peut s'expliquer par la méthode de calcul utilisée. En effet, en mode courant constant, changer la polarisation revient à modifier d, la distance pointe-échantillon. Si la valeur de d change alors la cavité formée entre la pointe et l'échantillon n'a plus la même fréquence de résonance. En reprenant l'équation (1.10), et avec le modèle de Drude, la pulsation de résonance pour une sphère en face d'un plan de même nature peut s'évaluer par: [2]

$$\omega = \sqrt{\pi/2}\,[d/(8R)]^{1/4}\,\omega_p \tag{4.20}$$

Pour arriver à ce résultat Johansson et *al.* se sont basés sur les travaux de Rendell et Scalapino [4]. Ils ont supposé que la résonance se produit quand la demi-longueur d'onde associée aux plasmons est égale à la longueur de la cavité. Dans le cas d'une sphère à la distance d au-dessus d'un plan on estime généralement (en première approximation) que la cavité correspond au volume s'étendant entre 0 et $2d$ au-dessus du plan, comme indiqué sur la figure [4.8]; le diamètre de la cavité est donc $L \approx (8Rd)^{1/2}$.

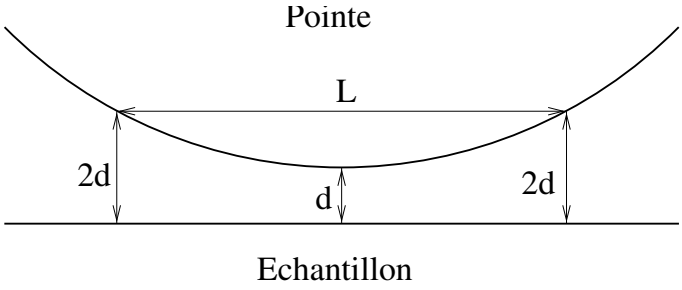


FIG. 4.8: *Cavité formée par la pointe au-dessus de l'échantillon*

Á courant constant, quand la tension augmente, d croît aussi et ceci entraîne l'augmentation de la fréquence de résonance d'après l'équation (4.20), ce que nous observons bien sur la figure [4.4]. Le maximum d'émission de lumière est obtenu pour $V_{\text{opt}} = 4.5V$

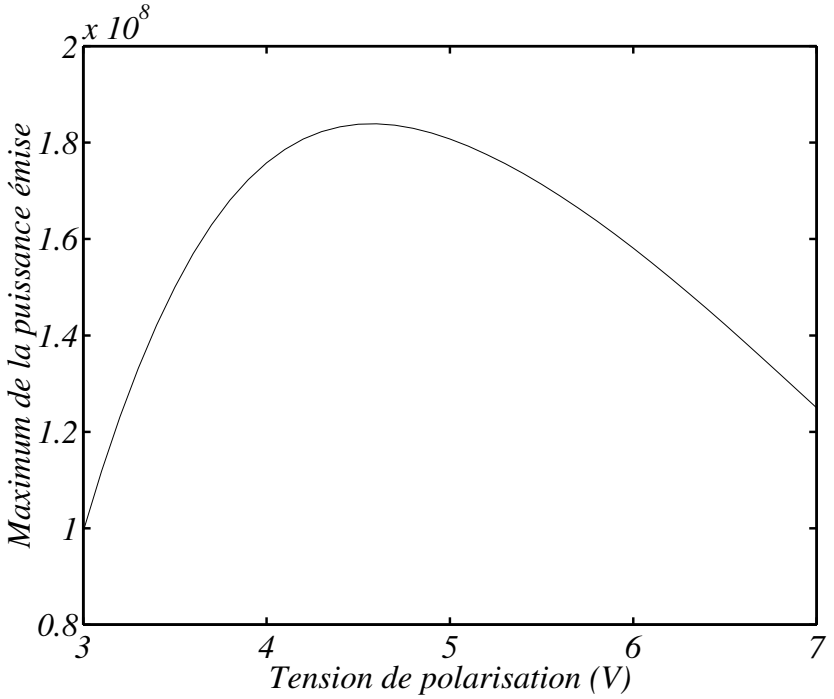


FIG. 4.9: *Maximum de la puissance émise dans un spectre donné en fonction de la tension de polarisation*

Le comportement montré par la figure [4.9] est proche de l'observation expérimentale mais d'une part V_{opt} est surestimée et la décroissance de la puissance émise n'est pas aussi rapide que l'expérience pour les tensions élevées. L'explication donnée par Johansson et *al.* est la suivante: V_{opt} est proche du travail de sortie, et si la tension dépasse cette valeur la distance pointe-échantillon grandit alors très rapidement (car une partie de la barrière est alors traversée de façon balistique par les électrons et l'augmentation de la distance d en fonction de la tension V passe d'une régime quasi linéaire à un régime quadratique) ce qui implique une chute d'autant plus rapide de $|G|$ (en fonction de la tension) qui varie toujours linéairement en fonction de d.

Le fait que V_{opt} soit trop élevée nous semble devoir être expliqué de façon différente de la proposition de Johansson. En effet, nous avons négligé le potentiel image: il abaisse fortement la hauteur de la barrière tunnel (Fig. [2.2]) ce qui entraîne la diminution de V_{opt}. Johansson et *al.* ont souligné que cette tension V_{opt} paraissait indépendante des matériaux utilisés invoquant un phénomène encore inconnu. Cependant si on regarde attentivement les travaux de sortie des matériaux utilisés dans les expériences STM (Cu, W, Ag, Au, Ir) ils sont tous compris entre 4.5 et 5.0 eV: ceci peut expliquer cette insensibilité. Pour trancher il faudrait faire le

calcul en incluant le potentiel image, mais si cela est facile pour le calcul de la densité de courant tunnel, en revanche la calcul de l'élément de matrice M_{pe} nécessitant les fonctions d'onde est délicat à conduire pour une barrière de forme arbitraire.

La forme des spectres sur les figures [4.4] et [4.7] est assez différente, cependant la largeur à mi-hauteur du pic du spectre le plus intense est respectivement $0.75eV$ pour la courbe théorique et $0.66eV$ pour le spectre expérimental, ce qui correspond à un faible étalement de la courbe théorique par rapport à la courbe expérimentale.

En ce qui concerne la géométrie du système, il est aisé de changer le rayon de la pointe. L'augmentation du rayon de la pointe conduit d'une part à l'augmentation du champ(si le rayon augmente la polarisabilité de la sphère augmente) et d'autre part à un déplacement de l'énergie de résonance vers les basses énergies, comme le montre la figure [4.10]. Ce déplacement est justifié à partir de l'équation (4.20): la longueur d'onde de résonance varie dans le même sens que la taille de la cavité (Fig. [4.10]) (nous n'avons tracé que $|G|$ car c'est à travers celui-ci seulement, qu'intervient la géométrie de la jonction).

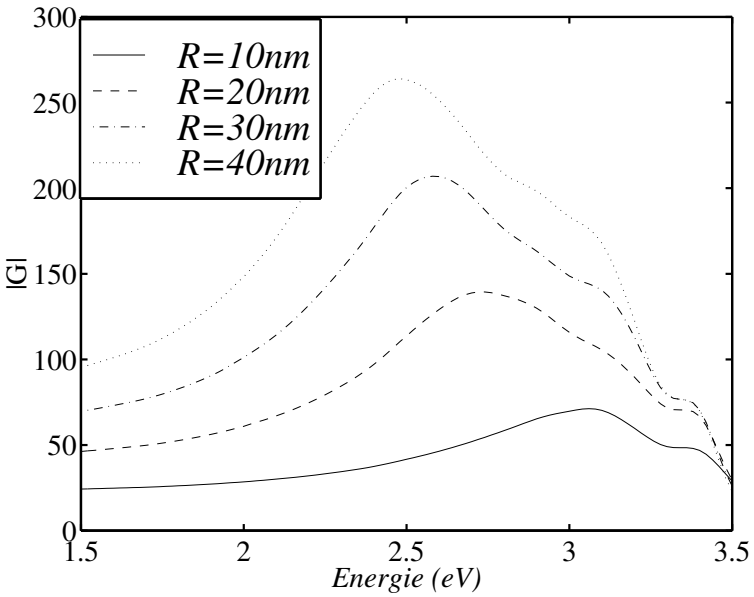


FIG. 4.10: *Spectre du facteur d'exaltation G en fonction du rayon de la pointe du STM avec $I = 300nA$ et une tension de polarisation de $5.2V$*

Par rapport à l'expérience les deux comportements précédents, compréhensibles et facilement explicables, sont quand même gênants. D'une part il est surprenant que l'amplitude de l'émission de lumière soit aussi sensible au rayon de courbure, nous

attribuons cela essentiellement au modèle: une pointe de $20nm$ de hauteur ne peut pas rendre compte des effets d'une vraie pointe semi-infinie. D'autre part plusieurs expériences ont été faites avec une pointe iridium ou tungstène et un échantillon d'argent (nous verrons au § 4.3.3 que le choix du tungstène ou de l'iridium change peu la position de la résonance dans le spectre d'émission de lumière) [18–20]. A priori il n'y aucune raison pour que les pointes, d'une expérience à l'autre, aient un rayon de courbure identique: dans ce cas pourquoi la position de la résonance change-t-elle aussi peu expérimentalement alors que nous obtenons l'effet inverse?

Une autre configuration possible en STM consiste à garder la tension constante en changeant le courant de consigne. Expérimentalement, dans l'air, on observe généralement la proportionnalité entre la puissance émise et le courant [21, 22] [8]. Nous retrouvons théoriquement ce résultat comme le montre la figure [4.11]. A noter qu'en UHV McKinnon et *al.* [23] ne trouvent pas la proportionnalité entre le courant tunnel et le nombre de photons émis mais le même phénomène qu'avec la tension de polarisation, c'est-à-dire qu'il existe un courant optimum pour lequel on a un maximum de photons émis.

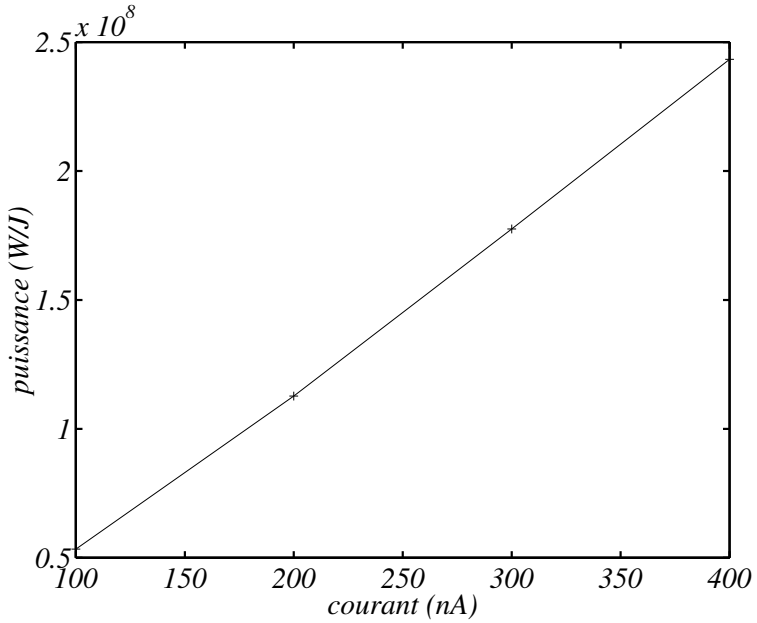


FIG. 4.11: *Maximum de la puissance émise en fonction du courant de consigne pour un rayon de pointe de* $30nm$ *et une tension de polarisation de* $5.2V$

8. les références citées ici étudient l'émission de lumière sur de l'or, mais en ce qui concerne le modèle de Johansson et *al.* nous avons toujours le même comportement en fonction du courant quels que soient les constituants de la jonction.

Il convient maintenant de vérifier si les hypothèses faites lors de l'élaboration du modèle ne sont pas trop grossières. Nous avons en effet considéré le facteur d'exaltation G comme constant entre la pointe et l'échantillon afin de simplifier le calcul. Nous allons le vérifier dans la situation suivante: $E = 2.5eV$, $d = 0.5nm$ et $R = 30nm$ (correspondant à la résonance, ce qui constitue le cas le plus défavorable).

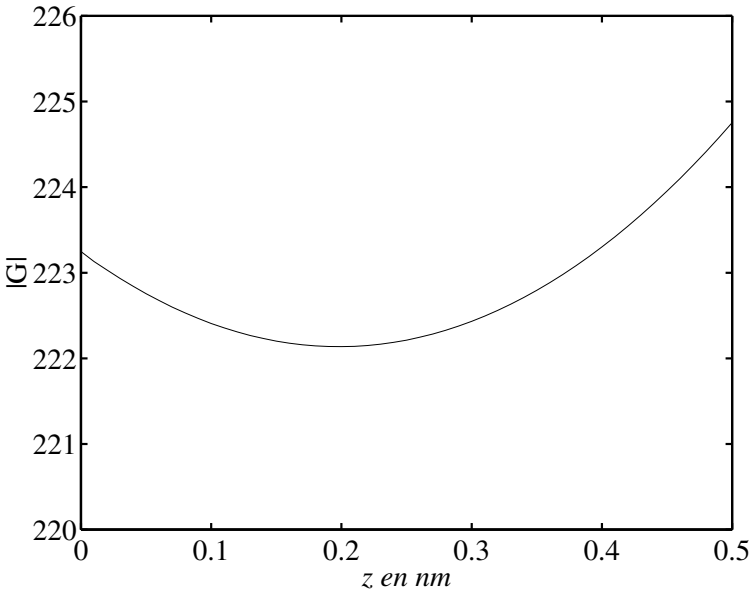


FIG. 4.12: *Variation de $|G|$ suivant l'axe Oz*

La variation de $|G|$ suivant z est bien négligeable car elle est inférieure à 1.2% de sa valeur.

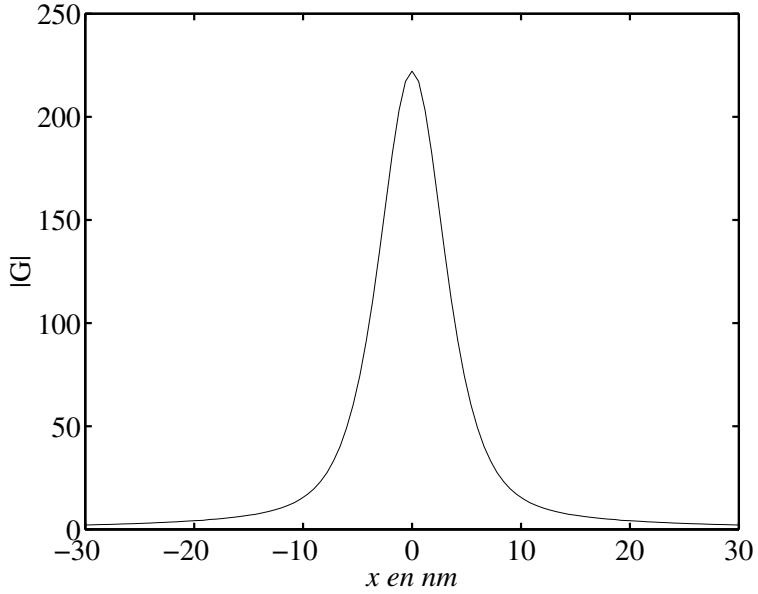


FIG. 4.13: *Variation latérale de* $|G|$ *à* $z = 0.25nm$

En revanche latéralement on ne peut supposer que $|G|$ reste constant. Mais n'oublions pas que pour accéder à la puissance émise nous avons réalisé l'intégration sur un cylindre de base A définie comme l'aire effective associée à la barrière: c'est sur cette surface que $|G|$ doit demeurer constant. Avec les valeurs choisies précédemment nous avons $r = 1.6nm$ ($A = \pi r^2$) soit une variation de $|G|$ inférieure à 15%. Nous en concluons que l'hypothèse $|G|$ constant sur tout le domaine d'intégration reste acceptable.

De manière générale le modèle de Johansson est assez proche de l'expérience. En intégrant la puissance émise sur l'angle solide et dans la fenêtre d'énergie $1.5 - 3.5eV$ nous avons un rendement d'environ 1 photon pour 5000 électrons.

4.3.2 Deuxième cas, pointe en tungstène face à un échantillon d'or

Nous allons regarder un autre cas expérimentalement très étudié: le couple pointe en tungstène et échantillon d'or. Nous n'allons pas faire une étude aussi détaillée que dans le cas précédent mais seulement une comparaison entre nos courbes et l'expérience.

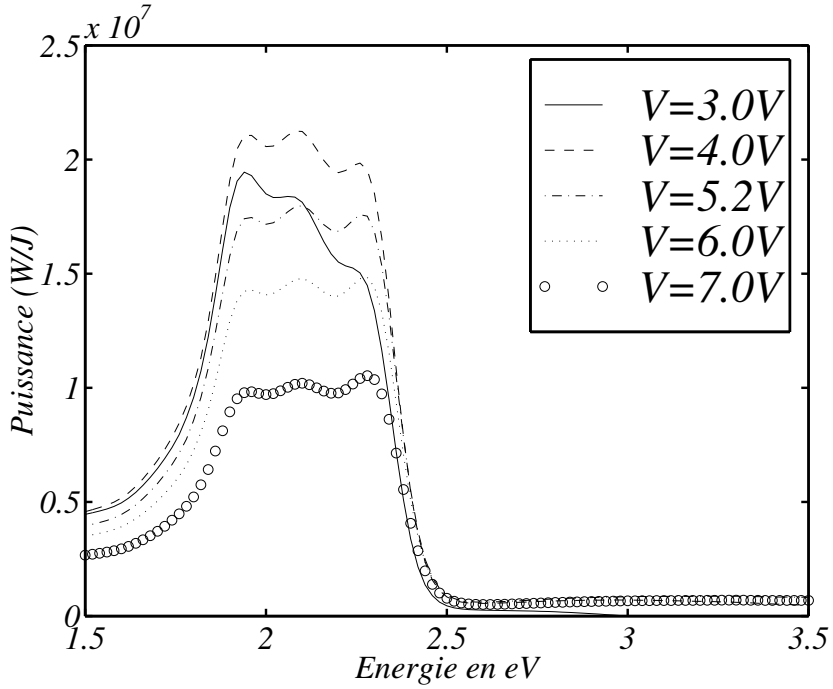


FIG. 4.14: *Puissance émise par le STM en fonction de l'énergie du photon, pour un rayon de pointe de* $30nm$ *un courant de* $300nA$ *et un angle d'observation de* 45°.

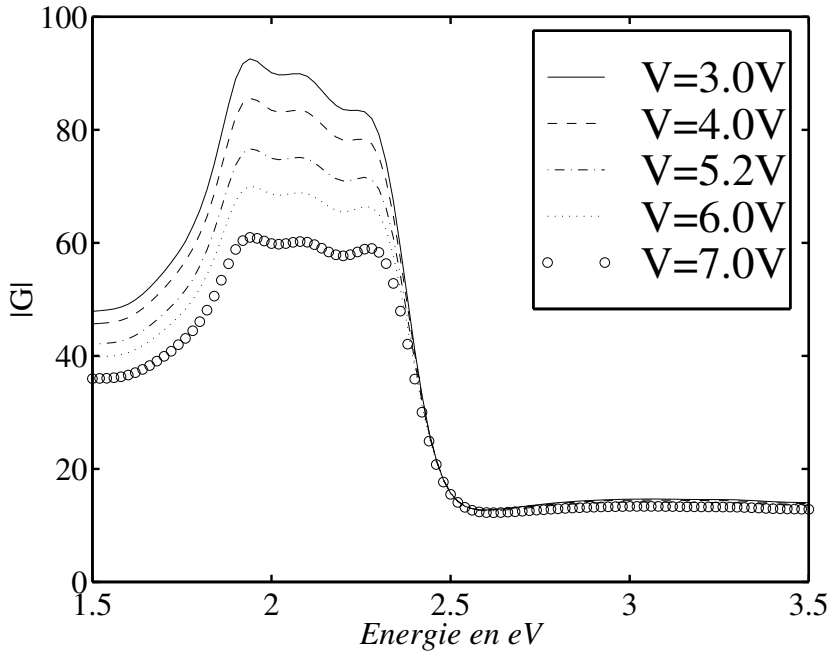


FIG. 4.15: *Facteur d'exaltation correspondant à la puissance ci-dessus*

Là encore nous observons une différence entre les prévisions de Johansson et *al.* qui utilisent les constantes diélectriques de Jonhson et Christy et les nôtres avec

celles tirées de Palik. La figure [4.16] montre pour une même géométrie le facteur d'exaltation en fonction de la source pour les constantes diélectriques tirées des deux sources.

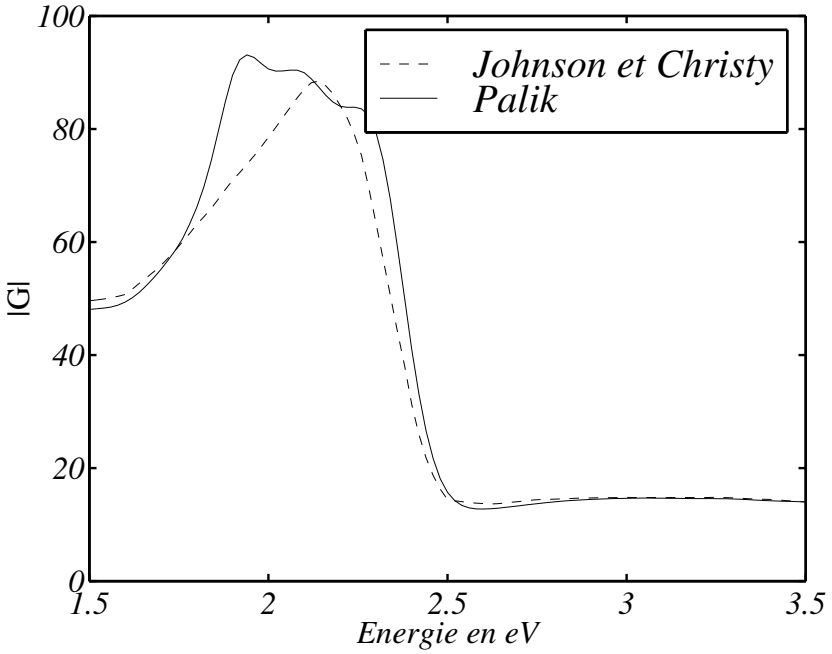


FIG. 4.16: *Facteur d'exaltation pour un rayon de* $30nm$ *pour la pointe et une distance pointe-échantillon de* $0.5nm$ *avec deux valeurs différentes pour la constante diélectrique de l'or.*

L'amplitude de $|G|$ est similaire, mais Johansson et *al.* trouvent une résonance très marquée à $2.15eV$ tandis que nous obtenons une résonance étalée de $1.9eV$ à $2.3eV$ (pour plus de détails sur les constantes diélectriques de Palik et Christy et Johnson pour l'or voir l'annexe C). Les résultats expérimentaux donnent généralement comme le montre la figure [4.17] une émission de lumière vers $2.0eV$, ce qui donne un résultat compris entre les courbes de Johansson et les nôtres.

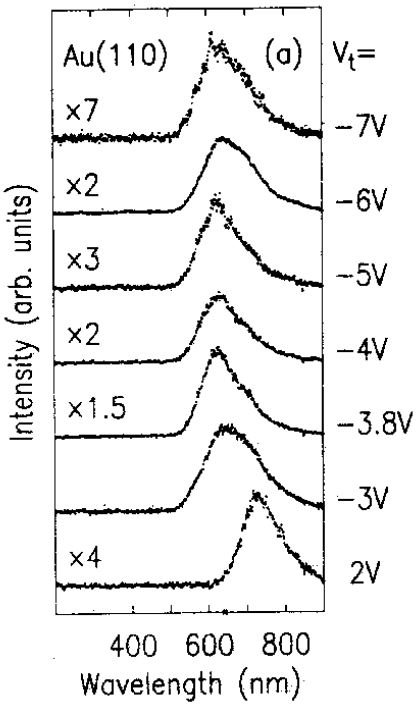


FIG. 4.17: *Emission pour une pointe W, échantillon Au.* [18]

Si nous analysons la forme du signal expérimental pour le spectre donnant le meilleur rendement, soit pour la tension de polarisation de $-3V$, il y a une forte similitude avec notre courbe correspondant elle aussi au maximum de puissance émise ($V = 4V$): Une montée douce jusqu'au maximum d'émission puis une descente brutale qui se termine à $2.5eV$ dans les deux cas. Cette arrêt brusque d'émission de lumière se retrouve dans toutes les expériences étudiant le couple W-Au comme par exemple les références [20, 24].

On peut noter que nous avons toujours la tension optimale supérieure à la tension optimale expérimentale. Cette tension optimum théorique pour le couple W-Au est proche de celle du couple Ir-Ag et confirme bien que ce seuil est peu sensible aux matériaux comme le soulignait Johansson dans sa thèse [14].

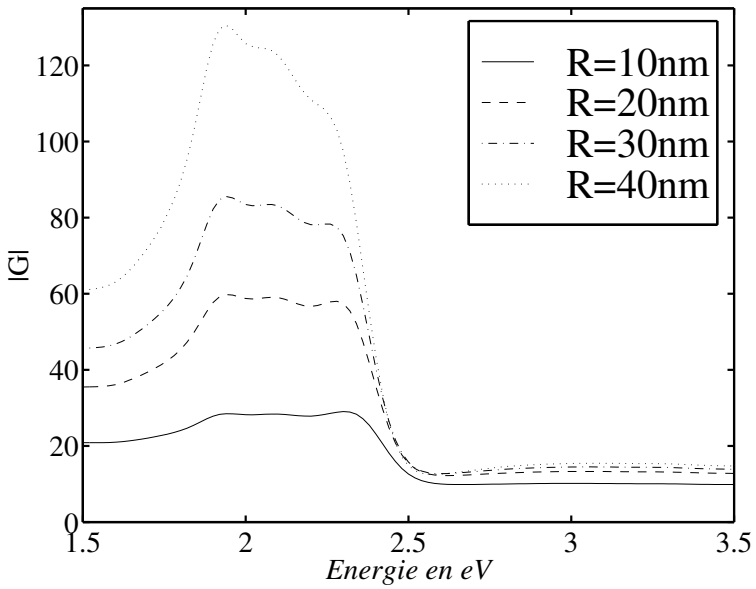


FIG. 4.18: *Facteur d'exaltation en fonction du rayon de la pointe pour* $I = 300nA$ *et une tension de polarisation de* $4V$

Comme pour l'argent quand le rayon augmente la résonance se décale vers les basses énergies (de $2.4eV$ à $1.9eV$), alors qu'ici aussi pour différentes expériences la résonance reste inchangée au voisinage de $2.0eV$ [18–20] ou se décale très légèrement de $0.1eV$ suivant le rayon de courbure de la pointe [24].

Le rendement pour $V = 4.0V$, $R = 30nm$, et $I = 300nA$ en intégrant sur l'angle solide et sur la fenêtre d'énergie de $1.5eV - 3.5eV$ est de 1 photon pour 23000 électrons. Comme le montre la courbe de puissance émise en fonction de la tension le rendement est nettement moins important pour l'or que pour l'argent. Ce comportement n'est en soi pas surprenant car il est connu que dans l'argent les plasmons sont moins amortis que dans l'or. En effet de nombreuses expériences en Raman stimulé (SERS) et en optique de champ proche montrent une intensité émise plus importante avec l'argent. La partie imaginaire de sa constante diélectrique, donc son absorption, est nettement plus faible que celle de l'or, ces résultats sont cohérents.

4.3.3 Troisième cas: échantillon en or, différents types de pointe

Nous envisageons dans ce paragraphe les changements liés à des pointes de différentes natures face à un même échantillon d'or. La figure [4.19] montre l'évolution

du facteur d'exaltation lorsque les conditions étant fixes (I, V, et R) on modifie la nature de la pointe.

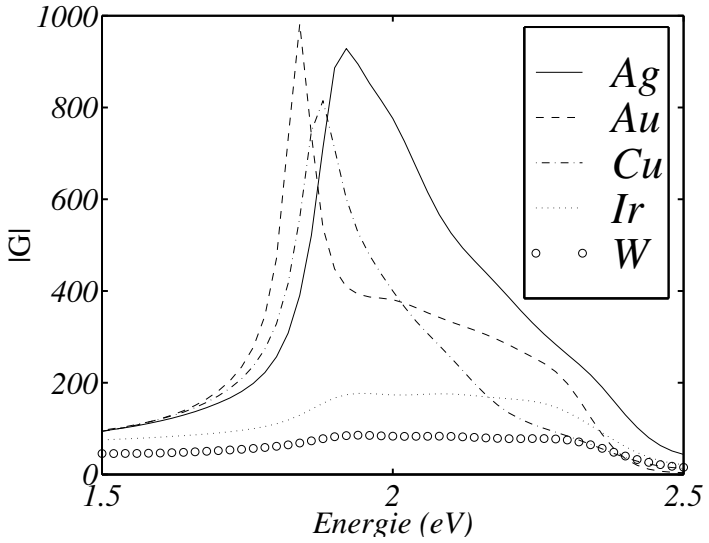


FIG. 4.19: *Facteur d'exaltation: l'échantillon est en or, le courant tunnel est fixé à* $300nA$*, la tension de polarisation à* $4V$ *et le rayon de la pointe à* $30nm$.

Il n'y a plus émission de lumière au dessus de $2.45eV$, pour toutes les pointes étudiées. Ce comportement est donc typique de l'or. Nous savons que la partie imaginaire de la constante diélectrique est due aux transitions interbandes directes [25] (La partie réelle de la constante diélectrique est alors déduite par les relations de Kramers-Kronig). En ce qui concerne les métaux nobles, les électrons d sont en dessous du niveau de Fermi: une excitation lumineuse peut donc les amener au niveau de Fermi. Pour l'or où les électrons d sont à $2.4eV$ en dessous du niveau de Fermi cette transition a lieu dans le domaine visible et donne donc une brusque croissance de la partie imaginaire de la constante diélectrique (Fig. [C.2]) et ceci entraîne un facteur d'exaltation $|G|$ quasi nul au dessus de $2.5eV$.[9]

Si la pointe est aussi constituée d'un matériau noble, il existe une forte augmentation de la lumière émise [26]. Ceci se comprend facilement: nous avons vu au chapitre 1 que ces matériaux ont une forte densité électronique ce qui est très favorable à l'excitation de plasmons. Expérimentalement la position des résonances, pour le couple Au-Au, se situe à environ $1.8eV$ [27] (résonance aigüe débutant à $1.7eV$ et finissant à $2.5eV$), et vers 2.25eV pour le couple Ag-Au [27] (résonance

9. Le même phénomène se produit pour l'argent mais vers $3.8eV$, donc en dehors du domaine du visible

relativement large de $1.7eV$ à $2.9eV$). Pour le couple (PtIr)-Au [28] le spectre est très large de $1.5eV$ à $2.5eV$ avec une résonance voisine de $1.9eV$. Ces résonances quand on les compare à celle de la figure [4.19] montrent une bonne cohérence avec le modèle de Johansson. Pour l'intensité émise il est très difficile de comparer théorie et expérience car les spectres expérimentaux sont très souvent reportés en unités arbitraires.

Comme le montre la figure [4.19] la puissance émise est maximale pour le couple Au-Au, ce qui correspond au cas le plus défavorable que nous puissions rencontrer pour la validité de l'hypothèse $|G|$ uniforme dans le volume d'intégration.

Dans les conditions de la figure [4.19] et à la résonance, suivant l'axe z nous avons seulement une variation de 2.2% de $|G|$ tandis que sur la surface effective A, $|G|$ varie de 17%. Il est vrai que dans ce cas la puissance émise est surestimée mais la position en énergie de la résonance et plus généralement l'allure du spectre d'émission, (ce qui est pour nous le plus intéressant), ne sont pas affectées de façon sensible par cette hypothèse. Nous concluons que G peut être considéré comme constant dans la jonction dans tous les cas que nous avons étudiés.

4.3.4 Dépendance angulaire de l'émission de lumière

Nous n'allons pas faire d'étude exhaustive en fonction de l'angle d'émission. En effet le maximum d'émission de lumière est obtenu pour $\theta = 60^\circ$, il varie très peu quels que soient les constituants de la jonction. En fait le facteur $|G|$ est proportionnel à E_0, ce sont donc les coefficients de Fresnel qui déterminent l'angle optimum. A titre d'exemple, la puissance émise en fonction de l'angle pour la pointe en iridium et l'échantillon en argent et la pointe en tungstène et l'échantillon en or est présentée figure [4.20].

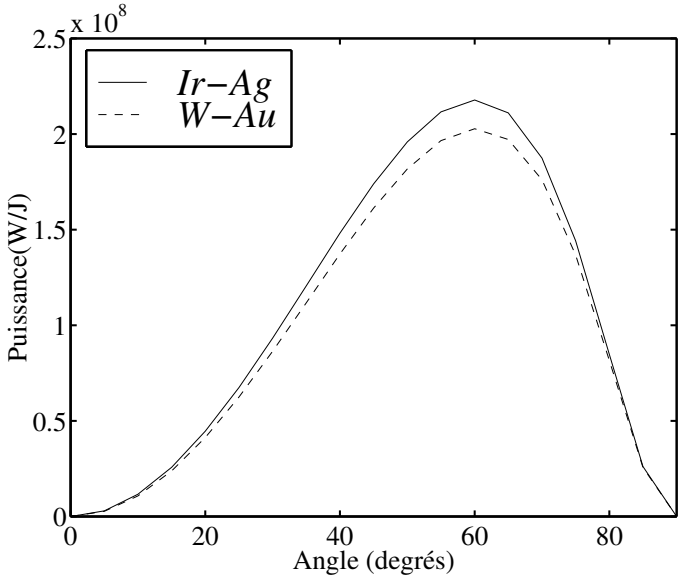


FIG. 4.20: *Dépendance de la puissance émise en fonction de l'angle d'observation pour une pointe de* $30nm$*, un courant tunnel de* $300nA$*, une tension de polarisation de* $4.5V$ *et un photon d'énergie* $2.5eV$*. La courbe correspondant au couple W-Au a été multipliée par 8 pour faciliter la comparaison.*

Du fait du faible flux de photons, les expériences sont généralement conduites en collectant les photons sur le plus grand angle solide possible mais il existe quand même quelques analyses de la distribution spatiale de la lumière émise notamment par Berndt et *al.* [29]. Mais lorsque les photons sont recueillis par une fibre optique celle-ci est placée généralement à 45° par rapport à la normale à la surface. [3, 30] ou à 50° [31].

4.4 Conclusion

La valeur des énergies de résonance est correctement prédite par le modèle développé par Johansson et *al.* , il a été validé par plusieurs confirmations expérimentales au cours des dernières années. De même il prévoit correctement la hiérarchie des rendements lorsque que la pointe change face à un échantillon donné. Cependant la valeur optimale de la polarisation, même si elle est prévue, est toujours bien supérieure aux valeurs expérimentales observées. De plus la rugosité de l'échantillon [28,32] ainsi que la forme de la pointe [24] sont des facteurs susceptibles de modifier fortement les intensités et la forme des spectres émis: le modèle de Johansson ne peut les intégrer. Nous allons donc exposer, dans le chapitre suivant, un modèle dérivé de celui de Johansson, nous permettant de simuler un échantillon rugueux.

Références bibliographiques

[1] P. Johansson, R. Monreal, et P. Apell, Phys. Rev. B **42** (1990) 9210.

[2] P. Johansson, R. Monreal, et P. Apell, *Near Field Optics*, Eds. D. W. Pohl, et D. Courjon (1993) 341.

[3] J. K. Gimzewski, J. K. Sass, R. R. Schlittler, et J. Schott, Europhys. Lett. **8** (1988) 435.

[4] R. W. Rendell, et D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **24** (1981) 3276.

[5] R. W. Rendell, et D. J. Scalapino, et B. Mühlschlegel Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 1746.

[6] S. Seely, et A. D. Poularikas, *Electromagnetics Classical and Modern Theory and Applications*, (1979) New-York.

[7] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons (1975).

[8] *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. E. D. Palik Academic Press, New York, (1985).

[9] P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, Mac-Graw Hill, New York (1953).

[10] J.A Stratton, *Electromagnetic Theory* Mac-Graw Hill, New York (1941).

[11] L. C. Davis, Phys. Rev. B **16** (1977) 2482.

[12] B. Laks, et D. L. Mills, Phys. Rev. B **22** (1980) 5723.

[13] S. Ushioda, Prog. Theo. Phys. Supp. **106** (1991) 195.

[14] Thèse de P. Johansson, "*Calculation of resonantly enhanced light emission from a scanning tunneling microscope*, Suède.

[15] P. Johansson, et R. Monreal, Z. Phys. B **84** (1991) 269.

[16] P. B. Johnson, et R. W. Christy, Phys. Rev. B **6** (1972) 4370.

[17] R. Berndt, communication privée.

[18] R. Berndt, et J. K. Gimzewski, Surf. Sci. **269/270** (1992) 556.

[19] R. Berndt, et J. K. Gimzewski, et P. Johansson, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 3493.

[20] R. Berndt, J. K. Gimzewski, et P. Johansson, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3796.

[21] R. Pechou, R. Coratger, C. Girardin, F. Ajustron, et J. Bauvillain, J. Phys. III France **6** (1996) 1441.

[22] V. Sivel, R. Coratger, F. Ajustron, et J. Beauvillain, Phys. Rev. B **51** (1995) 14598.

[23] A. W. McKinnon, M. E. Welland, T. M. H. Wong, et J. K. Gimzewski, Phys. Rev. B **48** (1993) 15250.

[24] T. Umeno, R. Nishitani, A. Kasuya, et Y. Nishima, Phys. Rev. B **54** (1996) 13499.

[25] F. Abelès *Optical Properties of Solids* (1972) Ed. F. Abalès, London.

[26] J. K. Gimzewski, *Photons and Local Probe* NATO ARW eds O. Marti et R. Möller (1995) 189.

[27] I. I. Smolyaninov, M. S. Khaikin, et V. S. Edelman, Phys. Lett. A **149** (1990) 410.

[28] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, et S. Ushioda, Surf. Sci. **324** (1995) 282.

[29] R. Berndt, R. R. Schlittler, et J. K. Gimzewski, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 573.

[30] K. J. Strozewski, S. E. McBride, et G. C. Wetsel, J. Appli. Phys. **79** (1996) 8638.

[31] M. J. Gallagher, S. Howells, L. Yi, T. Chen, et D. Sarid, Surf. Sci. **278** (1992) 270.

[32] P. Dumas, C. Syrykh, I. V. Makarenko, et F. Salvan, Europhys. Lett. **40** (1997) 4447.

Chapitre 5

Extension du modèle de Johansson et *al.* pour un échantillon rugueux

Tout problème, si compliqué soit-il,
admet une solution simple esthétique et fausse...
H.Dicky, professeur au Lirmm

5.1 Introduction

Dans leur modèle Baratoff et Persson simulent la rugosité de l'échantillon par une sphère seule, mais ils ne prennent pas en compte l'interaction pointe-échantillon. Le modèle de Johansson, exposé au chapitre précédent retrouve certains comportements expérimentaux sans tenir compte de la rugosité. De plus le nombre de paramètres STM qu'il permet de faire varier, nous a incités à l'étendre à un échantillon rugueux.

La difficulté du problème réside dans le calcul du facteur d'exaltation $|G|$ et de l'aire effective A. Les fonctions d'onde et par conséquent l'élément matriciel M_{pe} seront, quelle que soit la géométrie considérée, toujours calculés pour la plus petite distance pointe-échantillon. L'idée la plus simple et qui permet d'éviter de faire intervenir des outils de calcul complexes, consiste à simuler la rugosité de l'échantillon, comme Baratoff et Persson, par une sphère. Le problème est ramené à l'étude de deux sphères face à face et nous choisissons les coordonnées bisphériques, parfaitement adaptées au calcul de l'interaction entre deux sphères (ces coordonnées et leurs propriétés sont présentées dans l'annexe B). Très récemment Downes et *al.* [1], ont choisi une géométrie similaire (deux sphères) pour simuler l'émission de lumière sur une rugosité, mais ils ont une approche du calcul très différente de la notre.

5.2 Géométrie pour le système pointe-échantillon rugueux

La configuration retenue est la suivante:

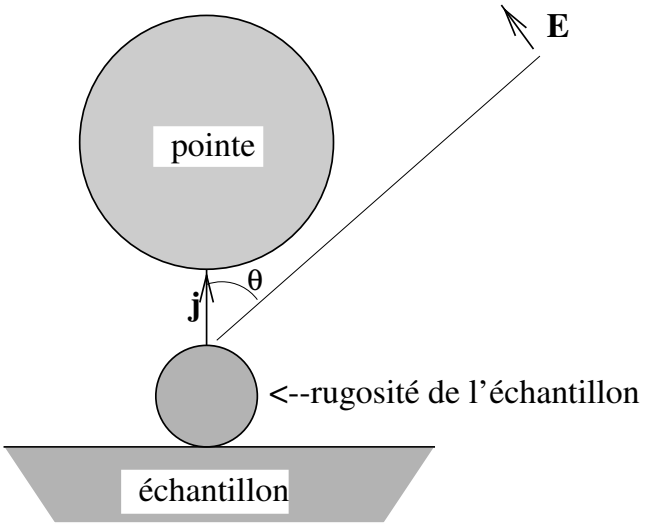


FIG. 5.1: *Géométrie utilisée pour simuler un échantillon rugueux*

La rugosité de l'échantillon est représentée par une sphère posée sur un plan (Fig. [5.1]). Le calcul de $|G|$ ne peut pas être effectué dans cette géométrie dans le système des coordonnées bisphériques, à cause de la présence du plan représentant l'échantillon sans rugosité (dans ce système nous ne pouvons résoudre l'équation de Laplace que pour une géométrie sphère-sphère ou sphère-plan). Pour résoudre le problème nous sommes donc obligés de découpler le système de sphères pointe-rugosité du plan. Les deux sphères sont donc d'abord considérées comme seules dans l'espace. Dans ce cas nous avons deux possibilités:

- négliger totalement le plan et calculer G entre les deux sphères sous l'influence d'un champ incident unité.
- considérer que pointe et rugosité sont loin au-dessus du plan et que ces deux sphères sont sous l'influence du champ incident unité et du champ réfléchi sur le plan.

La deuxième solution s'impose: en effet si nous voulons nous conformer à l'expérience et garder un maximum d'émission de lumière autour de 60°, il nous faut faire intervenir la réflexion sur le plan. Nous avons montré au chapitre 4 que les coefficients

de Fresnel déterminent l'angle optimum. Prendre la première solution, comme notre facteur d'exaltation est proportionnel au champ appliqué (soit ici $E\sin\theta$), donnerait un maximum de lumière parallèlement à l'échantillon ce qui est un non-sens.

5.3 Calcul de $|G|$

Pour calculer la puissance émise dans le cas de la géométrie pointe-échantillon (rugosité + plan) décrite ci-dessus nous utiliserons le même processus que celui de Johansson exposé au chapitre 4: en l'absence de la pointe et de la rugosité il va s'établir au dessus de la surface un champ électrique dont la composante suivant l'axe Oz s'écrit:

$$E_{ref} = \sin(2\theta)\epsilon_1 / \left(\epsilon_1\cos\theta + \sqrt{\epsilon_1 - \cos^2\theta}\right) = E_0 \tag{5.1a}$$

ϵ_1 est la constante diélectrique de l'échantillon, et l'angle θ et l'angle d'observation toujours défini par rapport à la normale au plan du substrat de l'échantillon. Comme nous supposons que la pointe et la rugosité ne sont pas en interaction directe avec le plan, les deux sphères qui les représentent baignent dans un champ uniforme, parallèle à la droite passant par leur centre, et de valeur E_0 (Fig. [5.2]).

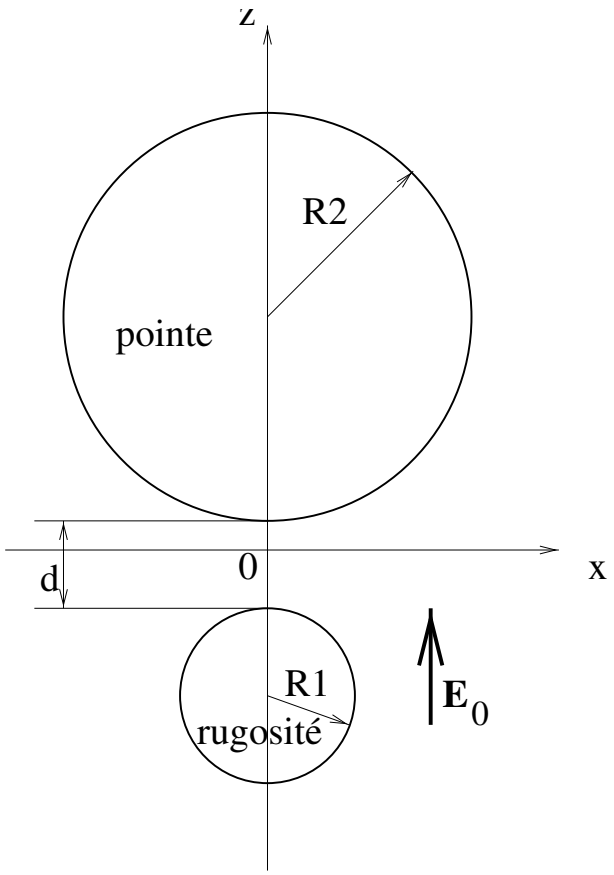


FIG. 5.2: *Schéma pour le calcul de $|G|$ en coordonnées bisphériques dans le cas d'une pointe en présence d'une rugosité représentée par une sphère.*

Le facteur d'exaltation $|G|$ correspond au champ au minimum de distance entre les deux sphères (lieu de plus forte probabilité de la densité de courant tunnel), créé par l'application du champ électrique $\boldsymbol{E}_0$ dirigé suivant l'axe Oz. En supposant le système (pointe +rugosité) de petite taille face à la longueur d'onde utilisée il faut résoudre l'équation de Laplace pour connaître le potentiel et en déduire le champ entre les deux sphères.

5.3.1 Résolution de l'équation de Laplace

5.3.1.1 Expression du potentiel

Suivant l'annexe B, connaissant d, R_1, et R_2, il est possible de calculer β_1, β_2 et a. À partir de ces valeurs et de la solution générale de l'équation de Laplace en coordonnées bisphériques nous pouvons écrire les potentiels:

– dans la pointe ($\beta > \beta_2 > 0$):

$$\psi^{(2)} = aF(\alpha,\beta)\sum_{n=0}^{\infty}\left(A_n e^{\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta} + B_n e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta}\right)P_n(\cos\alpha) \tag{5.2}$$

– dans la rugosité ($\beta < \beta_1 < 0$):

$$\psi^{(1)} = aF(\alpha,\beta)\sum_{n=0}^{\infty}\left(E_n e^{\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta} + F_n e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta}\right)P_n(\cos\alpha) \tag{5.3}$$

– dans le vide ($\beta_1 < \beta < \beta_2$) (ne pas oublier de prendre en compte le champ $\boldsymbol{E}_0$):

$$\psi^{(0)} = -E_0 z + aF(\alpha,\beta)\sum_{n=0}^{\infty}\left(C_n e^{\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta} + D_n e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta}\right)P_n(\cos\alpha) \tag{5.4}$$

Pour avoir accès au champ existant entre les deux sphères il suffit de connnaître le potentiel $\psi^{(0)}$ donc les coefficients A_n, B_n, C_n, D_n, E_n et F_n pour toute valeur de n. Le potentiel doit rester fini à l'intérieur des deux sphères soit: $A_n = F_n = 0$ pour $n \geqslant 0$. En utilisant la continuité du potentiel à travers les deux surfaces sphériques ($\psi^{(1)}(\beta_1) = \psi^{(0)}(\beta_1)$ et $\psi^{(2)}(\beta_2) = \psi^{(0)}(\beta_2)$) et l'équation (B.6) nous obtenons les deux relations suivantes:

$$E_n = E_{ext}(2n+1) + C_n + D_n e^{-(2n+1)\beta_1} \tag{5.5a}$$

$$B_n = -E_{ext}(2n+1) + D_n + C_n e^{(2n+1)\beta_2} \tag{5.5b}$$

Ces deux équations montrent que le potentiel ne sera connu que si les coefficients C_n et D_n sont déterminés. Pour ce faire, il nous faut deux équations supplémentaires, données par la continuité de l'induction électrique à la surface des deux sphères:

$$\epsilon_1\left(\frac{\partial\psi^{(1)}}{\partial\beta}\right)_{\beta_1} = \epsilon_0\left(\frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial\beta}\right)_{\beta_1} \tag{5.6a}$$

$$\epsilon_2\left(\frac{\partial\psi^{(2)}}{\partial\beta}\right)_{\beta_2} = \epsilon_0\left(\frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial\beta}\right)_{\beta_2} \tag{5.6b}$$

En introduisant dans ces deux équations les expressions des potentiels données par les équations (5.2), (5.3) et (5.4), en utilisant les équations (5.5a), (5.5b) et les

propriétés des polynômes de Legendre [2], nous aboutissons effectivement à deux équations ne liant que C_n et D_n:

$$C_n U_n^{c1} + C_{n-1} V_n^{c1} + C_{n+1} W_n^{c1} + D_n U_n^{d1} + D_{n-1} V_n^{d1} + D_{n+1} W_n^{d1} = E_0 S_n^1 \quad (5.7a)$$

$$C_n U_n^{c2} + C_{n-1} V_n^{c2} + C_{n+1} W_n^{c2} + D_n U_n^{d2} + D_{n-1} V_n^{d2} + D_{n+1} W_n^{d2} = E_0 S_n^2 \quad (5.7b)$$

Les coefficients U, V, W, S sont donnés dans l'annexe D. On peut noter que quand $n = 0$, C_{-1} et D_{-1} ne sont pas à définir car $V_0^{c1} = V_0^{c2} = V_0^{d1} = V_0^{d2} = 0$, donc les équations récursives (5.7a) et (5.7b) sont valables pour $n \geqslant 0$. Tout le problème consiste à résoudre ces deux équations.

Dans le cas de $R_1 = R_2$, Love [3] avait résolu le problème. En effet le potentiel devient antisymétrique par rapport au plan (x, y) et nous avons $C_n = -D_n$ ce qui ne nous donne plus qu'une seule équation récurrente à résoudre. Dans le cas de deux sphères de rayons différents le problème n'avait jamais été résolu de façon exacte. Différentes approximations ont toujours été faites, par exemple sur la géométrie du système [3–7] ou sur la conductivité des sphères [8–10]. L'hypothèse sur la conductivité des sphères est inutile car nous travaillons avec les constantes diélectriques expérimentales. De même l'hypothèse sur la géométrie consiste à considérer les deux sphères éloignées l'une de l'autre donc faiblement couplées. Dans ce cas des méthodes perturbatives peuvent être appliquées, et l'équation correspondant au cas $n = 1$ dans (5.7a) et (5.7b) peut être supprimée [6,7]. L'inconvénient est que la distance séparant les deux sphères est typiquement de $0.5nm$ et nous ne pouvons pas les considérer faiblement en interaction! C'est pourquoi nous avons développé une méthode pour résoudre ce système de deux équations récursives [11] afin d' accéder aux potentiels sans hypothèses limitatives.

5.3.1.2 Résolution du système d'équations récurrentes.

La technique que nous avons utilisée est basée sur les fonctions de Green appliquées aux différences finies introduite par Milne-Thomson [12] et utilisée par Love [3] pour le problème sphère-plan. Les deux fonctions de Green $G_{n,N}$ et $H_{n,N}$ sont solutions des deux équations suivantes:

$$U_n^{c2} G_{n,N} + V_n^{c2} G_{n-1,N} + W_n^{c2} G_{n+1,N} = \delta_{n,N} \qquad N = 0, \ldots, \infty \quad (5.8a)$$

$$U_n^{d1} H_{n,N} + V_n^{d1} H_{n-1,N} + W_n^{d1} H_{n+1,N} = \delta_{n,N} \qquad N = 0, \ldots, \infty \quad (5.8b)$$

avec δ le symbole de Kronecker. Ces deux équations (5.8) sont définies pour $n \geqslant 0$ et $N \geqslant 0$. En utilisant les propriétés des fonctions de Green les solutions de (5.7a)

et (5.7b) s'écrivent respectivement:

$$C_n = \sum_{N=0}^{\infty} G_{n,N}\left(E_0 S_N^2 - D_N U_N^{d2} - D_{N-1} V_N^{d2} - D_{N-1} W_N^{d2}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} G_{n,N}\mathbb{D}_N \quad (5.9a)$$

$$D_n = \sum_{N=0}^{\infty} H_{n,N}\left(E_0 S_N^1 - C_N U_N^{c1} - C_{N-1} V_N^{c1} - C_{N-1} W_N^{c1}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} H_{n,N}\mathbb{C}_N \quad (5.9b)$$

En utilisant la technique détaillée par Love et le théorème de Poincaré-Perron [13] la fonction de Green $G_{n,N}$ peut être construite facilement:

$$G_{n+1,N} = p_{n+1} G_{n,N} \qquad n \geqslant N \quad (5.10)$$

$$G_{n-1,N} = q_{n-1} G_{n,N} \qquad n \leqslant N \quad (5.11)$$

$$\text{avec} \qquad G_{N,N} = 1/(U_N^{c2} + V_N^{c2} q_{N-1} + W_N^{c2} p_{N+1}) \quad (5.12)$$

où les coefficients p_n et q_n sont définis de la manière suivante:

$$p_{n+1} = \frac{V_{n+1}^{c2}}{-U_{n+1}^{c2} - W_{n+1}^{c2} \times \frac{V_{n+2}^{c2}}{-U_{n+2}^{c2} - W_{n+2}^{c2} \times \cdots}} \quad (5.13)$$

$$q_{n-1} = \frac{W_{n-1}^{c2}}{-U_{n-1}^{c2} - V_{n-1}^{c2} \times \dfrac{W_{n-2}^{c2}}{-U_{n-2}^{c2} - V_{n-2}^{c2} \times \dfrac{\ddots}{-U_1^{c2} - V_1^{c2} \times \frac{W_0^{c2}}{U_0^{c2}}}}} \quad (5.14)$$

Ces coefficients sont des fractions continues, et leurs limites quand n tend vers l'infini sont les solutions de l'équation caractéristique, soit $p_{n\to\infty} \to e^{-2\beta_2}$ et $q_{n\to\infty} \to 1$. À partir de l'équation (5.9a) C_n s'écrit en utilisant les relations de récurrence (5.10) et (5.11) et l'expression de $G_{N,N}$:

$$C_n = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\mathbb{D}_N}{q_{N-1} V_N^{c2} + U_N^{c2} + p_{N-1} W_N^{c2}} (\delta_{n,N} + \underbrace{\Theta(N-n) \prod_{l=n}^{N-1} q_l}_{G_{n,N} \text{ si } n<N} + \underbrace{\Theta(n-N) \prod_{l=N+1}^{n} p_l}_{G_{n,N} \text{ si } n>N}) \quad (5.15)$$

ou $\Theta(N-n)$ est la fonction de Heaviside. En appliquant le même raisonnement avec avec les équations (5.9b), (5.8b) D_n s'écrit:

$$D_n = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\mathbb{C}_N}{r_{N-1} V_N^{d1} + U_N^{d1} + s_{N-1} W_N^{d1}} (\delta_{n,N} + \underbrace{\Theta(N-n) \prod_{l=n}^{N-1} r_l}_{H_{n,N} \text{ si } n<N} + \underbrace{\Theta(n-N) \prod_{l=N+1}^{n} s_l}_{H_{n,N} \text{ si } n>N}) \quad (5.16)$$

(r_l et s_l ont la même forme que q_l et p_l, il suffit de remplacer l'exposant $c2$ par $d1$.)

Les équations (5.15) et (5.16) sont valables quelle que soit la valeur de n positif ou nul, en particulier le cas $n = 0$ nous donne les coefficients ci-dessous:

$$C_0 = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\mathbb{D}_N}{q_{N-1}V_N^{c2} + U_N^{c2} + p_{N-1}W_N^{c2}} (\delta_{0,N} + \prod_{l=0}^{N-1} q_l) \tag{5.17a}$$

$$D_0 = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\mathbb{C}_N}{r_{N-1}V_N^{d1} + U_N^{d1} + s_{N-1}W_N^{d1}} (\delta_{0,N} + \prod_{l=0}^{N-1} r_l) \tag{5.17b}$$

Jusqu'à maintenant nous avons traité les équations (5.7a) et (5.7b) séparément alors qu'elles dépendent des mêmes coefficients C_n et D_n. A partir de ces deux équations, il est possible d'écrire C_{n+1} et D_{n+1} en fonction de C_n, D_n, C_{n-1}, et D_{n-1}:

$$C_{n+1} = (\mathbb{Z}_n^{(2)} W_n^{d1} - \mathbb{Z}_n^{(1)} W_n^{d2})/det_n \tag{5.18a}$$

$$D_{n+1} = (\mathbb{Z}_n^{(1)} W_n^{c2} - \mathbb{Z}_n^{(2)} W_n^{c1})/det_n \tag{5.18b}$$

avec

$$det_n = W_n^{c2} W_n^{d1} - W_n^{d2} W_n^{c1}$$

$$\mathbb{Z}_n^{(1)} = E_0 S_n^1 - C_n U_n^{c1} - C_{n-1} V_n^{c1} - D_n U_n^{d1} - D_{n-1} V_n^{d1}$$

$$\mathbb{Z}_n^{(2)} = E_0 S_n^2 - C_n U_n^{c2} - C_{n-1} V_n^{c2} - D_n U_n^{d2} - D_{n-1} V_n^{d2}$$

Les deux équations (5.18a) et (5.18b) permettent d'exprimer tous les coefficients C_n et D_n en fonction des seuls C_0 et D_0. Les équations (5.17a) et (5.17b) équivalent alors à un système de deux équations à deux inconnues (ou quatre équations à quatre inconnues, si nous raisonnons en complexe). Ce système d'équations transcendentales est résolu numériquement pour obtenir C_0 et D_0. A partir des équations (5.18) tous les coefficients C_n et D_n sont calculables et nous accédons ainsi au potentiel (Eq. (5.4)) et donc au champ électrique dans le vide. Il est alors facile de calculer le facteur d'exaltation, celui-ci étant la composante z du champ électrique entre les deux sphères (sur l'axe Oz). La résolution du système dans le cas d'un champ appliqué suivant l'axe Oz ou dans le cas tangentiel ainsi que la mise en œuvre numérique sont présentés en détails dans la référence [11].

5.4 Calcul de la puissance émise

Le calcul de la puissance émise se déroule suivant le même processus qu'au chapitre précédent à quelques nuances près. Le paragraphe précédent conduit au

facteur d'exaltation $|G|$, que nous supposerons toujours constant dans le volume d'intégration de la puissance émise. Le calcul des fonctions d'onde pour accéder à la matrice de transfert M_{pe} se fait comme précédemment. Nous supposons qu'au minimum de distance entre les deux sphères la barrière est trapézoïdale et le calcul utilise les fonctions d'Airy présentée au § 2.2.2. L'aire effective est calculée par la même méthode que pour une sphère au-dessus d'un plan (§ 2.3.2.1):

$$A = \frac{\iint \boldsymbol{J}.d\boldsymbol{S}}{J_0} \tag{5.19}$$

Les densités de courant tunnel sont obtenues par la méthode WBK pour l'intégrale du numérateur de l'équation (5.19). Cette intégrale de surface est effectuée cette fois sur une calotte sphérique ce qui ne change rien de fondamental à la technique décrite au § 2.3.2.1. La densité J_0, quant à elle, est calculée au minimum de distance exactement comme auparavant. Nous pouvons alors utiliser sans problème, les équations (4.18) et (4.19) pour obtenir la puissance émise dans cette nouvelle géométrie.

5.5 Résultats: émission de lumière sur un échantillon rugueux

Par rapport au chapitre précédent la nouvelle variable à prendre en compte est le rayon de la sphère associée à la rugosité. Il convient de faire attention à son domaine de variation possible. Nous sommes limités d'une part par la notion de constante diélectrique (si le rayon des sphères devient trop petit il faut prendre en compte les effets non locaux) et d'autre part par l'hypothèse de couplage faible entre la rugosité et le plan (si le rayon devient trop petit le couplage plan-rugosité va influer sur la valeur du champ entre les deux sphères). Notre limite inférieure sera prise pour un rayon de $5nm$: cela correspond à environ 30 000 atomes, ce qui nous laisse une marge suffisante pour utiliser la constante diélectrique de volume. De même nous sommes aussi limités vers les grandes dimensions car nous avons fait l'hypothèse de calculer le champ en statique (non-retardé). Il faut donc limiter la taille de notre système (pointe + rugosité) à $\lambda/5$, ce qui donne un rayon maximum pour la rugosité d'environ de $30nm$, pour une pointe de $30nm$ également.

5.5.1 Cas d'une pointe en iridium et d'un échantillon d'argent

Nous reprenons les mêmes constituants de la jonction qu'au chapitre précédent afin de pouvoir comparer avec un échantillon plan. Les courbes théoriques ci dessous sont calculées pour les mêmes paramètres STM qu'au § 4.3.1: un rayon de pointe de $R_{\text{pointe}} = 30nm$, un courant de consigne de $300nA$, un angle d'observation de 45° et une tension de polarisation de $5.2V$.

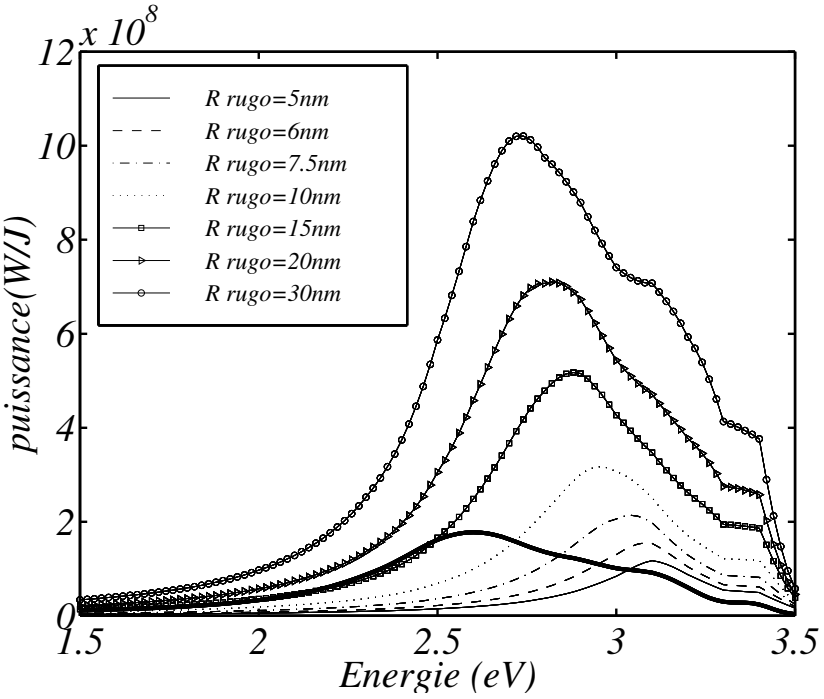


FIG. 5.3: *Puissance émise par le STM en fonction de l'énergie du photon pour différents rayons de la rugosité (le trait épais correspond au cas sans rugosité (chapitre 4)) pour une jonction Ir-Ag.*

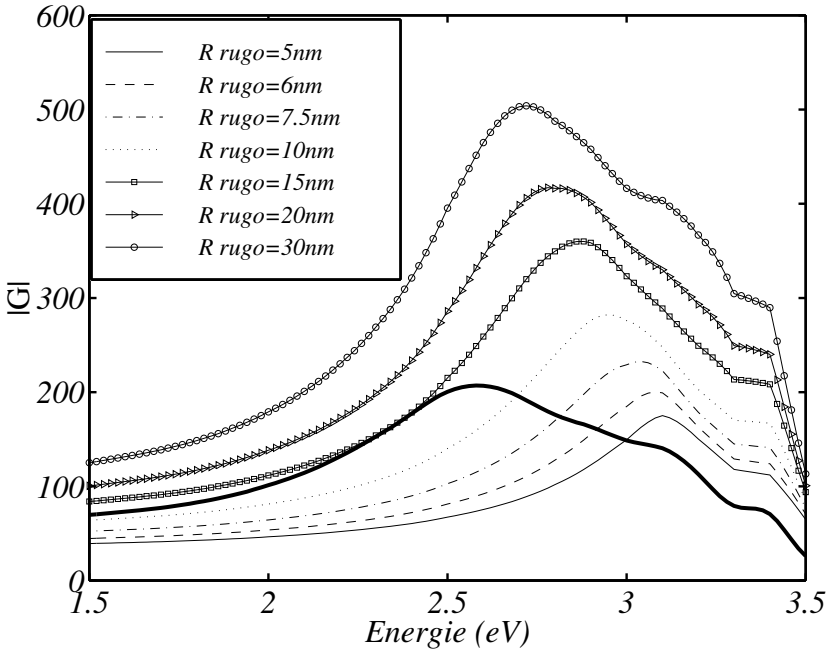


FIG. 5.4: *Facteur d'exaltation correspondant à la puissance ci-dessus (le trait épais correspond au cas sans rugosité (chapitre 4)) pour une jonction Ir-Ag.*

La première chose à remarquer est que $|G|$ et la puissance émise croissent avec R_{rugo}. De premier abord, le phénomène est explicable: quand le rayon grandit, la polarisabilité de la sphère croît, ainsi que le champ en son voisinage. Ce qui est gênant c'est qu'en augmentant le rayon on ne tende pas vers la valeur obtenue sans rugosité, mais vers une valeur bien supérieure (en "oubliant la physique" nous avons fait prendre des valeurs de plus en plus grandes à R_{rugo} afin de vérifier que nous tendions bien vers une valeur limite: c'est le cas, mais elle n'est pas celle du système plan-sphère). Ceci est dû au fait que les deux sphères au-dessus du plan baignent dans le champ E_0 qui est la somme du champ incident et du champ réfléchi par le plan. Quand le rayon de la rugosité devient très grand, il est évident que nous devrions retrouver le problème plan-sphère du chapitre 4, ce qui n'est pas le cas du fait que les deux sont dès le départ dans le champ $\boldsymbol{E}_0$. Notre modèle voit donc sa plage de validité se réduire avec un rayon de rugosité limité au maximum à $10 - 15nm$.

De même si maintenant nous faisons l'expérience de pensée suivante: le rayon de la rugosité tend vers zéro, nous devrions alors retrouver le résultat de Johansson et *al.* , mais comme nous avons fait l'hypothèses que les deux sphères sont en couplage faible avec le plan, ce n'est pas le cas. Nous sommes donc obligés de rester entre

5 et 15 nm de rayon pour la rugosité. Il est impossible de faire une comparaison quantitative entre les rendements pour un système rugueux et un système sans rugosité.

Nous constatons que la position de la résonance en énergie est très sensible au rayon de la particule. Ici très logiquement quand le rayon croît nous tendons vers la valeur du plan. Quand le rayon diminue la position de la résonance se déplace vers les hautes énergies. Pour interpréter ce comportement nous pouvons reprendre le principe de l'analyse développée par Rendell et Scalapino. Nous faisons toujours l'hypothèse que la cavité s'arrête quand la hauteur entre les deux sphères atteint $2d$. Dans ce cas nous trouvons:

$$L = \sqrt{\frac{8R_{\text{pointe}}R_{\text{rugo}}d}{R_{\text{pointe}} + R_{\text{rugo}}}} \tag{5.20}$$

et toujours en reprenant l'équation (1.10) (obtenue dans le cas d'une jonction symétrique, mais cela ne change rien au raisonnement qui va suivre), et en faisant l'hypothèse du modèle de Drude la pulsation de résonance s'écrit:

$$\omega = \sqrt{\pi/2}(d(R_{\text{pointe}} + R_{\text{rugo}})/(8R_{\text{pointe}}R_{\text{rugo}}))^{1/4}\omega_p \tag{5.21}$$

Le rayon de la pointe est fixe et plus grand que le rayon de la rugosité. Dans ce cas quand R_{rugo} varie, la variation de ω, est due à R_{rugo} au dénominateur. Donc si R_{rugo} décroît la fréquence de résonance croît. Le fait que la jonction ne soit pas symétrique et ne suive pas exactement le modèle de Drude ne change pas le comportement général de l'équation (5.21): si la taille de la cavité formée par les deux sphères diminue, l'énergie de la résonance plasmon augmente. Nous avons tracé la position en énergie du maximum de lumière en fonction du rayon de la rugosité sur la figure [5.5].

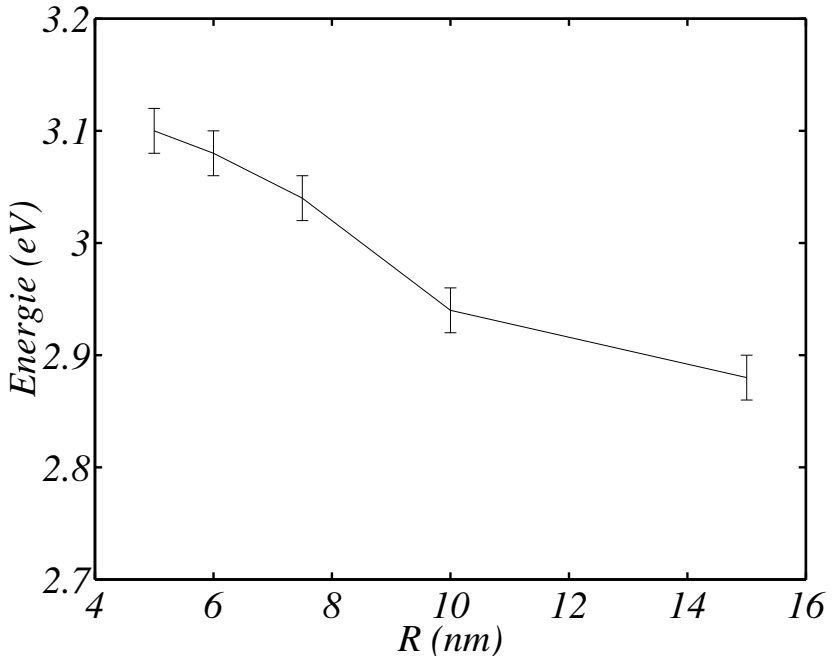


FIG. 5.5: *Energie de la résonance en fonction du rayon de la rugosité*

Les barres d'incertitudes sont dues au pas de balayage en énergie du programme qui est de $0.02eV$. Nous prédisons donc que la rugosité d'un échantillon d'argent peut entraîner un déplacement en énergie pouvant aller jusqu'à $0.5eV$ par rapport à un échantillon plan. L'inconvénient est qu'expérimentalement de tels écarts de résonance n'ont jamais été observés.

5.5.2 Cas d'une pointe en tungstène et d'un échantillon d'or

Nous terminerons ce chapitre par cette dernière configuration. La pointe est comme au § 5.5.1 une sphère de $30nm$, le courant de consigne vaut $300nA$ et l'observation est à 45° avec une tension de polarisation de $5.0V$.

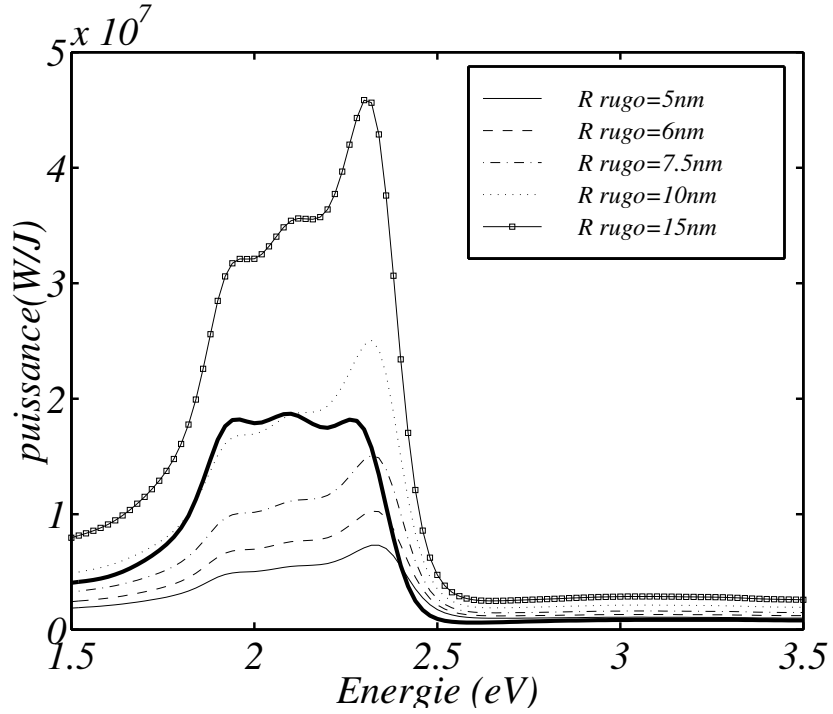


FIG. 5.6: *Puissance émise par le STM en fonction de l'énergie du photon pour différents rayons de la rugosité (le trait épais correspond au cas sans rugosité (chapitre 4)) pour une jonction W-Au.*

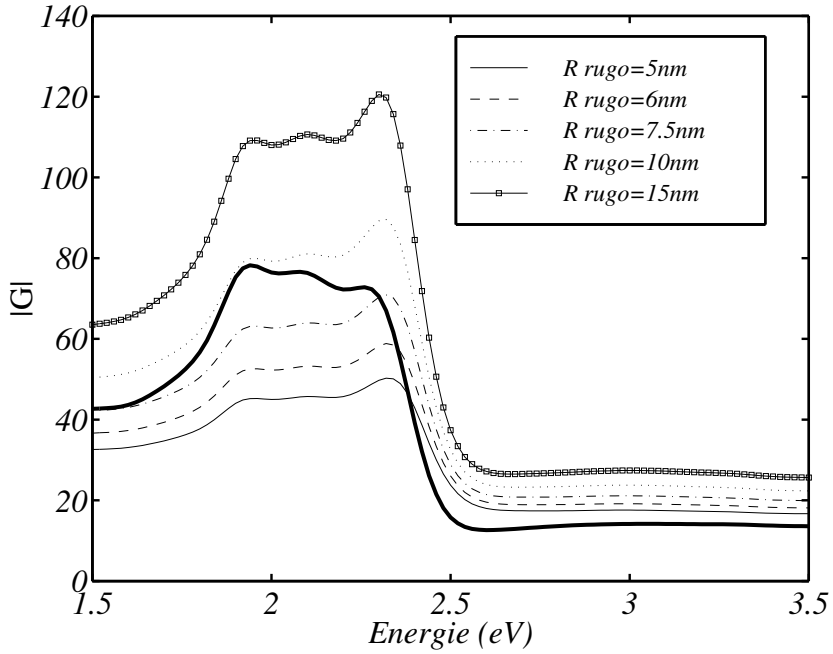


FIG. 5.7: *Facteur d'exaltation correspondant à la puissance ci-dessus (le trait plus épais correspond à la configuration sans rugosité (chapitre 4)) pour une jonction W-Au.*

Pour la même raison que précédemment (la diminution de la taille de la cavité) nous avons un déplacement de la résonance vers les hautes énergies. L'augmentation de la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'or, empêche toute résonance au-dessus de$2.5eV$. De ce fait pour n'importe quel rayon de rugosité la résonance est "bloquée" à $2.4eV$. Sachant qu'un échantillon est rarement plan, expérimentalement on devrait donc obtenir une résonance vers $2.4eV$, ce qui avec de l'or n'a jamais été observé.

5.6 Conclusion

Le modèle que nous proposons prédit une forte variation de la position de la résonance en fonction de la rugosité de l'échantillon. Il est vrai que celle-ci est un facteur susceptible de modifier la position de la résonance [14], mais les résultats déduits de ce modèle sur le déplacement en énergie de la position de la résonance n'ont pas été retrouvés expérimentalement. Par exemple dans le cas de l'or la résonance annoncée est à $2.4eV$ quelle que soit la rugosité de l'échantillon alors qu'expérimentalement la résonance est toujours voisine de $2.0eV$. Pourtant les résonances que nous avons obtenues sont retrouvées par un calcul simple présenté dans l'annexe E. Nos calculs sont donc corrects, mais sous-tendus par des hypothèses trop grossières. Le fait de négliger ou pas le plan sous les deux sphères, ne changera que le champ $\boldsymbol{E}_0$ appliqué aux deux sphères et n'aura que très peu d'effet sur la position et la forme de la résonance, seule l'amplitude changera, car le plan ajouté est en couplage faible avec les deux sphères. Ce sont donc les hypothèses faites de négliger les couplages rugosité-plan de l'échantillon, pointe-plan, qui sont trop grossières. Si le calcul présenté dans ce chapitre permet bien l'étude de la résonance et de l'augmentation du champ entre deux sphères de rayons différents, ce qui est en soit intéressant, en revanche ce système représente mal une jonction tunnel. Dans le chapitre suivant nous présentons une méthode permettant d'étudier une géométrie quelconque de la jonction.

Références bibliographiques

[1] A. Downes, M. E. Taylor, et M. E. Welland, Phys. Rev. B **57** (1998) 6706.

[2] voir par exemple: I. S. Gradshteyn et I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products, Corrected and Enlarged Edition* New York, Academic, (1980).

[3] J. D. Love, Q. Jl. Mech. appl. Math. **28** pt 4 (1975) 449.

[4] R. Ruppin, J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 1446.

[5] A. Goyette, et A. Navon, Phys. Rev. B **13** (1976) 4320.

[6] R. D. Stoy, J. Appl. Phys. **65** (1989) 2611.

[7] R. D. Stoy, J. Appl. Phys. **66** (1989) 5093.

[8] S. N. Grover, Pageoph. **114** (1976) 521.

[9] I. V. Lindell, J. C. E. Stenn, et K.I Nikoskinen, Radio Science **28** (1993) 319.

[10] L. P. Oladian, Q. Jl. Mech. appl. Math. **41** pt 3 (1981) 395.

[11] P. C. Chaumet, et J. P. Dufour, J. of Electrostatics **43** (1998) 145.

[12] L. M. Milne-Thomson, *The Calculus of Finite Differences* MacMillan London (1951).

[13] référence [12] chapitre*XVII.*

[14] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, et S. Ushioda, Surf. Sci. **324** (1995) 282.

c

Interlude

Une conscience qui serait co-extensive de la totalité infinie de l'en-soi ne peut exister par principe!
Fluide Glacial

Le modèle de Johansson et *al.* appliqué aux métaux nobles, comme le montrent les chapitres précédents permet de retrouver plusieurs caractéristiques expérimentales. L'inconvénient de ce modèle est bien sûr d'avoir une géométrie imposée par le système de coordonnées utilisé. Nous avons étendu ce modèle à un échantillon rugueux, mais les calculs ne se sont pas révélés simples et nous avons fait plusieurs approximations conduisant à des comportements non conformes avec les expériences. L'idéal serait de pouvoir appliquer le modèle de Johansson et *al.* à une géométrie arbitraire. Si nous repensons au processus du calcul, tout le problème revient donc à connaître le champ entre la pointe et l'échantillon sous l'influence d'une onde plane incidente dans une configuration arbitraire. La résolution de ceci est un problème d'électromagnétisme pur basé sur les équations de Maxwell seulement.

Il existe de nombreuses méthodes pour étudier la propagation d'un champ électromagnétique dans des milieux complexes, l'une d'entre elles, la plus connue, est la méthode des éléments finis. Elle consiste à effectuer un maillage de la matière en des formes simples (si les formes sont simples le maillage est quand même délicat à réaliser car il doit s'adapter à la variation des grandeurs vectorielles que sont les champs électriques et magnétiques). Entre chaque noeud du réseau le champ est généralement choisi sous une forme polynomiale et les équations de continuité sont appliquées à chaque noeud du réseau. L'inconvénient de cette méthode, est qu'elle est très lourde à mettre en œuvre, et de plus elle est mal adaptée à notre cas, car nous avons un système ouvert et il nous faudrait discrétiser tout l'espace. Une solution consiste à fermer le problème en choisissant des conditions aux limites adaptées: généralement des conditions aux limites absorbantes.

Une autre méthode, les différences finies, est aussi possible. Elle permet de résoudre les équations différentielles pour une géométrie quelconque. Pour nous ce serait l'équation de Laplace, mais cela nous oblige à rester en retardé et de travailler comme la méthode précédente avec un système fermé. Nous avons cité les deux méthodes les plus connues mais il en existe d'autres (collocation, GMT,...) pour obtenir le champ électromagnétique.

La méthode que nous avons décidé d'utiliser est basée sur la discrétisation de l'objet seul et nous calculons le champ électromagnétique diffusé par chacun des éléments constituant l'objet. Ceci nous permet de conserver un système ouvert (et en particulier l'onde plane provenant de l'infini). La résolution est basée sur les équations de Maxwell et les conditions de continuité. Notre choix s'est porté sur cette technique car elle permet d'accéder au champ électromagnétique diffracté par un objet de forme arbitraire, et aux variations de la durée de vie d'une particule fluorescente près de ce même objet (objet situé dans le vide ou près d'une surface ou dans une jonction) par rapport à sa durée de vie dans le vide. Cet aspect est développé par A. Rahmani dans sa thèse (annexe H).

Chapitre 6

Emission de lumière en STM par une jonction de géométrie quelconque

Tu es fier, fier et susceptible.
Tu me plais petit.
Uderzo et Goscinny, "Astérix en Corse"

6.1 Introduction

Ce chapitre introduit un formalisme permettant d'étudier le champ électromagnétique diffusé par un objet de forme arbitraire en présence de divers environnements tels que le vide, une surface plane, ou une jonction planaire. Cette méthode a été initialement mise en œuvre pour étudier la diffusion de la lumière sur des grains de forme arbitraire placés dans le milieu interstellaire [1]. Adaptée, elle est maintenant très utilisée en optique de champ proche où elle permet de mieux comprendre les mécanismes de formation des images. Ce formalisme est utilisé pour calculer le champ électrique entre la pointe et l'échantillon, nous étudierons différents types de pointes, nous inclurons la rugosité dans une configuration plus réelle que précédemment. Cette méthode n'a jamais été utilisée auparavant pour étudier le champ électrique dans des configurations de type STM, c'est-à-dire calculer le champ électrique très près d'objets métalliques, nous montrerons que ceci est délicat et qu'il convient de prendre certaines précautions.

6.2 Tenseur de susceptibilité du champ pour différentes configurations

Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec la matière elle agit principalement sur les nuages électroniques des atomes en les déformant. Les atomes vont donc acquérir un moment dipolaire induit sous l'influence de l'onde électromagnétique. La matière acquiert une polarisation $\boldsymbol{\mathcal{P}}(\omega)$. Nous travaillerons toujours dans le cas linéaire où la réponse est proportionnelle à l'excitation, nous avons donc:

$$\boldsymbol{\mathcal{P}}(\omega) = \boldsymbol{\chi}(\omega)\boldsymbol{E}(\omega) \tag{6.1}$$

avec $\boldsymbol{\chi}$ le tenseur de susceptibilité électrique linéaire.

Maintenant si nous analysons la réponse d'un environnement donné à une polarisation extérieure $\boldsymbol{\mathcal{P}}(\boldsymbol{r},\omega)$, nous avons la relation suivante:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_1,\omega) = \int \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r},\omega)\boldsymbol{\mathcal{P}}(\boldsymbol{r},\omega)d^3\boldsymbol{r} \tag{6.2}$$

où $\boldsymbol{T}$ est le tenseur de susceptibilité du champ que nous appellerons plus familièrement propagateur. Connaissant la polarisation et le tenseur de susceptibilité du champ il est possible de calculer le champ électromagnétique dans tout l'espace. Le problème consiste à déterminer $\boldsymbol{T}$. Pour cela nous utiliserons, comme souvent en physique, une source d'émission ponctuelle, ce qui revient à assimiler la polarisation à un dipôle oscillant ponctuel selon l'approximation:

$$\boldsymbol{\mathcal{P}}(\boldsymbol{r},\omega) = \boldsymbol{p}(\boldsymbol{r},\omega)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0) \tag{6.3}$$

Dans ce cas le champ électrique s'écrit simplement:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_1,\omega) = \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_0,\omega)\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}_0,\omega) \tag{6.4}$$

Pour accéder à $\boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_0,\omega)$, il suffit de connaître le champ électromagnétique s'établissant dans tout l'espace sous l'action du dipôle ponctuel $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}_0,\omega)$. Il est évident que $\boldsymbol{T}$ va dépendre de l'environnement (géométrie, constante diélectrique) et que plus celui-ci sera complexe plus son calcul sera délicat à conduire.

6.2.1 Premier cas: le tenseur de susceptibilité de l'espace libre

Nous commençons ici par l'environnement le plus simple qui soit: le vide. Le champ électromagnétique rayonné par un dipôle est bien connu et donné dans la

littérature [2]:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_1,\omega) &= k_0^2(\boldsymbol{n}\wedge\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}_0,\omega))\wedge\boldsymbol{n}\frac{e^{ik_0r}}{r} + [3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}.\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}_0,\omega)) - \boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}_0,\omega)]\left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik_0}{r^2}\right)e^{ik_0r} \\ &= \boldsymbol{T}\boldsymbol{p}\end{aligned} \tag{6.5}$$

$\wedge$ représente le produit vectoriel, $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_0$, $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{r}/r$, et $k_0 = \omega/c$ représente le vecteur d'onde dans le vide et $\boldsymbol{T}$ le propagateur d'espace libre qui s'écrit alors [3]:

$$\boldsymbol{T} = \left[(3\widehat{\boldsymbol{r}}.\widehat{\boldsymbol{r}} - \boldsymbol{I})(r^{-3} - ik_0r^{-2}) + (\boldsymbol{I} - \widehat{\boldsymbol{r}}.\widehat{\boldsymbol{r}})k_0^2r^{-1}\right]e^{ik_0r} \tag{6.6}$$

avec le tenseur $\widehat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}.\boldsymbol{r}^t/r^2$, et t est le symbole de la transposition.

6.2.2 Deuxième cas: le tenseur de susceptibilité pour une jonction

Le cas suivant dans l'ordre logique des choses devrait être celui d'une interface plane. Mais pour des raisons de rapidité nous calculons directement le propagateur associé à une jonction. La jonction est formée de deux plans parallèles à la distance d l'un de l'autre, séparant par du vide deux milieux de constantes diélectriques différentes ϵ_1 et ϵ_2 (avec $\epsilon_2 = 1$ on retrouve la surface).

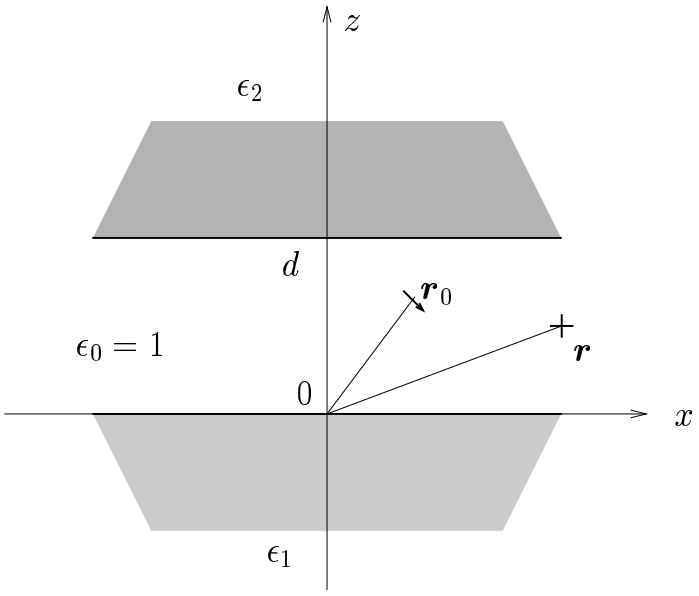


FIG. 6.1: *Définition de la position du dipôle source en $\boldsymbol{r}_0$ et du point d'observation en $\boldsymbol{r}$ dans le cas d'une jonction planaire.*

Le tenseur de susceptibilité d'une jonction a été calculé par Agarwal en 1975 [4]. Nous ne reprendrons ici que la démarche et les étapes essentielles du calcul.

Comme il n'y pas d'autre charge que celles liées aux atomes, les équations de Maxwell nous conduisent aux systèmes suivants[1-2]

$$\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{E} + k_0^2\boldsymbol{E} = -4\pi\left[k_0^2\boldsymbol{\mathcal{P}} + \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{\mathcal{P}})\right] \tag{6.7a}$$

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{\nabla}\wedge\boldsymbol{E}/(ik_0) \tag{6.7b}$$

quand $0 < z < d$, et:

$$\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{E} + k_0^2\epsilon_{1/2}\boldsymbol{E} = 0 \qquad \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{E} = 0 \tag{6.8a}$$

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{\nabla}\wedge\boldsymbol{E}/(ik_0) \tag{6.8b}$$

quand $z > d$ et $z < 0$. Notre jonction étant invariante par translation parallèle aux interfaces, pour faciliter le calcul, une décomposition du champ électrique en spectre d'ondes planes est effectuée [5] dans chacun des milieux:

$$\boldsymbol{E}^{(1)}(\boldsymbol{r},\omega) = \iint \boldsymbol{\mathcal{E}}^{(1)}(k_x,k_y,\omega)e^{i\boldsymbol{K}_1.\boldsymbol{r}}d^2\boldsymbol{k}_{\|} \qquad \text{pour } z<0 \tag{6.9}$$

avec $\boldsymbol{k}_{\|} = (k_x, k_y)$. $\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(1)}$ est une onde se propageant dans le milieu 1, et selon z négatif (car la source est dans la jonction) avec le vecteur d'onde $\boldsymbol{K}_1 = (k_x, k_y, -w_1)$ tel que $\boldsymbol{K}_1.\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(1)} = 0$, et $k_x^2 + k_y^2 + w_1^2 = \epsilon_1 k_0^2$.

$$\boldsymbol{E}^{(2)}(\boldsymbol{r},\omega) = \iint \boldsymbol{\mathcal{E}}^{(2)}(k_x,k_y,\omega)e^{i\boldsymbol{K}_2.\boldsymbol{r}}d^2\boldsymbol{k}_{\|} \qquad \text{pour } z>d \tag{6.10}$$

$\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(2)}$ est une onde se propageant dans le milieu 2 selon z positif avec le vecteur d'onde $\boldsymbol{K}_2 = (k_x, k_y, w_2)$ tel que $\boldsymbol{K}_2.\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(2)} = 0$, et $k_x^2 + k_y^2 + w_2^2 = \epsilon_2 k_0^2$.

Si $0 < z < d$ le champ s'écrit:

$$\boldsymbol{E}^{(0)}(\boldsymbol{r},\omega) = \iint \boldsymbol{\mathcal{E}}^{(+)}(k_x,k_y,\omega)e^{i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}}d^2\boldsymbol{k}_{\|} + \iint \boldsymbol{\mathcal{E}}^{(-)}(k_x,k_y,\omega)e^{i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}}d^2\boldsymbol{k}_{\|} + \boldsymbol{E}_p \tag{6.11}$$

$\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(+)}$ représente les ondes se propageant à l'intérieur de la jonction vers les z positifs avec le vecteur d'onde $\boldsymbol{K}_0 = (k_x, k_y, w_0)$ tel que $\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(+)} = 0$, $\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(-)}$ les ondes se propageant selon z négatif avec le vecteur d'onde $\boldsymbol{K}'_0 = (k_x, k_y, -w_0)$ tel que $\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(-)} = 0$. Dans les deux cas nous avons $k_x^2 + k_y^2 + w_0^2 = k_0^2$.

1. Pour accéder à l'émission de lumière en STM, nous n'avons besoin que du champ électrique et nous ne nous calculerons donc pas le champ magnétique.

2. Comme le milieu est non magnétique par hypothèse nous n'avons pas à prendre en compte l'aimantation.

Pour accéder au tenseur de susceptibilité de la jonction nous prenons la polarisation sous la forme (6.3): $\boldsymbol{\mathcal{P}} = \boldsymbol{p}(\boldsymbol{r},\omega)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)$. Dans ce cas $\boldsymbol{E}_p$ représente le champ électrique créé dans le vide par le dipôle source placé en $\boldsymbol{r}_0$. Le champ $\boldsymbol{E}_p$ peut aussi se décomposer en spectre d'ondes planes [5] suivant:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}_p(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{i}{2\pi}\iint \left[k_0^2\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{p}.\boldsymbol{\nabla})\right] \\ \times\, exp\left[ik_x(x-x_0) + ik_y(y-y_0) + iw_0|z-z_0|\right]\frac{d^2\boldsymbol{k}_{\|}}{w_0}\end{aligned} \tag{6.12}$$

Pour accéder aux champs $\boldsymbol{E}^{(i)}(\boldsymbol{r},\omega)$ (avec $i = 0,1,2$), il nous suffit de connaître $\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(j)}(k_x,k_y,\pm w_j)$ avec $j = 1,2,+,-$. Nous nous intéresserons essentiellement au champ à l'intérieur de la jonction, donc il nous suffit de calculer $\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(\pm)}(k_x,k_y,\pm w_0)$ soit au total 6 composantes. Pour six inconnues il faut six équations: les deux premières ont déjà été données plus haut: $\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(+)} = 0$ et $\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(-)} = 0$. Deux équations supplémentaires sont trouvées par les conditions de continuité en $z = 0$: la continuité des composantes tangentielles des champs électriques et normales des champs magnétiques. Les deux dernières sont aussi données par la continuité des champs mais en $z = d$. Après quelques calculs faciles, mais longs à conduire, nous écrivons $\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(\pm)}(k_x,k_y,\pm w_0)$ sous la forme suivante:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(+)} = \boldsymbol{G}^{(+)}\boldsymbol{p} \tag{6.13a}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}^{(-)} = \boldsymbol{G}^{(-)}\boldsymbol{p} \tag{6.13b}$$

Les composantes des tenseurs $\boldsymbol{G}^{(+)}$ et $\boldsymbol{G}^{(-)}$ sont données dans l'annexe F. Le tenseur de susceptibilité du champ dans la jonction s'écrit alors:

$$\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r_0},\omega) = \frac{i}{2\pi}\iint \left[\boldsymbol{G^{(+)}}e^{i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}} + \boldsymbol{G^{(-)}}e^{i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}}\right]d^2\boldsymbol{k}_{\|} \tag{6.14}$$

La dernière étape consiste à calculer les intégrales doubles de (6.11) sur $\boldsymbol{k}_{\|}$. La symétrie de révolution autour de l'axe Oz permet l'usage des coordonnées polaires. Dans ce cas l'intégrale double sur $\boldsymbol{k}_{\|}$ est transformée en une intégrale sur le module de ce vecteur: $k_{\|} = \sqrt{k_x^2+k_y^2}$; et une intégrale sur l'angle de rotation autour de l'axe Oz ($d^2\boldsymbol{k}_{\|} = k_{\|}dk_{\|}d\theta$). L'intégrale sur l'angle de rotation s'effectue analytiquement en faisant intervenir les fonctions de Bessel. Il reste l'intégrale de zéro à l'infini sur $k_{\|}$: elle ne possède pas de solution analytique et il faut l'évaluer numériquement. Mais

dans les tenseurs $\boldsymbol{G}^{(\pm)}$ apparaît souvent le facteur w_0 au dénominateur. Prenons l'exemple de la composante zz:

$$S_{zz}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_0,\omega) = i\int_0^{+\infty} \frac{k_{\|}^2}{w_0}\frac{J_0(k_{\|}a)}{\Delta_{p1}\Delta_{p2}-e^{-2iw_0d}}\Big\{e^{iw_0(z+z_0-2d)}\Delta_{p1}+ \\ e^{-iw_0(z+z_0)}\Delta_{p2}-\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{iw_0(z-z_0)}+e^{-iw_0(z-z_0)}\right)\Big\}dk_{\|} \tag{6.15}$$

Lors de l'intégration sur $k_{\|}$, w_0 s'annule lorsque $k_{\|}=k_0$ ($w_0=\sqrt{k_0^2-k_{\|}^2}$).[3] A priori nous avons ici la présence d'un pôle. Pour l'éviter nous allons effectuer un changement de variable: au lieu d'intégrer sur la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde ($k_{\|}$), nous intégrons sur sa composante normale (w_0): l'intégrale sur l'infini se scinde alors naturellement en deux intégrales. La première représente la partie radiative avec les bornes 0 à k_0 (nous avons $w_0>0$). La deuxième représente la partie évanescente: w_0 est imaginaire pure et les bornes sont 0 et $i\infty$. L'avantage de cette méthode est double: elle fait apparaître de manière naturelle la séparation des modes radiatifs et évanescents et elle supprime le pôle. Les composantes du tenseur de susceptibilité de la jonction sont la somme de ces deux intégrales. Nous avons écrit les formes finales de ces intégrales dans l'annexe G. A noter que pour obtenir le tenseur de susceptibilité d'une surface, il suffit de remplacer la partie supérieure de la jonction par du vide soit faire $\epsilon_2=1$ dans l'annexe G.

6.3 La Méthode des Dipôles Couplés (CDM):

Le paragraphe précédent nous permet de calculer le champ électrique rayonné par un dipôle source placé dans le vide ou dans une jonction ou en présence d'une surface. Nous devons donc réduire le ou les objets étudiés dans ces environnements à un dipôle (ou un ensemble de dipôles) oscillant à la fréquence ω.

6.3.1 Commençons simplement: un seul dipôle

Si nous appliquons un champ électrique statique et uniforme à une sphère, les charges à l'intérieur de celle-ci se déplacent légèrement. Les barycentres des charges positives et négatives ne sont plus confondus et la sphère acquiert un moment dipolaire. Comme précédemment le moment dipolaire dépend linéairement du champ

3. Les différentes variables de l'équation (6.15) sont définies dans les annexes (F) et (G)

appliqué:

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E} \tag{6.16}$$

où $\boldsymbol{\alpha}$ la polarisabilité rend compte de la plus ou moins grande capacité de déplacement des charges. Notons que $\boldsymbol{\alpha}$ est généralement un tenseur de rang 2, mais pour un matériau linéaire, homogène et isotrope ce tenseur se réduit à un scalaire[4]. Pour une sphère supposée linéaire, homogène et isotrope la polarisabilité est simplement donnée par la relation de Clausius-Mossotti:

$$\alpha = a^3 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \tag{6.17}$$

où ϵ est la constante diélectrique du matériau et a le rayon de la sphère. Si cette sphère est éclairée par un champ dépendant du temps en $e^{i\omega t}$ et si son rayon est très inférieur à la longueur d'onde, on peut alors supposer qu'elle est toujours dans un champ uniforme: donc la relation (6.17) reste valable. Dans ce cas la constante diélectrique et la polarisabilité dépendent de la fréquence.

Supposons la sphère localisée en $\boldsymbol{r}_0$ au-dessus d'un plan, et ce système éclairé par une onde incidente. Nous désirons calculer le champ en tout point $\boldsymbol{r}$ au-dessus de la surface. La première étape consiste à calculer le moment dipolaire équivalent à la sphère, donc à accéder au champ électromagnétique à la position $\boldsymbol{r}_0$ **en présence de la sphère** (les nombres entre parenthèses repèrent le chemin sur la figure [6.2]). Le champ en $\boldsymbol{r}_0$ est la somme du champ incident (1), du champ incident réfléchi sur la surface (2), et du champ rayonné par le dipôle qui va se réfléchir sur la surface et revenir à sa position initiale $\boldsymbol{r}_0$ (3):

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_0, \omega) = \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_0, \omega) + \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{r}_0, \omega)\alpha(\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_0, \omega) \tag{6.18}$$

où $\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_0, \omega)$ représente le champ qui s'établit au dessus de la surface en l'absence de la sphère, $\boldsymbol{S}$ le tenseur de susceptibilité de la surface. Il suffit de résoudre l'équation auto-cohérente (6.18) pour accéder au champ à la position $\boldsymbol{r}_0$ du dipôle. Maintenant il est aisé de calculer le champ en n'importe quel point $\boldsymbol{r}$: il est la somme du champ incident(4), du champ incident réfléchi sur la surface (5), du champ directement rayonné par le dipôle (6) et du champ rayonné par le dipôle puis réfléchi sur la surface (7):

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega) = \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}, \omega) + \left[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_0, \omega) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_0, \omega)\right] \alpha(\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_0, \omega) \tag{6.19}$$

4. En fait, pour être exact la polarisabilité, dans le cas d'un matériau homogène isotrope, se réduit à un scalaire que multiplie le tenseur identité

avec $\boldsymbol{T}$ le propagateur d'espace libre.

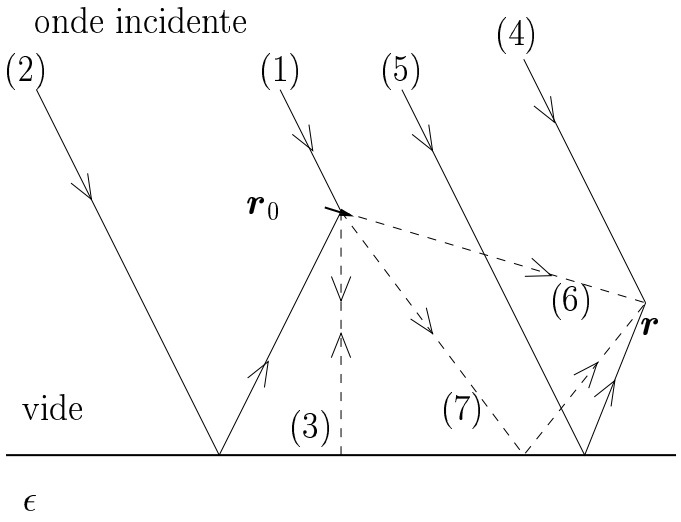


FIG. 6.2: *Parcours des différentes ondes électromagnétiques participant au calcul du champ au point $\boldsymbol{r}$ en présence d'une surface et d'une sphère centrée en $\boldsymbol{r}_0$, sous l'action d'une onde incidente.*

Pour le cas de la jonction, les équations (6.18) et (6.19) sont inchangées, à l'intérieur $\boldsymbol{S}$ doit être remplacé par le tenseur de susceptibilité de la jonction. Le schéma n'a pas été fait dans ce cas; il y a une infinité de réflexions entre les deux interfaces (effet Perot-Fabry).

6.3.2 Plus compliqué: n dipôles

Imaginons la sphère remplacée par un objet de forme arbitraire de constante diélectrique $\epsilon(\omega)$. Pour traiter ce cas nous le décomposons suivant un réseau cubique et chaque élément de cette discrétisation est assimilé à un élément de matière polarisable auquel est associé un dipôle dont la polarisabilité s'écrit sous la forme suivante:

$$\alpha_i(\omega) = \frac{3d^3}{4\pi}\frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon(\omega)+2} \tag{6.20}$$

où d est le pas du réseau cubique. Faisons l'hypothèse que l'objet est ainsi découpé en une collection de n dipôles. Comme au § 6.3.1 nous devons d'abord connaître le champ électrique existant à la position $\boldsymbol{r}_i$ de chaque dipôle. Le champ en $\boldsymbol{r}_i$ est la somme du champ en l'absence de l'objet, et du champ dû à tous les autres dipôles aussi bien directement qu'après réflexions sur les interfaces.

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_i,\omega) = \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_i,\omega) + \sum_{j=1}^{n}[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j,\omega) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j,\omega)]\alpha_j(\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_j,\omega) \tag{6.21}$$

avec $\boldsymbol{S}$ tenseur de susceptibilité de la surface (ou de la jonction suivant la configuration choisie) et $\boldsymbol{T}$ le tenseur de susceptibilité de l'espace libre. Il convient de faire attention car $\boldsymbol{T}$ n'est pas défini en $\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{r}_j$ et dans ce cas nous prenons $\boldsymbol{T} = 0$. Cette équation peut être écrite pour chaque dipôle $(i = 1, n)$, et nous avons donc à résoudre un système de n équations à n inconnues[5]:

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_1) \\ \vdots \\ \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_1) \\ \vdots \\ \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_n) \end{pmatrix} + \tag{6.22}$$

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_1)\alpha_1 & \cdots & (\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_n) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_n))\alpha_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n,\boldsymbol{r}_1) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_n,\boldsymbol{r}_1))\alpha_1 & \cdots & \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n,\boldsymbol{r}_n)\alpha_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_1) \\ \vdots \\ \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_n) \end{pmatrix}$$

que nous pouvons écrire sous la forme contractée suivante:

$$\overline{\boldsymbol{E}} = \overline{\boldsymbol{E}}_0 + \overline{\boldsymbol{M}}\ \overline{\boldsymbol{E}} \tag{6.23}$$

Cette équation auto-cohérente se résout simplement:

$$(\boldsymbol{I} - \overline{\boldsymbol{M}})\overline{\boldsymbol{E}} = \overline{\boldsymbol{E}}_0 \Longleftrightarrow \overline{\boldsymbol{E}} = (\boldsymbol{I} - \overline{\boldsymbol{M}})^{-1}\overline{\boldsymbol{E}}_0 \tag{6.24}$$

où $\boldsymbol{I}$ est la matrice identité. Pour accéder au champ à la position de chaque dipôle il faut résoudre un système d'équations linéaires du type $Ax = b$, où x et b sont des vecteurs colonnes et A une matrice carrée. La taille de cette matrice est de $3n \times 3n$. Une fois ce système résolu nous connaissons le champ en tout point $\boldsymbol{r}_i$ $(i = 1, n)$, et pour trouver le champ en une position $\boldsymbol{r}$ quelconque il suffit de sommer en ce point le champ sans la perturbation et le champ rayonné par chacun des dipôles:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r},\omega) + \sum_{j=1}^{n}\left[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_j,\omega) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_j,\omega)\right]\alpha_j(\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_j,\omega) \tag{6.25}$$

Les équations (6.21) et (6.25) permettent de calculer la diffusion d'une onde électromagnétique par un objet de forme et de constante diélectrique quelconques

5. pour alléger la notation nous avons supprimé l'écriture de la dépendance en fréquence

(diélectrique, métal) en présence d'une surface ou dans une jonction. Cette technique permet aussi d'étudier la modification de la durée de vie d'une molécule (ou atome) fluorescente dans des environnements complexes. Un bref développement de la méthode est présenté dans l'annexe H, et pour plus de détails on consultera les références [6, 7].

6.4 Développement multipolaire

Revenons un moment au problème d'émission de lumière en STM: la pointe et la rugosité de surface sont souvent représentées par des sphères. Dans ce cas, de prime abord, on peut utiliser la relation de Clausius-Mossotti et remplacer ces sphères par des dipôles. Seulement Clausius-Mossotti reste valable si les champs à l'intérieur et à l'extérieur des sphères peuvent être considérés comme uniformes. En STM les distances mise en jeu sont très petites et les gradients des champs électriques importants. Le champ électrique a donc peu de chance d'être constant à l'intérieur de la sphère.

Imaginons la sphère du § 6.3.1 dans un potentiel quelconque. Celui-ci peut se développer dans les coordonnées sphériques en terme de r^l avec $l = 0, \cdots, \infty$. Dans ce cas le potentiel induit à l'extérieur de la sphère par le potentiel appliqué, est proportionnel à α_l / r^l et le potentiel à l'intérieur de la sphère est proportionnel à r^l. On définit α_l comme la polarisabilité multipolaire [8–10] et elle s'obtient tout simplement par les conditions aux limites:

$$\alpha_s^{(p)}(\omega) = a^{(1+2p)} \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + \frac{p+1}{p}} \tag{6.26}$$

Si le rayon de la sphère est suffisamment petit vis à vis de la longueur d'onde alors la relation (6.26) s'applique en remplaçant ε_s par $\varepsilon_s(\omega)$.

La sphère en présence d'un potentiel arbitraire est donc la superposition d'un moment dipolaire crée par un champ uniforme (Clausius-Mossotti), d'un moment quadrupolaire créé par un champ qui varie linéairement, d'un moment octupolaire créé par un champ qui varie quadratiquement...nous avons la somme de tous les moments multipolaires. Nous pouvons écrire le champ électrique créé par une sphère localisée en $\boldsymbol{r}_s$, en présence d'un plan ou dans une jonction, sous l'influence d'un champ incident, en fonction de la polarisabilité multipolaire de la sphère, des gra-

dients successifs du champ au centre de celle-ci et de la dérivée des tenseurs de susceptibilité par rapport à la position de la sphère [11, 12] [6]:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r},\omega) + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{[(2p-1)!!]^2} \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}'}^{(p-1)} [\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{(\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}_s)} \alpha_s^{(p)}(\omega) \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}'}^{(p-1)} [\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',\omega)]_{(\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}_s)} \tag{6.27}$$

Dans le développement multipolaire ci-dessus $p = 1$ correspond à l'ordre dipolaire, $p = 2$ quadrupolaire, $p = 3$ octupolaire, $p = 4$ héxadécapolaire.

6.5 Application de la CDM à l'émission de lumière en STM

Dans cette section nous utilisons la méthode décrite aux paragraphes précédents pour améliorer le modèle de Johansson et *al.* . Nous avons vu que, le facteur d'exaltation obtenu, la puissance émise par le STM s'obtient avec quelques calculs supplémentaires faciles mais assez fastidieux. Le maximum de puissance émise en fonction de l'énergie étant relativement proche du maximum de $|G|$, dans ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude de $|G|$ en fonction de la configuration géométrique du système pointe-échantillon. Il est à noter que toute méthode de discrétisation est approchée; nous utiliserons donc le calcul du champ électrique en coordonnées bisphériques (qui est exact en non retardé) comme référence pour valider cette nouvelle méthode.

6.5.1 Le développement multipolaire est-il suffisant pour représenter la pointe en STM?

Reprenons la géométrie initiale: une sphère au-dessus d'un plan. Dans ce cas la première idée est d'utiliser Clausius-Mossotti pour représenter la sphère par un dipôle localisé en $\boldsymbol{r}_s$. Cette méthode est très utilisée pour représenter des sphères (métalliques ou diélectriques) en optique de champ proche [13–16]. Mais pour une sphère éclairée par une onde évanescente nous avons montré que l'approximation dipolaire (par rapport à la solution exacte que représente la CDM) entraîne des erreurs importantes sur l'amplitude du champ régnant au dessus de la sphère, dans

6. lorsque $p = 1$, nous retrouvons l'équation (6.19).

le cas de sphères métalliques, à la fréquence du mode du plasmon [17]. Nous avons aussi montré que le développement multipolaire, pour des sphères de petites tailles, permet de corriger l'approximation dipolaire et de se rapprocher de la solution exacte [17]. Au vu de la forte exaltation du champ observé entre la sphère et le plan on peut déjà supposer que l'approximation dipolaire ne suffira pas. Nous effectuerons le développement multipolaire introduit au § 6.4 pour corriger la non-uniformité du champ à l'intérieur de la sphère.

Le problème est que ce type de développement, très complexe, devient très délicat voire impossible à effectuer à des ordres élevés. Pour l'instant les calculs faisant intervenir le tenseur de susceptibilité de la surface en présence d'une sphère dans une procédure auto-cohérente n'ont pu être réalisés au maximum que pour l'ordre quadrupolaire [18]. La configuration retenue nous permet d'introduire raisonnablement quelques approximations et simplifications.

Pour résoudre l'équation (6.27) il faut connaître le champ et ses dérivées successives à la position de la sphère. Dans ce but écrivons l'équation (6.27) en $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_s$:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_s,\omega) = \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_s,\omega) + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{[(2p-1)!!]^2} \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}'}^{(p-1)} [\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_s,\boldsymbol{r}',\omega)]_{(\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}_s)} \\ \alpha_s^{(p)}(\omega) \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}'}^{(p-1)} [\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',\omega)]_{(\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}_s)}\end{aligned} \tag{6.28}$$

avec $\boldsymbol{S}$ le tenseur de susceptibilité de la surface. La résolution de cette équation est a priori délicate, mais elle peut se simplifier car nous n'étudions que la composante z du champ électrique avec un champ initial lui-même parallèle à Oz.

Dans ce cas, sur l'axe de révolution du système (que nous avons choisi confondu avec l'axe Oz) nous pouvons supposer qu'entre la pointe et l'échantillon les variations du champ ont lieu essentiellement suivant l'axe Oz; ceci implique que les dérivées successives du champ par rapport à z ($\frac{\partial^n E}{\partial z^n}$) sont prépondérantes sur les dérivées où interviennent les variables x et y. Dans ce cas l'équation (6.28) prend la forme simplifiée[7]:

$$\begin{aligned}E_z(z_s,\omega) = E_{0_z}(z_s,\omega) + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{[(2p-1)!!]^2} \left(\frac{\partial^{p-1} S_{zz}(z_s,z',\omega)}{\partial z'^{p-1}} \right)_{z'=z_s} \\ \alpha_s^{(p)}(\omega) \left(\frac{\partial^{p-1} E_z(z',\omega)}{\partial z'^{p-1}} \right)_{z'=z_s}\end{aligned} \tag{6.29}$$

7. Remarquons que nous sommes dans le cas où la sphère et le point d'observation sont sur le même axe, nous travaillons qu'avec z la cote du point d'observation et z_s la position du dipôle source

Faisons l'hypothèse que nous limitons ce développement à l'ordre N ($p = 1, \ldots, N$), c'est-à-dire que nous considérons les ordres à partir de $N+1$ comme nuls. Or $\alpha_s^{(N+1)}$ et $\left(\frac{\partial^{(N)} S_{zz}(z_s, z', \omega)}{\partial z'^{(N)}}\right)_{z'=z_s}$ n'ont aucune raison d'être nuls car ils sont indépendants des hypothèses posées. Nous avons donc forcément, en limitant le calcul à l'ordre N, supposé que $\left(\frac{\partial^{(N\prime)} E_z(z', \omega)}{\partial z'^{(N\prime)}}\right)_{z'=z_s} = 0$ pour $N\prime \geqslant N$. La seule solution satisfaisant cette hypothèse est un polynôme, et nous avons donc choisi un développement limité de $E_z(z, \omega)$ en $z = z_s$ sous la forme:

$$E_z(z, \omega) = \sum_{p=0}^{N-1} a_p z^p \tag{6.30}$$

avec a_p les coefficients du polynôme. Pour obtenir ces coefficients il suffit de dériver $N-1$ fois l'équation (6.29) par rapport à z_s ($\neq z'$). Dans ce cas nous obtenons N équations avec N inconnues: les coefficients du polynôme. Pour plus de clarté écrivons ces équations pour le cas de l'ordre quadrupolaire: $N = 2$

$$\begin{aligned} a_0 + a_1 z_s &= E_{0_z} + S_{zz}\alpha^{(1)}(a_0 + a_1 z_s) + S'_{zz}\alpha^{(2)}(a_1) \\ a_1 &= E'_{0_z} + S'_{zz}\alpha^{(1)}(a_0 + a_1 z_s) + S''_{zz}\alpha^{(2)}(a_1) \end{aligned} \tag{6.30 bis}$$

Ce système se résout simplement et permet d'accéder au champ au centre de la sphère ainsi qu'à sa dérivée. Pour comparer nos résultats avec les coordonnées bisphériques nous travaillons en non retardé ce qui implique que E_{0_z} soit constant. A noter qu'il convient de faire très attention à la notation usitée pour la dérivée de S_{zz}. Nous avons écrit celle-ci avec un $'$ mais la dérivée n'est pas toujours par rapport à la même variable. Pour la surface ceci n'a aucune importance car:

$$\left(\frac{\partial S_{zz}(z_s, z', \omega)}{\partial z'}\right)_{z'=z_s} = \left(\frac{\partial S_{zz}(z', z_s, \omega)}{\partial z'}\right)_{z'=z_s} \tag{6.31}$$

De manière générale le champ sous la pointe s'écrit à l'aide de l'équation (6.27) et des hypothèses faites précédemment:

$$\begin{aligned} E_z(z, \omega) = E_{0_z}(z, \omega) + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{[(2p-1)!!]^2} \Bigg[&\left(\frac{\partial^{p-1} S_{zz}(z, z', \omega)}{\partial z'^{p-1}}\right)_{z'=z_s} \\ &+ \left(\frac{\partial^{p-1} T_{zz}(z, z', \omega)}{\partial z'^{p-1}}\right)_{z'=z_s} \Bigg] \alpha_s^{(p)} \left(\frac{\partial^{p-1} E_z(z', \omega)}{\partial z'^{p-1}}\right)_{z'=z_s} \end{aligned} \tag{6.32}$$

Nous allons appliquer ces résultats au cas d'une pointe en tungstène au-dessus d'une surface d'or.

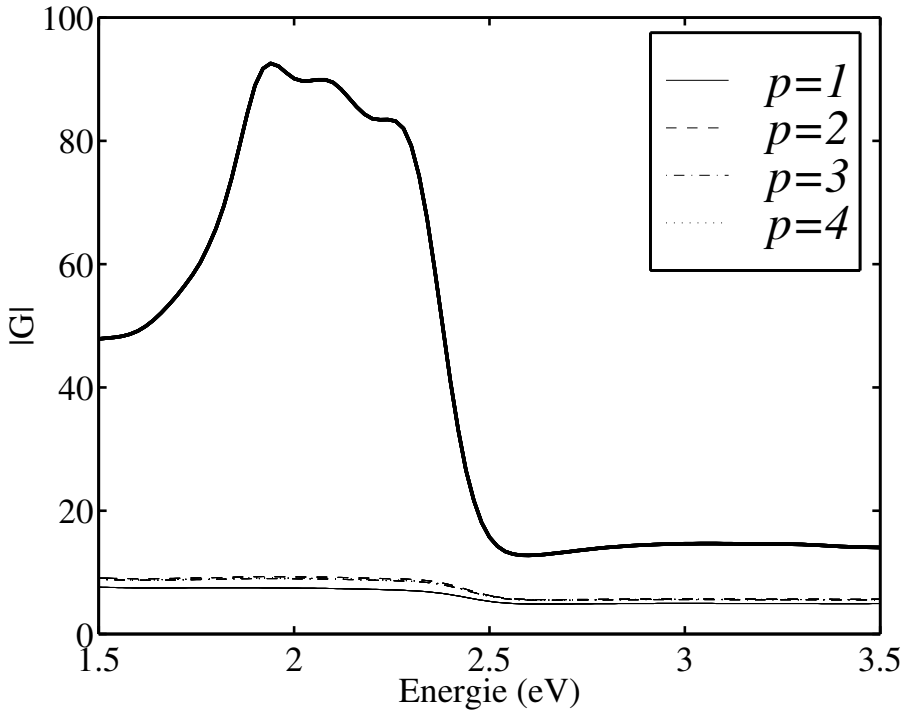


FIG. 6.3: *Comparaison entre le facteur d'exaltation obtenu pour différents ordres du développement multipolaire (traits minces) et pour les coordonnées bisphériques (trait épais).*

La pointe en tungstène de rayon $30nm$ est situé à $0.5nm$ de l'échantillon d'or. L'observation est faite à 45° par rapport à la normale à la surface. La figure [6.3] ne permettant pas de bien voir les valeurs obtenues par le développement multipolaire nous avons fait un agrandissement présenté sur la figure [6.4].

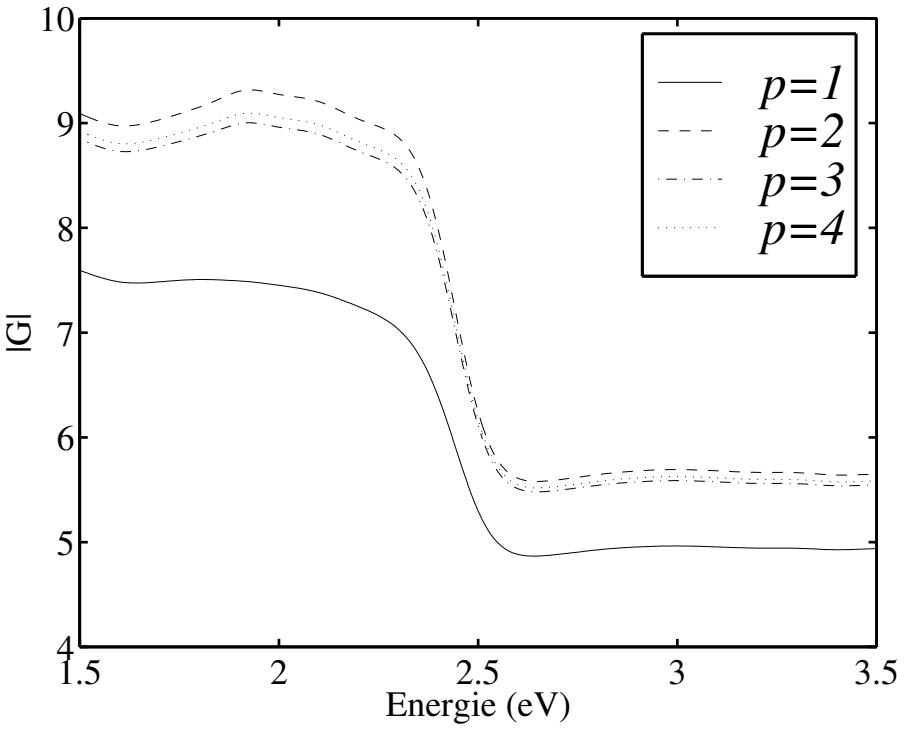


FIG. 6.4: *Facteur d'exaltation pour les différents ordres du développement multipolaire: agrandissement de la figure* [6.3].

La réponse à la question posée dans le titre de la section 6.5.1 est donc négative. Le développement multipolaire, même jusqu'à l'ordre hexadécapolaire ($p = 4$) ne suffit pas. La prise en compte des effets de retard ne modifie pas de façon sensible les courbes obtenues par le développement multipolaire. Dans ce cas la première idée est d'incriminer les hypothèses de départ et donc dire que les dérivées croisées ne sont pas négligeables, mais cela paraît surprenant. Pour comprendre un peu mieux à quoi correspond physiquement le développement multipolaire traçons le champ à l'intérieur de la sphère.

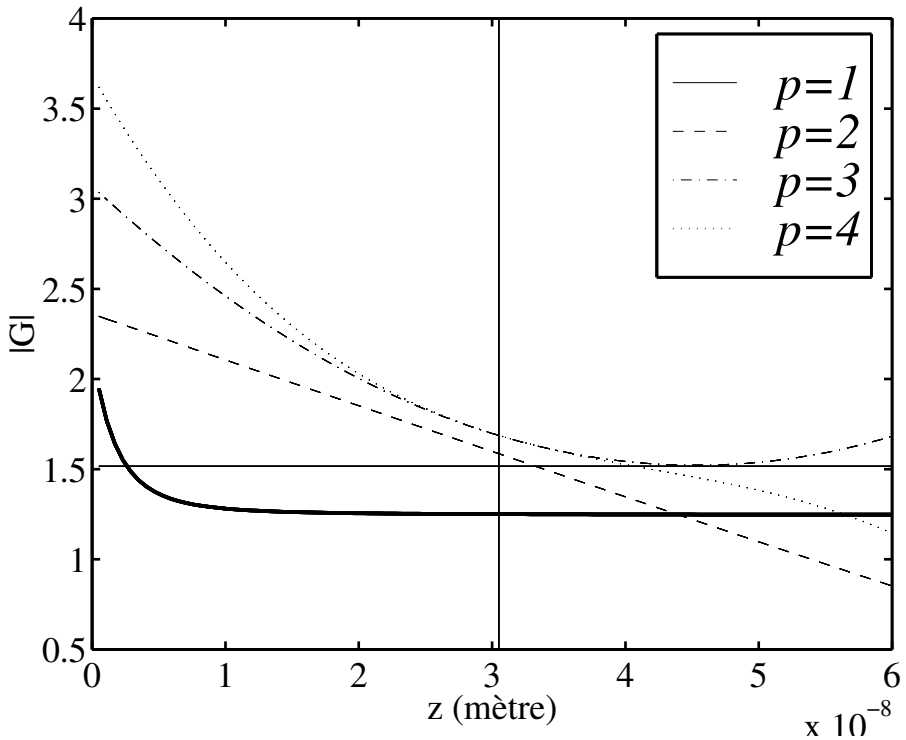


FIG. 6.5: *Champ à l'intérieur de la sphère: calcul exact en trait épais (coordonnées bisphériques), et pour les ordres multipolaires les courbes correspondent au polynôme utilisé pour calculer le champ et ses gradients successifs en $z = z_s$ (application de la formule (6.30)).*

Le trait vertical donne la position du centre de la sphère ($z = z_s$). La figure [6.5] montre pourquoi le champ obtenu par l'ordre quadrupolaire est plus élevé que par l'ordre octupolaire et hexadécapolaire. En effet en $z = z_s$ la pente des ordres $p = 3, 4$ et plus faible que pour $p = 2$ et les corrections apportées par les ordres plus élevés étant de plus en plus faibles on ressent en priorité le premier gradient.

En ce qui concerne l'amplitude des courbes on se doutait que l'utilisation de l'approximation dipolaire très près de la sphère ne donnerait pas un bon résultat, cependant nous pouvions espérer que les corrections successives dues au développement mulitpolaire amélioreraient le résultat. En fait, le champ dans la sphère, près de l'échantillon, est élevé et décroît très rapidement pour rester constant; le développement multipolaire étant calculé au centre de la sphère il ne tient pas compte de l'augmentation du champ au bord de celle-ci, due à la discontinuité du champ électrique normal. Les modes de la sphère ne sont pas excités directement par le champ appliqué (celui-ci étant constant seul le mode dipolaire est à priori excitable) mais par l'exaltation du champ entre la pointe et l'échantillon ce qui induit un champ non

uniforme à l'intérieur de la sphère. En conclusion cette méthode fonctionnera bien avec un champ appliqué inhomogène excitant directement les modes de la sphère.

6.5.2 Utilisation de la CDM pour représenter une pointe de forme sphérique

6.5.2.1 La CDM peut-elle représenter une pointe en tungstène?

La conclusion du paragraphe précédent est qu'il est impossible de représenter la pointe par un seul dipôle: nous devons donc la discrétiser. L'étude de l'influence de la discrétisation n'a jamais été faite en optique de champ proche, car le problème ne se pose quasiment pas avec les diélectriques: la convergence est atteinte avec très peu de dipôles. Mais en travaillant avec des métaux la convergence va être plus délicate car le champ électrique dans un métal peut avoir des variations rapides (voir figure [6.5]) et ceci nécessite un maillage plus serré.

Comme précédemment nous plaçons le centre de la sphère sur l'axe Oz. Il est possible de discrétiser la sphère de deux façons différentes : soit le maillage cubique de notre réseau de dipôles comprend l'axe Oz (maillage impair), soit les dipôles sont de part et d'autre de l'axe Oz (maillage pair). Nous reprenons la même configuration qu'au paragraphe précédent: pointe de $30nm$ de tungstène située $0.5nm$ au-dessus d'une surface d'or et un angle d'observation de 45° et nous examinons le comportement de $|G|$ en fonction de différents maillages.

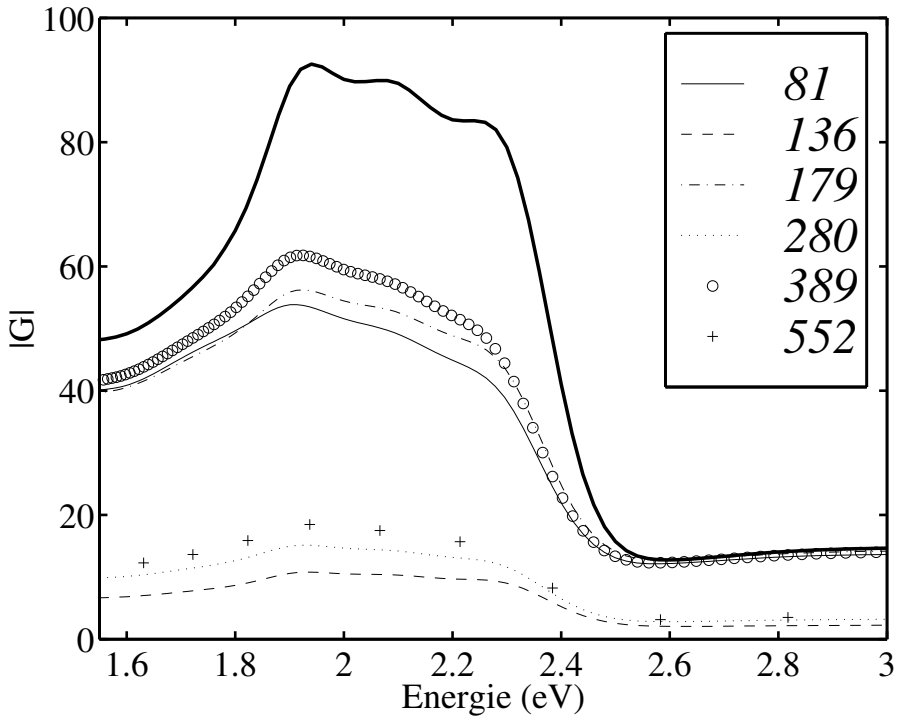
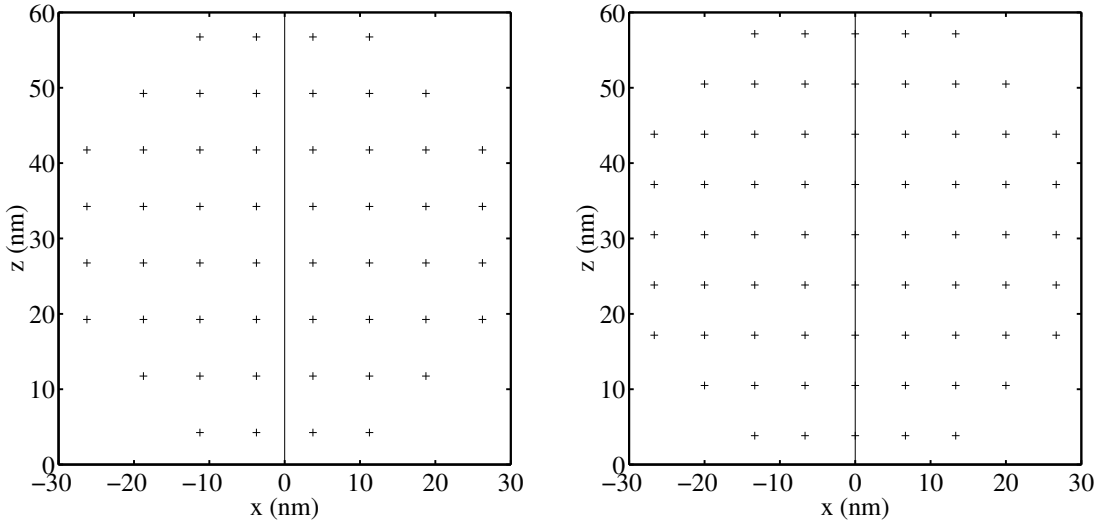


FIG. 6.6: *Facteur d'exaltation entre pointe en tungstène et échantillon d'or. Le trait le plus épais correspond au résultat exact (coordonnées bisphériques), les autres courbes représentent le facteur d'exaltation calculé par la CDM pour différents nombres de dipôles précisés dans le cadre inséré dans la figure.*

Selon que le nombre de dipôles est pair (maillage pair) ou impair (maillage impair) on constate que les valeurs de $|G|$ sont très différentes et systématiquement trop faibles pour les maillages pairs.

G correspond au champ observé en $\boldsymbol{r}_{obs}$ situé sous la pointe sur l'axe Oz en présence d'un champ incident unité. Nous avons pris pour $\boldsymbol{r}_{obs}$, $x = y = 0$, et pour z nous avons choisi la moitié de la distance pointe-échantillon: $0.25nm$. Lorsque les maillages, comme c'est le cas ici, ont des pas nettement plus grands que la distance point d'observation objet, l'effet de la discrétisation est fortement ressenti. La figure [6.7(a)] montre que le point d'observation se situe en face "d'un vide de dipôle" pour un maillage pair: cette absence de dipôle face au point d'observation est ressentie comme une "absence de matière" ce qui explique les basses valeurs du facteur d'exaltation. Sur la figure [6.7(b)] par contre le point d'observation est juste en face d'un dipôle pour un maillage impair, ceci conduit logiquement à une valeur de $|G|$ de plus en plus proche de celle obtenue en coordonnées bisphériques lorsque le nombre de dipôles croît. Néanmoins nous sous-estimons toujours la valeur



(a) maillage pair (280 dipôles)

(b) maillage impair (389 dipôles)

FIG. 6.7: *Les deux types de maillages utilisés pour calculer le facteur d'exaltation donné par la figure* [6.6]. *Nous avons représenté tous les dipôles situés dans le plan* (x, z) *pour* $y = 0$. *Une symétrie* C_4 *par rapport à l'axe* Oz *(représenté par le trait vertical) est nécessaire pour engendrer tous les dipôles.*

de $|G|$ car la distance entre dipôles voisins est trop élevée pour rendre compte de la variation du champ à l'intérieur de la sphère au voisinage immédiat de la surface(Fig. [6.5]). La solution à ce problème est simple a priori: en augmentant très fortement le nombre de dipôles, non seulement les deux types de maillages donneront un résultat identique, mais nous aurons aussi une courbe voisine de celle obtenue en coordonnées bisphériques. L'inconvénient est que nous ne pouvons justement pas augmenter inconsidérément le nombre de dipôles, pour deux raisons: la taille mémoire que nécessite la matrice $\overline{M}$ de l'équation (6.23) devient vite prohibitive et le temps de calcul augmente aussi très rapidement (calcul des propagateurs et inversion de $\overline{I} - \overline{M}$)[8]. Nous sommes donc obligés de restreindre le nombre de dipôles pour discrétiser l'environnement. Mais puisque nous savons que la variation brusque du champ a lieu au voisinage de la surface, il paraît raisonnable d'introduire une discrétisation à pas variable avec une distance entre dipôles plus petite vers la région tunnel. Dans ce cas pour la même configuration que précédemment, nous avons obtenu les résultats reportés sur la figure [6.8].

8. Par exemple pour 1000 dipôles, nous avons une matrice de 3000×3000, soit en "double complex" $(16 * 9 * 10^6)$ environ 140 Méga de RAM et pour inverser la matrice, si nous prenons une méthode de pivot de Gauss environ 3 heures sont nécessaires sur une RISC 6000 590.

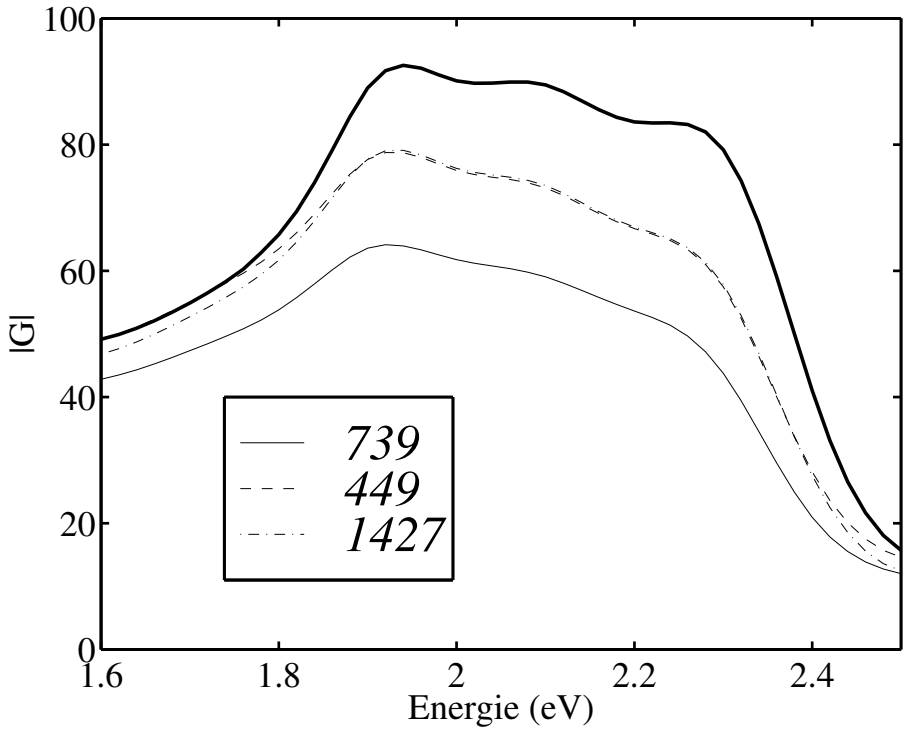
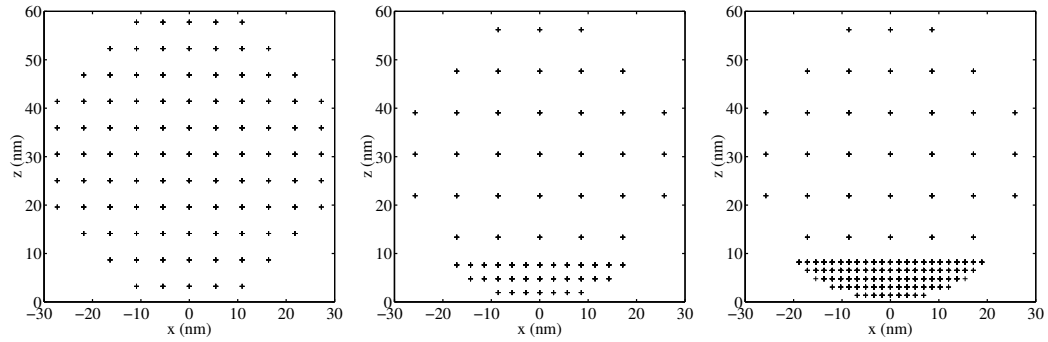


FIG. 6.8: *Facteur d'exaltation entre la pointe et l'échantillon: le trait le plus épais est le résultat obtenu en coordonnées bisphériques, les autres courbes représentent le facteur d'exaltation calculé par la CDM avec différents types de discrétisation.*

Les maillages utilisés sont les suivants:



(a) 739 dipôles (b) 449 dipôles (c) 1427 dipôles

FIG. 6.9: *Les trois types de maillages utilisés pour obtenir les courbes de la figure* [6.8]. *La représentation est limitée au plan*(x, z) *pour* $y = 0$.

Il est évident qu'avec un pas de discrétisation variable, plus petit au voisinage du point d'observation, à l'endroit de la plus forte variation du champ dans la

sphère, avec nettement moins de dipôles (449 au lieu de 739) nous nous rapprochons significativement de la solution exacte[9].

L'écart entre les deux maillages correspondant à 449 et 1427 dipôles est faible en amplitude comme le montre la figure [6.8]. Cependant il définit de façon plus correcte la cavité: avec les 1427 dipôles nous retrouvons exactement la même fréquence de résonance par les deux méthodes (CDM et coordonnées bisphériques) soit $1.94eV$ (contre $1.92eV$ avec 449 dipôles).

En conclusion, nous avons établi que la CDM peut parfaitement servir à modéliser la pointe, la seule erreur commise sera une erreur d'amplitude[10], mais nous retrouvons exactement l'allure de la variation du facteur d'exaltation ainsi que la fréquence de résonance du système.

Le calcul de $|G|$ en coordonnées bisphériques est basé sur la résolution de l'équation de Laplace, c'est à dire que nous négligeons le retard. La CDM permet quant à elle de calculer le facteur d'exaltation en prenant en compte les effets de retard.

9. avec un pas constant pour arriver à la même amplitude il faut environ 5000 dipôles!

10. Nous savons qu'avec l'hypothèse $|G|$ constant dans la région tunnel nous surestimons la puissance émise, nous pouvons espérer une compensation au moins partielle des erreurs

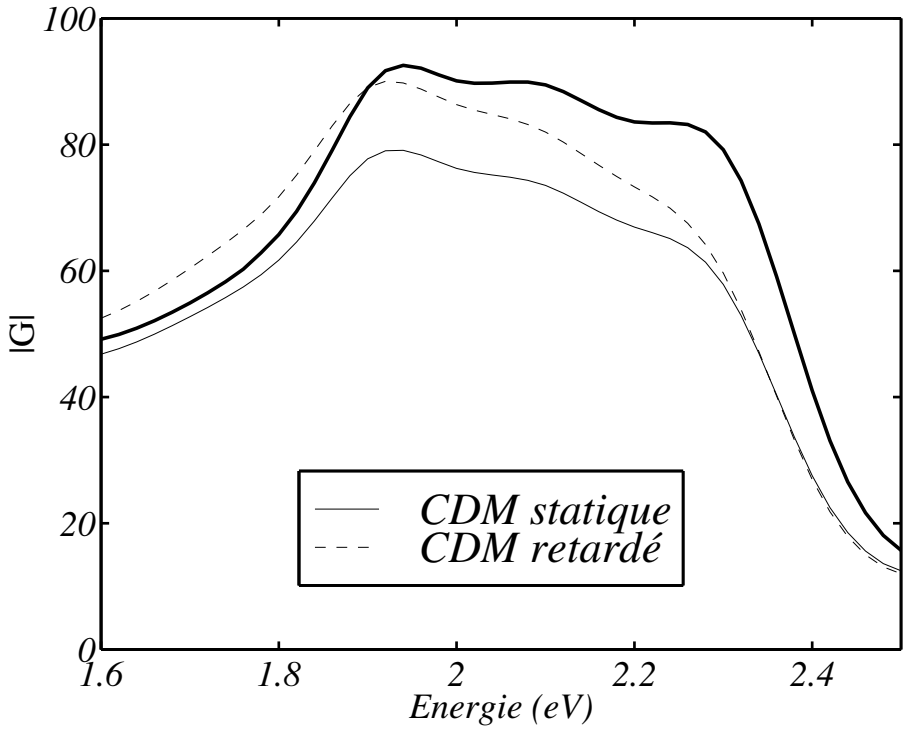


FIG. 6.10: *Facteur d'exaltation entre la pointe et l'échantillon. Le trait épais est le résultat en coordonnées bisphériques. La CDM utilise la discrétisation de la figure* [6.9(c)]*: 1427 dipôles.*

Le fait de tenir compte du retard augmente l'amplitude de $|G|$ surtout vers les basses énergies. Ceci semble paradoxal car les basses énergies correspondent à de grandes longueurs d'onde et donc l'approximation non retardé est mieux vérifiée. En fait les deux courbes calculées par la CDM convergent vers les hautes énergies car la chute de la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'or amortit le plasmon et fait diminuer $|G|$.[11] Par contre c'est à l'endroit de la plus faible valeur de la constante diélectrique imaginaire de l'or (à l'endroit de plus faible amortissement) ou le plasmon à la plus grande profondeur de pénétration, que le retard va être le plus important, soit à une énergie située vers $1.9eV$. La position de la résonance se déplace vers les basses énergie d'environ $0.02eV$ (soit une variation relative inférieure à 1%).

Nous pouvons conclure que la prise en compte du retard augmente $|G|$ et que cette augmentation dépend de la longueur d'onde du champ incident. Mais la forme de la courbe reste inchangée et la position de la résonance n'est pas sensiblement

11. A noter que le déplacement de la courbe vers le haut est essentiellement dû au retard pris en compte dans le propagateur de la surface: $\boldsymbol{S}$.

affectée. Dans ce cas l'effort calculatoire nécessaire (deux intégrales à calculer au lieu d'une pour obtenir le tenseur de susceptibilité du champ) pour prendre en compte le retard est trop important en regard des corrections apportées. Sauf dans certaines configurations que nous préciserons, nous négligerons les effets de retard.

6.5.2.2 La CDM peut-elle servir à représenter une pointe en or?

Au paragraphe précédent nous avons étudié une pointe en tungstène; dans ce cas nous avons une constante diélectrique faiblement active dans le domaine visible: la partie imaginaire, relativement forte, limite la valeur du champ électrique dans la sphère, tandis que la partie réelle, toujours positive (Fig. [C.3]), indique qu'il n'y a pas de modes de plasmons excitables dans ce domaine d'énergie. Dans le cas de l'or ces conditions ne sont plus vérifiées et on peut légitimement se poser la question de la convergence de la CDM.

Pour cette étude nous choisissons une sphère d'or de $30nm$ de rayon placée à $0.5nm$ au-dessus d'une surface d'or.

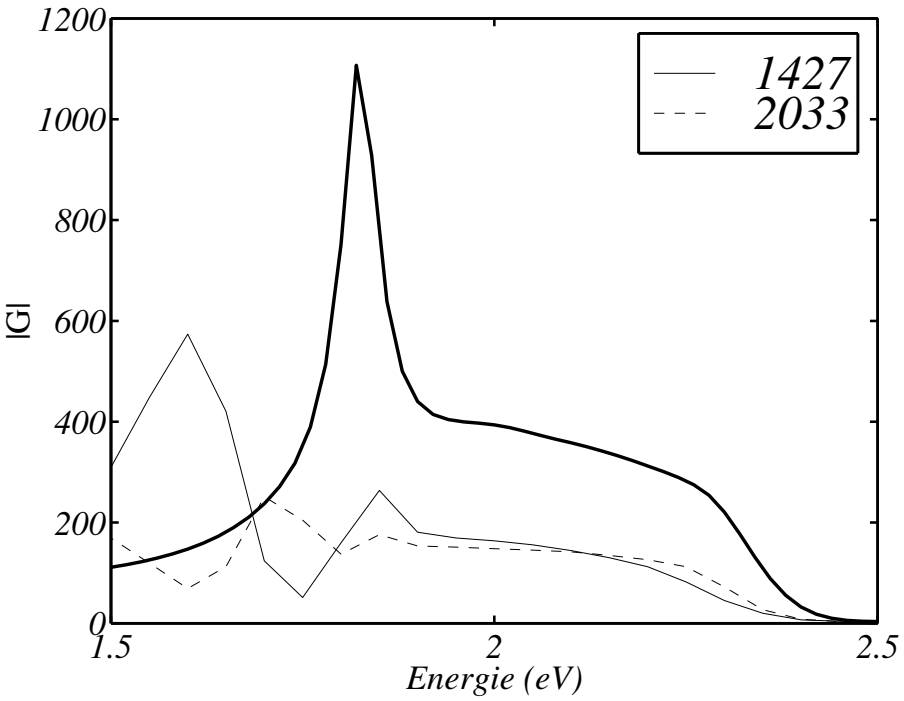


FIG. 6.11: *Facteur d'exaltation entre pointe et échantillon d'or. Le trait épais est le résultat obtenu en coordonnées bisphériques. La CDM utilise une discrétisation à 1427 dipôles (Fig.* [6.9(c)]*) et à 2033 dipôles.*

Nous pouvons affirmer sans hésiter que le résultat obtenu à partir de la CDM est mauvais. Si du côté des fortes énergies $|G|$ semble avoir le même comportement que la courbe exacte, en dessous de $2eV$ le comportement de $|G|$ est invraisemblable. Avec 1427 dipôles il apparaît une deuxième résonance qui ne correspond à rien de physique. Ce changement de comportement est interprétable à partir de la constante diélectrique de l'or: en dessous de $2eV$, nous avons une augmentation (en valeur absolue) de la partie réelle de la constante diélectrique (Fig. [C.2]). Dans ce cas la discrétisation n'est pas assez fine et le résultat ne converge pas. Quand nous doublons quasiment le nombre de dipôles la "fausse" résonance tend à disparaître mais nous sommes encore très loin d'un résultat acceptable. Nous ne pourrons pas discrétiser une pointe en or et de façon plus générale, une pointe possédant une constante diélectrique à forte partie réelle, comme par exemple le cuivre et l'argent.

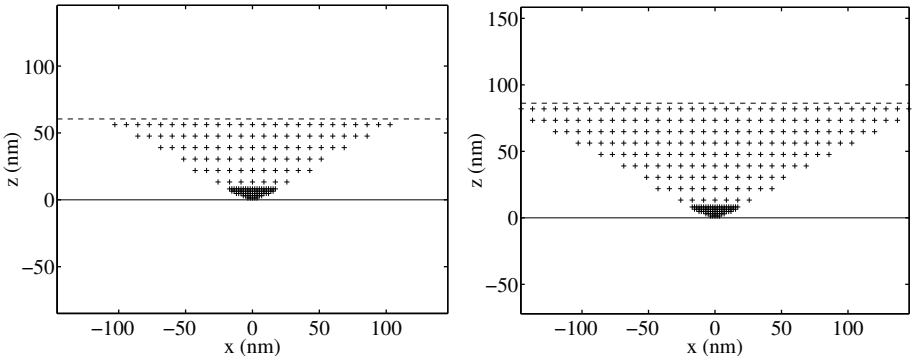
6.5.3 Influence de la géométrie de la pointe sur $|G|$.

Comme nous l'avons vu au § 6.5.2.1 la CDM permet de discrétiser sans problème une pointe en tungstène. Nous pouvons choisir différentes géométries pour la pointe et étudier son influence sur l'amplitude et la position de la résonance en énergie du facteur d'exaltation. Pour rester cohérent nous choisissons pour toutes les courbes présentées dans ce paragraphe un échantillon non rugueux en or, un angle d'observation de 45°, et une distance pointe-échantillon de $0.5nm$.

6.5.3.1 Pointe de type hyperbolique

Une photo au microscope électronique d'une pointe STM, suggère une forme de l'apex de type hyperbolique. L'inconvénient, pour la technique de discrétisation que nous utilisons, est que nous ne pouvons avoir un très grand nombre de dipôles. Nous sommes obligés de tronquer la pointe à une certaine hauteur. Dans ce cas deux solutions sont possibles. La première consiste à utiliser la pointe tronquée avec le tenseur de susceptibilité de la surface, tout en sachant que suivant la hauteur de pointe prise le résultat risque de changer. La deuxième possibilité consiste à "coller" le morceau de pointe sur une surface pour essayer de rendre compte de son extension et utiliser alors le tenseur de susceptibilité de la jonction. Le champ incident est toujours défini de la même façon: champ de l'onde plane plus champ réfléchi sur la surface plane représentant l'échantillon.

Pour la pointe nous avons sélectionné deux extensions différentes, afin de voir l'influence sur $|G|$. Le premier cas: $60nm$ correspond au diamètre de la sphère étudiée aux paragraphes précédents et le deuxième: $90nm$ permet de juger de l'influence de l'extension. Dans les deux cas, le rayon de courbure est de $10nm$ pour l'apex de la pointe.



(a) pointe de 60nm de hauteur (b) pointe de 90nm de hauteur

FIG. 6.12: *Le trait horizontal représente la surface de l'échantillon et le trait pointillé la possiblité ou non d'utiliser une jonction pour calculer* $|G|$.

Afin de pouvoir comparer efficacement les différentes influences, nous avons tracé les huit courbes correspondant à tous les cas possibles: pointe-surface, pointe-jonction avec et sans retard.

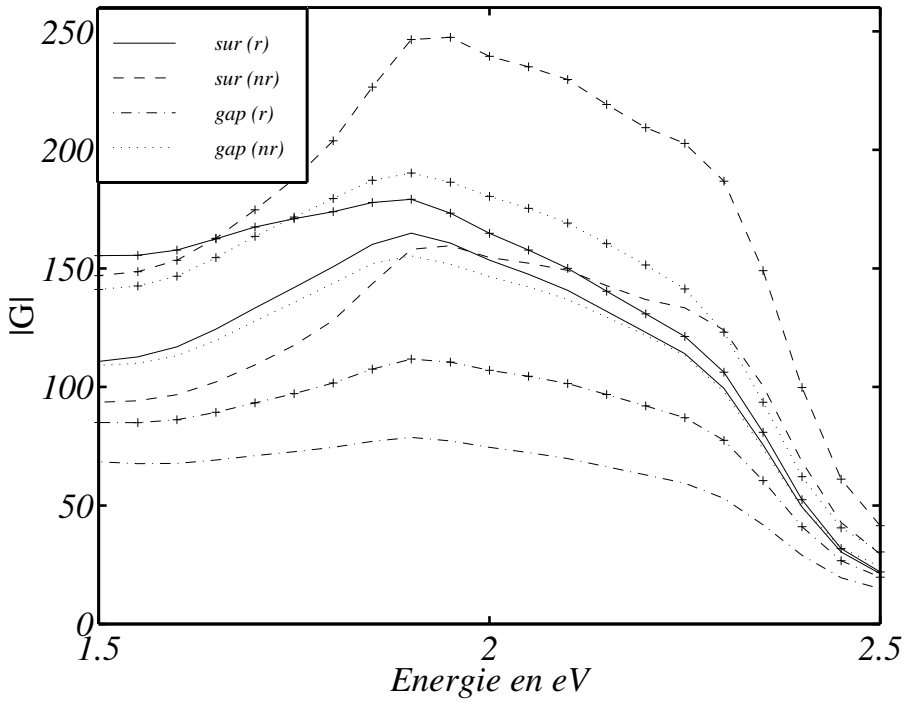


FIG. 6.13: *Facteur d'exaltation entre la pointe de tungstène et un échantillon d'or. Les courbes avec les croix sont calculées pour la pointe de la figure* [6.12(b)] ($90nm$)*, les autres correspondent à la pointe de la figure* [6.12(a)] ($60nm$)*. Le trait plein correspond au calcul retardé avec la surface seule, trait-trait non retardé et la surface seule, trait-point retardé en présence de la jonction, et point-point non retardé en présence de la jonction.*

La première constatation déduite de la figure [6.13], est que pour la pointe de $60nm$, et plus encore pour celle de $90nm$ de hauteur, il est essentiel de prendre en compte les effets de retard. Ce comportement est inattendu (surtout pour la pointe de $60nm$ de hauteur) car il ne se produisait pas avec la sphère de $30nm$ de rayon. Ce phénomène est donc lié à la forme de la pointe. En effet pour représenter une pointe parabolique, un grand nombre de dipôles éloignés de la surface est nécessaire et le retard joue alors un rôle important. La position de la résonance ne varie quasiment pas d'une courbe à l'autre et nous ne discuterons donc que des variations d'amplitude sur les courbes calculées avec le retard.

Pour la surface seule lorsque la hauteur de la pointe passe de $60nm$ à $90nm$ l'amplitude de $|G|$ augmente vers les basses énergies mais l'amplitude de la résonance ne change que de 10%. Nous espérions que l'utilisation du tenseur de susceptibilité de la jonction améliorerait la modélisation d'une pointe très étendue, en fait il n'en est rien.

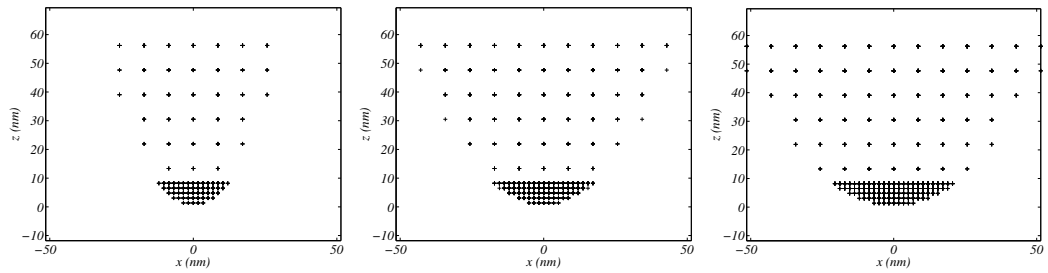
D'une part l'écart d'amplitude pour les différentes hauteurs est nettement plus important pour la jonction que pour la surface. D'autre part, il est évident que les deux approches, quand la hauteur de la pointe devient très grande, doivent tendre vers la même limite, et avec la jonction nous allons plus lentement vers cette limite: les courbes calculées avec la jonction commencent plus bas que celles calculées avec la surface, alors que grandir la pointe tend à augmenter l'amplitude. Ceci nous permet de conclure qu'avec la jonction nous obtenons des résultats incorrects. Ceci provient sans doute des réflexions multiples du champ entre les deux interfaces de la jonction prises en compte par le tenseur de susceptibilité du champ et qui n'existent pas dans le cas d'une pointe réelle. [12]

6.5.3.2 Pointe de type parabolique

Un autre type de pointe possible est une pointe d'allure parabolique. Le même problème se pose quant à savoir s'il faut prendre la jonction en compte ou non. En fait les deux pointes sont de forme similaire et les mêmes causes produisant les mêmes effets, la réponse est identique: il suffit de considérer la surface et d'effectuer le calcul dans le cas retardé. L'avantage d'une pointe parabolique est qu'elle s'étend nettement moins latéralement: le calcul de $|G|$ peut alors être fait avec différents rayons de courbure pour l'apex de la pointe sans augmenter inconsidérément le nombre de dipôles jusqu'à un rayon de courbure de $30nm$.

Les maillages utilisés sont les suivants:

12. Pour la pointe de $90nm$ de haut pour tester la convergence de la CDM nous avons doublé le nombre de dipôles ($4702 \rightarrow 9469$); l'écart entre les deux courbes pour la surface en retardé est inférieur à 4%, pour une résonance à la même position. Beaucoup de temps de calcul, peu de résultats....



(a) rayon de courbure $10nm$.

(b) rayon de courbure $20nm$.

(c) rayon de courbure $30nm$.

FIG. 6.14: *Les différents maillages retenus pour les trois rayons de courbure utilisés pour les calculs correspondant à la figure* [6.15].

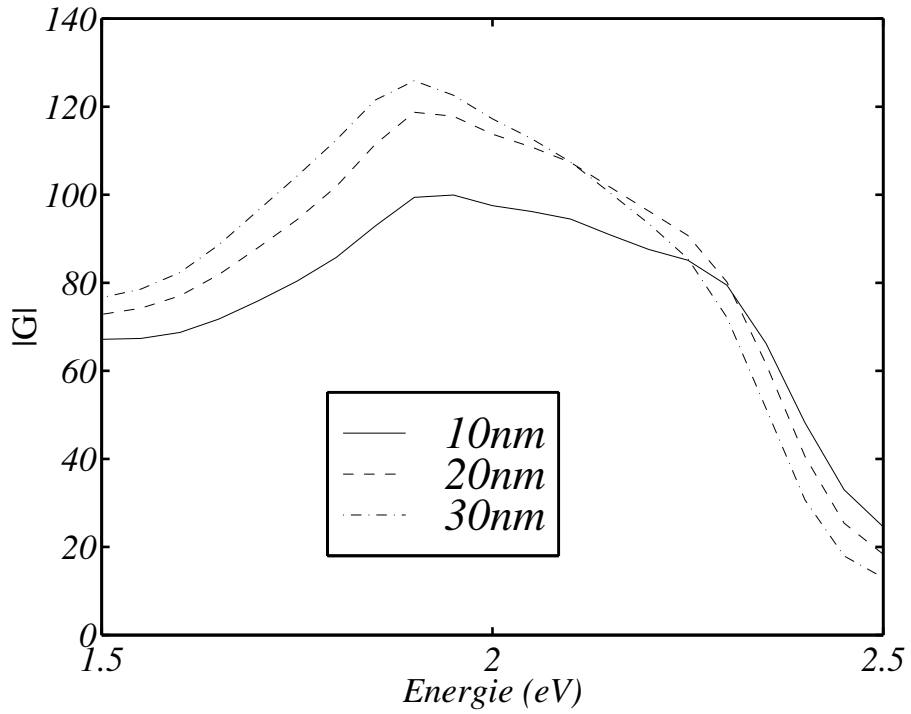


FIG. 6.15: *Facteur d'exaltation entre la pointe et l'échantillon pour les trois rayons de courbure présentés figure* [6.14].

Si nous reprenons le critère indiqué sur la figure [4.8] au § 4.3.1, la taille de la cavité est ici exactement: $L = \sqrt{8dR}$ (avec R le rayon de courbure à l'apex de la pointe parabolique, et d la distance pointe échantillon) ce qui correspond à la taille de la cavité obtenue avec une sphère. Nous pouvons donc logiquement nous attendre à avoir le même type de variation de la position de la résonance en énergie

en fonction de R: les figures [4.18] et [4.10] montraient une grande sensibilité au rayon de la sphère. Le comportement observé figure [6.15] est inversé: la position de la résonance est peu sensible au rayon de la pointe. Les résultats obtenus au chapitre 4 sont cohérents avec les calculs correspondant à l'annexe E. Alors la CDM donne-t-elle des résultats faux?

Pour répondre à cette question nous devons effectuer plusieurs vérifications, par exemple pour la pointe possédant un rayon de courbure de $10nm$. Nous avons porté notre choix sur cette pointe pour deux raisons: premièrement le nombre de dipôles nécessaires est plus faible et permet des discrétisations plus fines; deuxièmement si le nombre de dipôles est insuffisant la cavité sera mal définie et l'erreur sur la position de la résonance sera d'autant plus importante que la cavité sera plus petite.

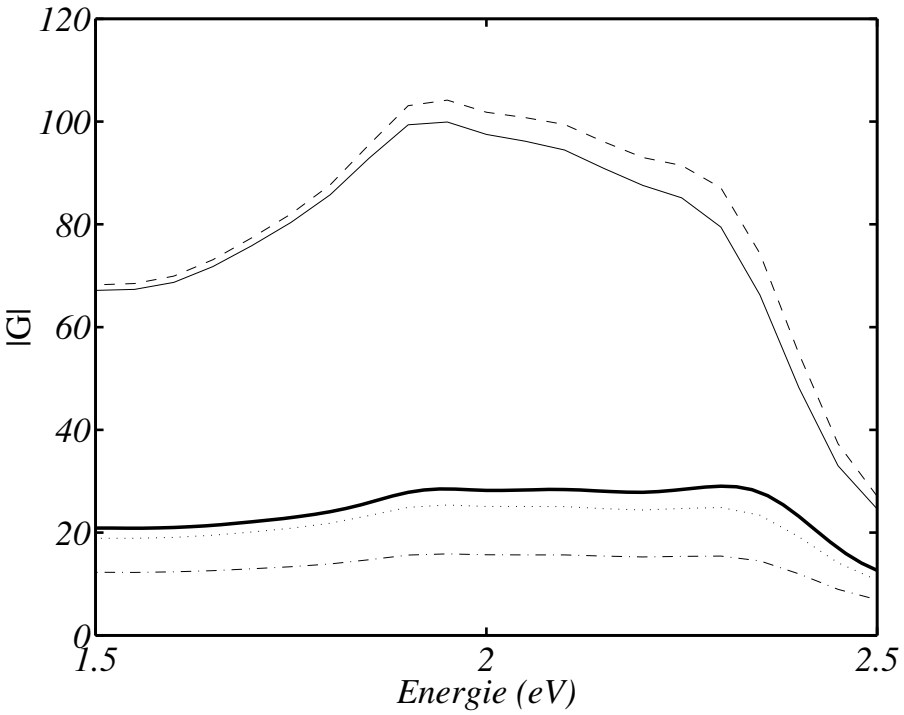


FIG. 6.16: *Vérification de la discrétisation utilisée pour la pointe parabolique de* $10nm$ *de rayon de courbure utilisée pour la figure* [6.15].

Si nous divisons par 2.2 le pas discrétisation fin décrivant l'apex de la pointe parabolique, nous passons de 613 dipôles (trait plein) à 5013 dipôles (trait-trait), la position de la résonance n'a pas changé de place: le fait de mieux définir la cavité pointe-échantillon a seulement modifié légèrement l'amplitude du facteur d'exaltation ($\approx 4\%$). Nous avons alors tracé (Fig. [6.16]) avec un pas de discrétisation identique à ci-dessus le facteur d'exaltation correspondant à une sphère de $10nm$

(point-point) à comparer aux résultats exacts des coordonnées bisphériques (trait plein épais). Nous avons le même plateau de $1.8eV$ à $2.2eV$, et surtout nous n'avons pas la résonance à $1.9eV$ par la CDM. Nous avons aussi tracé (trait-point) le facteur d'exaltation calculé juste avec les dipôles appartenant à la discrétisation fine de la pointe parabolique. Dans ce cas encore, nous ne retrouvons pas la résonance marquée à $1.9eV$ obtenue en considérant toute la pointe.

Nous pouvons conclure, que le nombre de dipôles utilisés pour modéliser les pointes paraboliques est suffisant, et raisonner sans problème à partir de la figure [6.15].

Les courbes de la figure [6.15] indiquent que la résonance ne dépend pas seulement de la taille de la cavité mais aussi de l'extension de la pointe. La figure [6.16] indique que le fait de rajouter à l'apex de la pointe (trait-point) l'extension parabolique (trait-trait), augmente l'amplitude du facteur d'exaltation et change aussi la position de la résonance. En fait contrairement aux résultats obtenus aux chapitres 4 et 5 ou la position de la résonance dépendait très fortement de la taille de la cavité, donc du rayon de courbure de la pointe, ici le résultat est que la position de la résonance devient peu dépendante du rayon de courbure de la pointe pour une même hauteur de pointe (de même l'amplitude de $|G|$ varie peu avec le rayon de courbure[13] alors qu'avec le modèle de Johansson et *al.* entre les rayons de $10nm$ et $30nm$ il y avait un facteur 3 en amplitude). Le déplacement en énergie de la résonance n'est que de $0.05eV$ entre les rayons de courbure de $10nm$ et $30nm$. Nous retrouvons donc cette relative insensibilité observée expérimentalement dont nous avions parlé au chapitre 4. Nous savons qu'une onde électromagnétique de surface en mode TM possède une décroissance évanescente dans le vide et le métal (chapitre 1). A $1.9eV$ le tungstène est très absorbant et si nous calculons la profondeur de pénétration nous trouvons une valeur proche de $35nm$. Il paraît donc normal de trouver une forte différence entre une pointe de $60nm$ et de $20nm$ d'extension ayant le même rayon de courbure. Par contre allonger la pointe ne doit pas changer sensiblement la résonance. C'est ce que nous montre la figure [6.17] où nous comparons deux extensions de pointe ($60nm$ et $240nm$) parabolique avec un rayon de courbure de $10nm$.

13. Le pas de discrétisation étant identique pour les trois pointes utilisées (Fig. [6.14]) une comparaison relative, en amplitude, du facteur d'exaltation est possible.

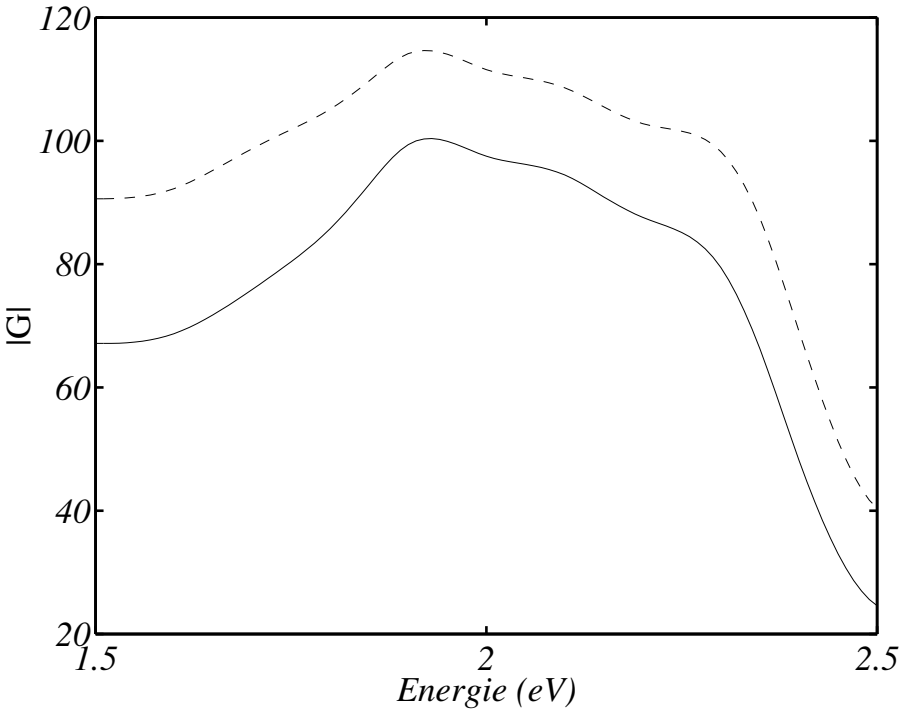


FIG. 6.17: *Facteur d'exaltation pour une pointe parabolique de tungstène de rayon de courbure* $10nm$ *avec deux hauteurs différentes d'extension: trait plein* $60nm$ *et pointillé* $240nm$ *(échantillon Au).*

Comme prévu, l'amplitude de $|G|$ change un peu, par contre la position de la résonance ne varie que de $0.01eV$ environ. Conclusion: une pointe STM est représentée correctement par la CDM dans un modèle parabolique pour étudier l'émission de lumière, quand sa hauteur est au moins de $60nm$.

Nous avons utilisé la forme parabolique pour modéliser une pointe qui ne soit pas de révolution. Nous avons choisi une pointe ayant un rayon de courbure de $20nm$ selon l'axe Ox et de $10nm$ selon l'axe Oy. Les deux spectres d'émission de lumière recueillis suivant l'axe Ox et l'axe Oy ont leur résonance strictement à la même position. Ceci est cohérent avec les résultats précédents qui montrent que le rayon de courbure influe peu sur la résonance. De même l'amplitude des deux spectres est identique à moins de 1% près (légèrement plus fort suivant l'axe Ox dû au rayon de courbure plus important).

Nous avons cité auparavant un article expérimental qui montre une légère variation de la résonance en fonction de la géométrie de la pointe ($0.1eV$) [19]. Détaillons plus attentivement leur expérience: l'échantillon est constitué de grains d'or de $10nm$ à $20nm$ de diamètre. Ils ont enregistré simultanément les images topographique

et photonique de la surface et ceci à deux énergies différentes $1.9eV$ ($650nm$), et $1.8eV$ ($700nm$). Ils constatent alors que la carte correspondant à $700nm$ n'a pas d'émission de lumière sur les bords droits des grains d'or, et celle à $650nm$ n'a pas d'émission de lumière sur les bords gauches des grains. L'intensité la plus importante est obtenue pour la longueur d'onde de $700nm$. Ils expliquent ce phénomène par une dissymétrie de la courbure de la pointe (Fig. [6.18]): lorsque le rayon augmente il se produit un décalage vers le rouge comme le décrit Johansson et *al.* .

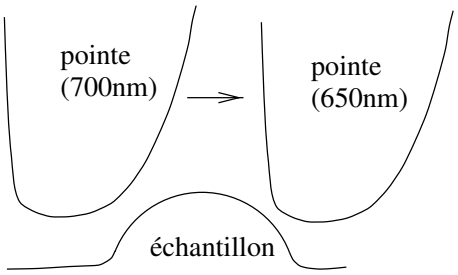


FIG. 6.18: *Configuration supposée par Umeno et al. pour expliquer les deux résonances obtenues expérimentalement.*

Nous ne pouvons pas reproduire une géométrie aussi compliquée avec la CDM. En revanche nous pouvons refaire le calcul, avec une pointe parabolique en prenant successivement deux rayons de courbure différents face à l'échantillon non rugueux (plan). Il convient de rappeler qu'aux deux paragraphes précédents nous avons fait varier la géométrie pointe échantillon en gardant toujours une distance pointe-échantillon constante et valant $0.5nm$. Nous avons montré aux chapitres 4 et 5 que la distance pointe-échantillon influait sur la résonance. Nous allons donc réintroduire l'asservissement à courant constant[14]. Les courbes ci-dessous représentent la puissance émise dans le cas d'une pointe tungstène et d'un échantillon non rugueux d'or, avec $I = 300nA$, $V = 3.0V$, et un angle d'observation de 45°.

14. Comme le courant tunnel a lieu à l'apex de la pointe pour la réalisation de l'asservissement, on utilise la sphère au lieu de la parabole et on garde la méthode utilisée au chapitre 4.

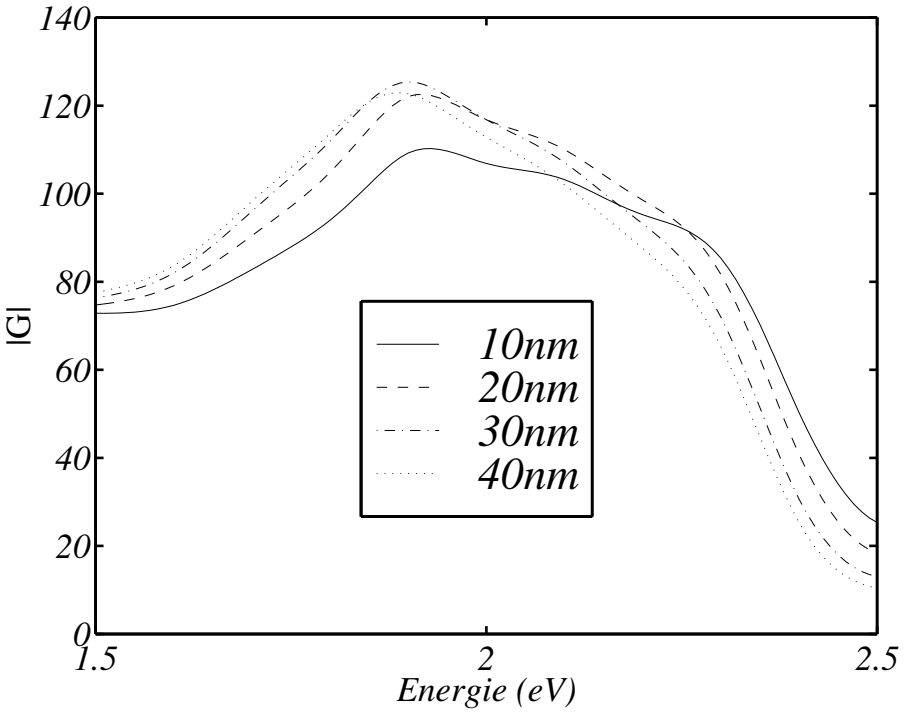


FIG. 6.19: *Facteur d'exaltation entre la pointe parabolique en tungstène et l'échantillon d'or pour différents rayons de courbure avec une tension de polarisation de* $3V$ *et un courant tunnel de* $300nA$.

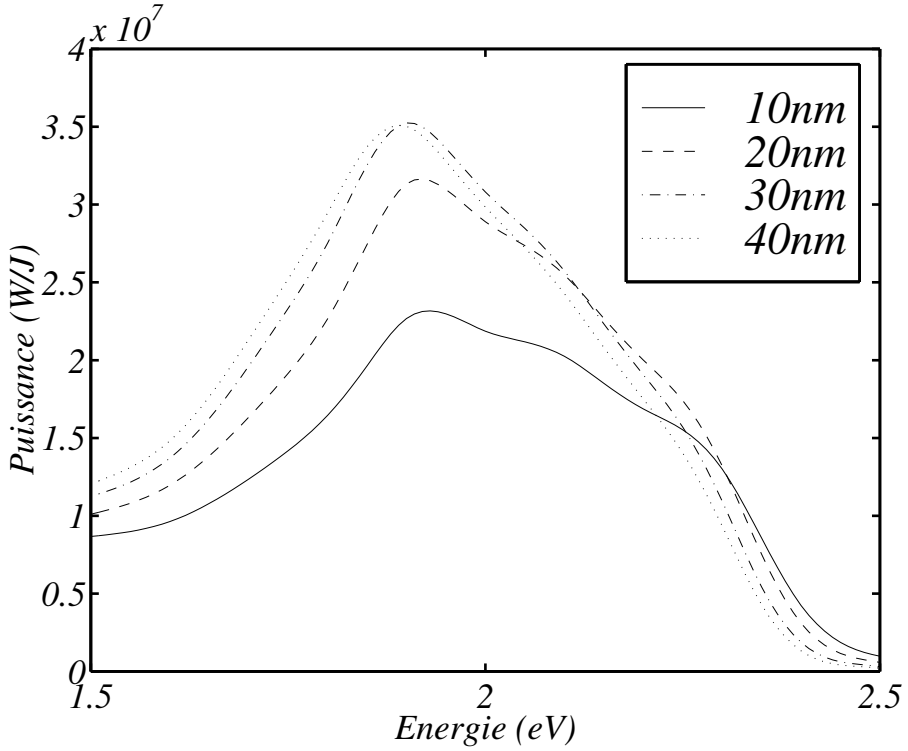


FIG. 6.20: *Puissance émise entre la pointe parabolique en tungstène et l'échantillon d'or pour différents rayons de courbure avec une tension de polarisation de* $3V$ *et un courant tunnel de* $300nA$.

Nous observons dans ce cas un décalage de $0.05eV$ vers le rouge lorsque le rayon augmente de $10nm$ à $40nm$ alors que Johansson et *al.* , pour les mêmes courbures obtenaient $0.3eV$. Nous pouvons donc conclure qu'avec une pointe plus réaliste, le décalage vers le rouge est faible mais existe toujours, et correspond mieux aux observations expérimentales. Au niveau de l'amplitude entre les rayons de $10nm$ et de $40nm$ nous avons une puissance émise plus importante pour le rayon le plus grand comme le montre l'expérience de Umeno et *al.* . avec une saturation logique, que n'obtenait pas Johansson, quand le rayon croissait.

Puisque nous avons réalisé l'asservissement en courant, nous avons aussi calculé la puissance émise en fonction de la tension de polarisation pour la pointe parabolique avec un rayon de courbure de $10nm$. Nous obtenons, comme au chapitre 4, un maximum d'émission pour $4V$, avec une résonance qui change peu.

6.5.4 La rugosité sous la pointe du point de vue de la CDM

Si nous gardons une pointe en tungstène et un échantillon non rugueux en or, cette rugosité sera logiquement constituée d'or. Nous avons vu au § 6.5.2.2 que la discrétisation d'une sphère d'or pose quelques problèmes dus au grand nombre de dipôles à considérer. Il faut donc prendre certaines précautions pour obtenir des résultats convergés et justes. La première précaution consiste à prendre une rugosité de taille modeste, de façon à pouvoir la discrétiser avec un paramètre de maille très petit. Nous choisissons une rugosité de $5nm$ de hauteur et de forme sphérique et travaillons avec un pas de discrétisation très petit sur le sommet de cette rugosité. Ici il convient de faire une remarque importante sur la CDM: il peut sembler étrange de discrétiser la matière en petits cubes de l'ordre de la maille cristalline, car dans ce cas la constante diélectrique n'est pas définie. Cependant il faut bien voir que lorsque le choix d'utiliser la CDM est fait, l'objet discrétisé est supposé homogène et rien n'interdit de prendre des éléments polarisables aussi petits que l'on veut. Plus l'élément sera petit, plus la forme de l'objet et plus le champ à l'intérieur de celui-ci seront rendus correctement: c'est l'élément reconstitué, c'est à dire l'objet qui est astreint à une taille minimale pour que la constante diélectrique garde son sens. Notre demi-sphère correspondant à un agrégat d'environ 15000 atomes, nous considérons la constante diélectrique encore utilisable.

La deuxième précaution consiste à vérifier avec les coordonnées bisphériques que la discrétisation est suffisante. Dans ce but nous avons tracé le facteur d'exaltation correspondant à sphère d'or de $2.5nm$ placée $0.5nm$ au-dessus du plan en or, avec un pas de discrétisation de l'apex de $0.14nm$. Le résultat est présenté figure [6.21].

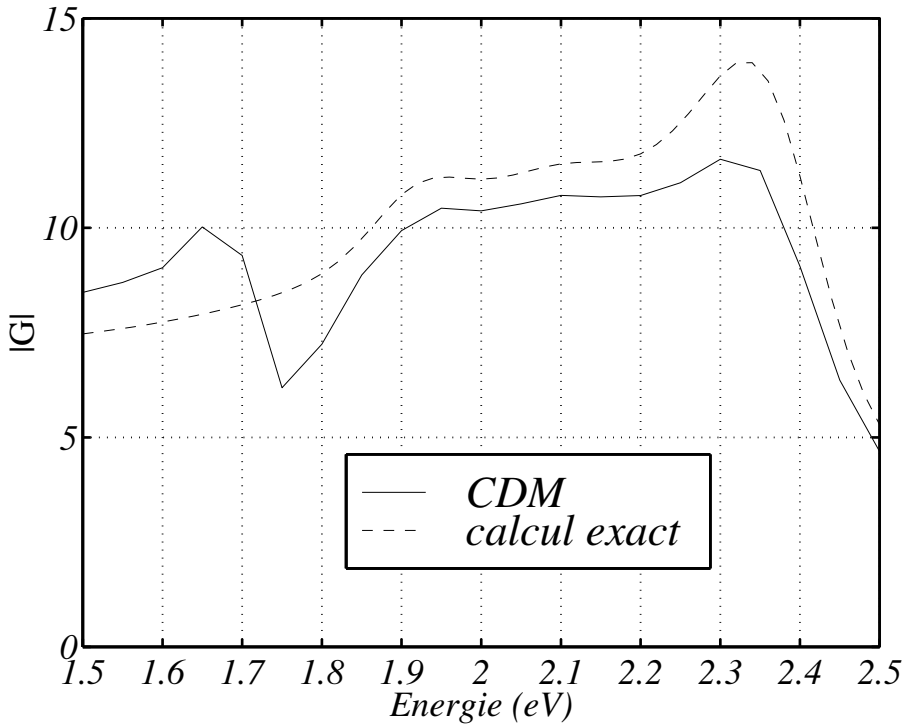
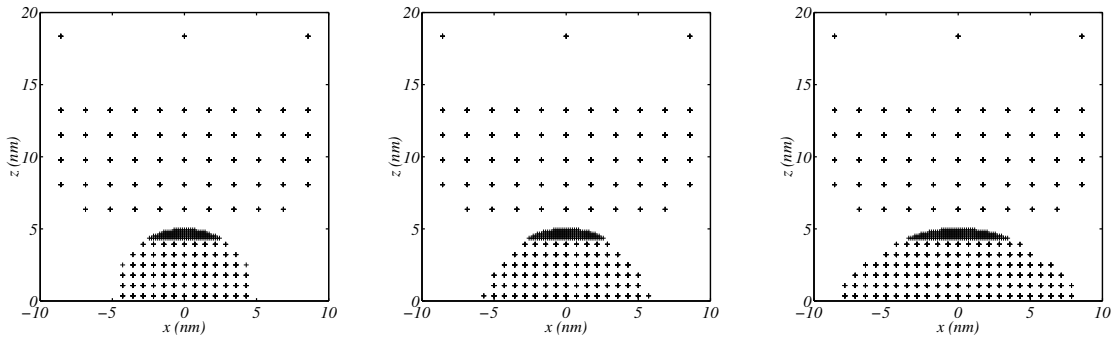


FIG. 6.21: *Facteur d'exaltation entre pointe et échantillon d'or pour un pas de discrétisation de* $0.14nm$ *à l'apex de la pointe*

Nous constatons que tant que la partie réelle de la constante diélectrique n'est pas très forte (en valeur absolue) le pas est suffisant, par contre dès que l'on se situe en dessous de $1.8eV$ (correspondant à la brusque chute de $\Re e(\epsilon)$, voir figure [C.2]) la CDM ne donne plus de résultats acceptables. Nonobstant ce résultat nous avons calculé le facteur d'exaltation pour une rugosité ayant la forme d'une calotte sphérique d'une hauteur de $5nm$. La pointe est une sphère de $30nm$ de rayon et l'angle d'observation est toujours de 45°. Les discrétisations retenues sont présentées sur la figure [6.22] où seuls les agrandissements du voisinage de la jonction pointe-échantillon sont reportés.



(a) rugosité de rayon de courbure de $5nm$ (4734 dipôles)

(b) rugosité de rayon de courbure de $6nm$ (5498 dipôles)

(c) rugosité de rayon de courbure de $10nm$ (8526 dipôles)

FIG. 6.22: *Les différents types de maillages utilisés pour calculer le facteur d'exaltation correspondant à la figure* [6.23].

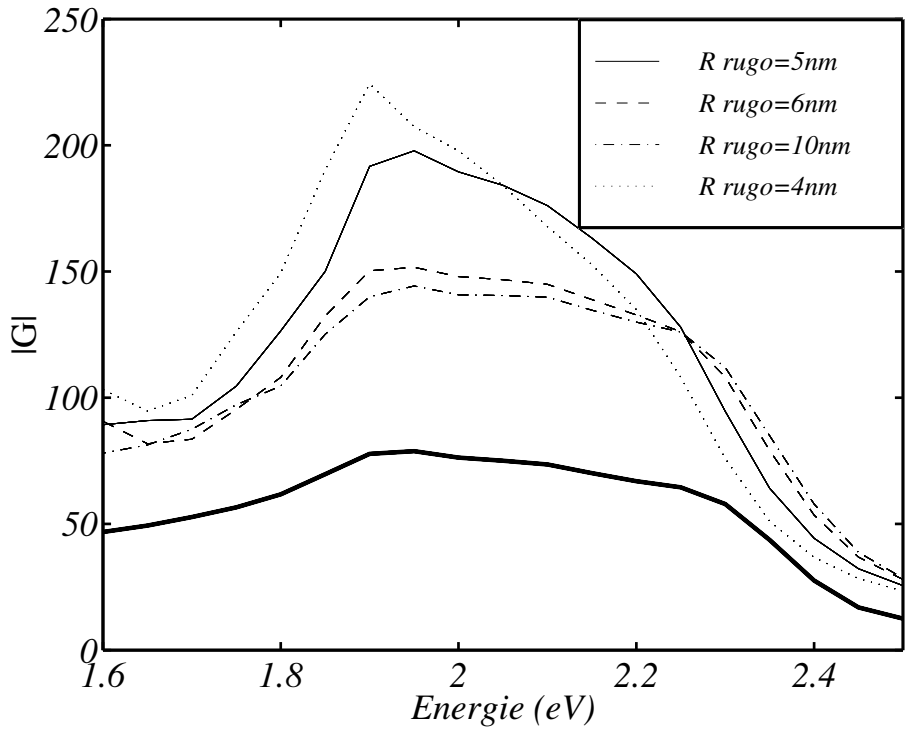


FIG. 6.23: *Facteur d'exaltation entre la pointe en tungstène et l'échantillon rugueux d'or: différents rayons de courbure de rugosité sont utilisés* $(4, 5, 6, 10nm)$ *et le résultat obtenu par la CDM en l'absence de rugosité est tracé en trait épais.*

Plusieurs remarques sont nécessaires avant d'interpréter les courbes. La première consiste en une confirmation du fait que le pas de discrétisation est suffisant tant que

l'énergie est supérieure à $1.8eV$. En dessous on met en évidence une faible remontée de $|G|$ à $1.6eV$. Elle correspond à la fausse résonance vue figure [6.21] et qu'on ne retrouve pas sur la courbe sphère-plan tracée en trait plus épais. Avec la rugosité de rayon de courbure $4nm$ nous avons pu essayer deux pas de discrétisation pour l'apex: $0.14nm$ et $0.11nm$ ($3986 \rightarrow 5770$ dipôles). Le changement d'amplitude à la résonance n'est que de 1% (mais il atteint 8% à $1.7eV$). Nous pouvons donc conclure que la résonance est calculée correctement avec un d suffisamment petit tant que l'énergie est supérieure à $1.8eV$.

Comme au § 6.5.3.2 nous trouvons que la position de la résonance est quasi-indépendante de la cavité: un déplacement de $0.05eV$ vers les basses énergie pour la rugosité de $5nm$ par rapport au plan. Alors qu'au chapitre 5 nous trouvions une forte dépendance de la position de la résonance en fonction du rayon de la rugosité, ici quasiment seule l'amplitude change. Ceci implique donc que contrairement à l'hypothèse faite au chapitre 5 le couplage rugosité-plan n'est pas négligeable et apporte une contribution importante quant à la position de la résonance. Pour avoir confirmation, nous avons refait le calcul avec la rugosité ayant un rayon de $5nm$, en négligeant le tenseur de susceptibilité de la surface[15]. Dans ce cas l'amplitude a diminué d'un facteur 7 et nous obtenons la résonance à $2.3eV$.

Pour l'amplitude très logiquement quand le rayon croît nous tendons vers la valeur du plan et nous avons une augmentation de la lumière émise quand le rayon de la rugosité diminue. Cette augmentation du rendement est due au mode de plasmon de la jonction qui se désexcite d'autant plus facilement que le rayon de la rugosité est plus petit.

Les résultats précédents (ci-dessus et § 6.5.3.2) montrent que la position de la résonance dépend peu de la géométrie de la pointe utilisée et de la rugosité de l'échantillon. Par contre l'amplitude, dépend très fortement de la rugosité. Cette augmentation de l'émission de lumière sur des particules posées sur un plan a été observée avec des échantillons d'or, d'argent ou de cuivre.

Pour faire une comparaison plus approfondie avec l'expérience, nous avons choisi le cas où l'expérience [20] pouvait être facilement discrétisée par la CDM: la pointe est en tungstène, l'échantillon est en cuivre, la rugosité est une calotte sphérique de $5nm$ de hauteur pour un rayon de courbure de $11nm$. Le rapport entre le nombre de photons émis sur la rugosité par rapport au plan est de huit pour un. Pour simuler

15. Il ne reste plus que le propagateur d'espace libre pour former la matrice $\overline{M}$.

l'expérience par la CDM nous prenons une distance pointe-échantillon de $0.5nm$, un angle d'observation de 45° et une rugosité de $5nm$ de haut, et une pointe de $30nm$ de rayon de forme sphérique.

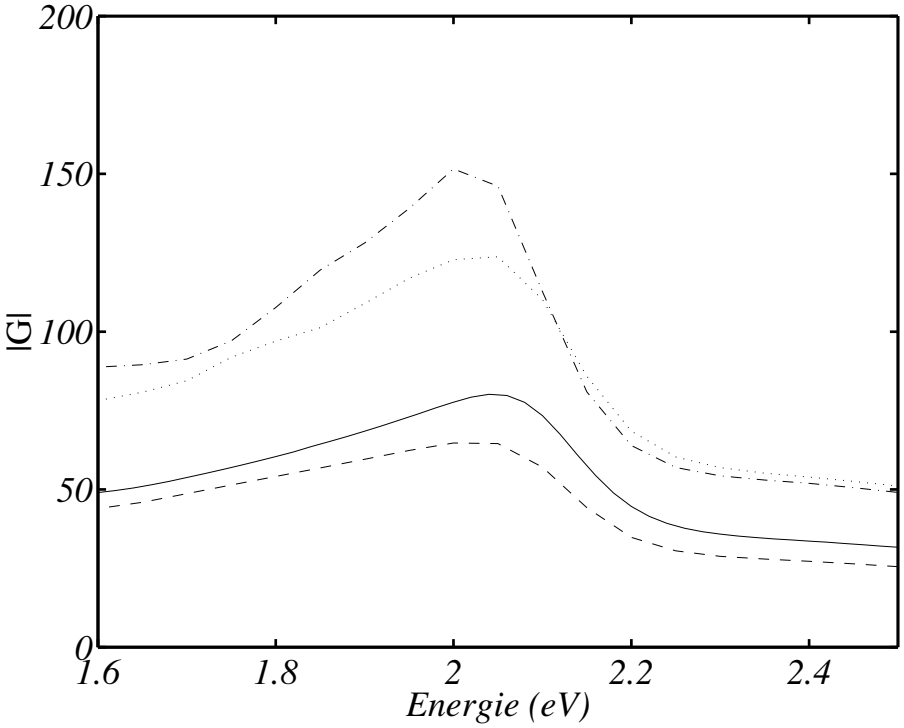


FIG. 6.24: *Facteur d'exaltation entre la pointe de tungstène et l'échantillon de cuivre. Les deux courbes trait plein et pointillé correspondent au cas ou l'échantillon est plan, le facteur d'exaltation est calculé respectivement en coordonnées bisphériques et par la CDM. Les deux autres courbes correspondent à une rugosité de hauteur* $5nm$ *pour deux rayons de courbures différents: trait-point* $5nm$ *et point-point* $10nm$.

Nous remarquons que la CDM est proche du résultat obtenu en coordonnées bisphériques: nous avons une bonne convergence de la CDM. En première approximation, pour avoir le rapport nombre de photons émis avec et sans rugosité, nous faisons le rapport des maxima et nous l'élevons au carré (car la puissance émise est proportionnelle à $|G|^2$). Il convient tout de même de faire attention pour évaluer ce rapport car la CDM ne retrouve pas exactement les résultats obtenus en coordonnées bisphériques, mais commet une légère erreur d'amplitude. Le rapport doit donc être effectué pour une pointe ayant la même discrétisation au dessus du plan et de la rugosité. Nous obtenons respectivement pour les rayons de courbure de $5nm$ et $10nm$ un rapport de 5.3 et 3.6. Pour une rugosité très voisine de celle de Berndt et *al.* [20] nous sommes trop faibles d'un facteur 2. Une des sources d'erreur possible

est que nous n'avons pas introduit l'asservissement qui aurait diminué la distance pointe-échantillon et augmenté $|G|$.

Nous montrons que la position de la résonance est peu sensible à la rugosité; il existe cependant un article relatant un déplacement de la résonance entre $0.2 - 0.3eV$ suivant la géométrie de l'échantillon [21]. Ces spectres ont été obtenus pour la configuration ci-dessous:

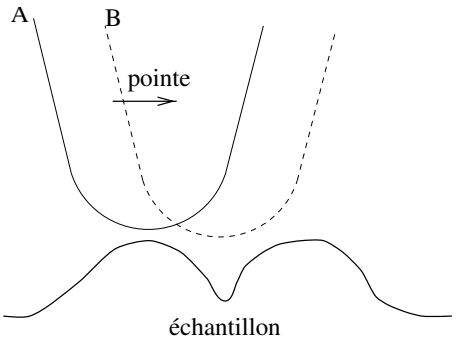


FIG. 6.25: *Configuration décrite par Ito et al.* [21] *pour expliquer les deux résonances obtenues expérimentalement.*

En position A la résonance se produit à 1.7eV et en position B à 2.0eV pour un échantillon en or et une pointe platine-Iridium. Ito et *al.* expliquent ces résonances de la façon suivante: la résonance la plus basse a lieu sur le sommet du grain et correspond à la résonance dipolaire d'une sphère soit $\omega_p/\sqrt{3}$, la résonance la plus haute se produit au creux voisin du grain et correspond à un mode élevé de plasmon proche de $\omega_p/\sqrt{2}$.

Nous, nous envisagerions plutôt un changement de résonance lié à une variation de la taille de la cavité. En effet quand la pointe est au dessus du grain nous avons une certaine distance pointe-échantillon qui change légèrement suivant la rugosité ou le rayon de courbure de la pointe et peut rendre compte du changement de la résonance. En revanche à la position B, il existe deux courants tunnel et dans ce cas la pointe doit se reculer fortement pour garder le courant tunnel total constant. Nous avons alors deux cavités donc deux points sources pour l'émission de lumière. Si nous faisons l'hypothèse (comme présenté sur la figure) d'une certaine symétrie des rugosités, les deux nouvelles sources vont émettre un spectre voisin à des amplitudes qui peuvent être différentes suivant la position du point d'observation. Quoi qu'il en soit la distance augmentant fortement, la position de la résonance va aussi

augmenter. Le calcul pour la géométrie ci-dessus est trop compliqué en CDM; mais avec une sphère de $30nm$ de rayon les coordonnées bisphériques donnent de bons résultats. Par exemple quand la distance pointe-échantillon passe de $0.5nm$ à $1.0nm$ pour une pointe en Pt-Ir et un échantillon d'or le déplacement de la résonance est de $0.35eV$.

6.6 Conclusion

Nous avons présenté une méthode permettant d'étendre le modèle de Johansson et *al.* à une géométrie presque arbitraire. En effet avec le modèle CDM nous sommes limités par deux paramètres: la taille mémoire, et surtout le temps de calcul qui devient vite prohibitif. Par exemple, pour une sphère de $30nm$ représentant la pointe, un échantillon ayant une rugosité de $5nm$, et le calcul fait en non-retardé, il faut compter 2 à 3 jours sur une machine SGI power challenge L à quatre processeurs R10000 en parallèles. Nous sommes donc obligés d'utiliser un nombre restreint de dipôles. Malgré cela, en considérant une pointe sphérique nous obtenons un accord relatif acceptable pour l'amplitude de $|G|$ avec les résultats des coordonnées bisphériques et un excellent accord pour l'allure générale et la position de la résonance. De façon générale nous avons montré que le rayon de courbure et la rugosité de l'échantillon influent peu sur la position en énergie de la résonance. Ce résultat s'oppose aux conclusions de Johansson et montre que la résonance n'est pas fonction de la seule cavité pointe-échantillon mais que l'extension de la pointe est aussi à prendre en considération. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux puisque d'une expérience à l'autre la position de la résonance varie très peu sauf dans des configurations très particulières.

Références bibliographiques

[1] E. M. Purcell, and C. R. Pennypacker, Astrophys. J. **186**, 705 (1973).

[2] J. D. Jackson *classical electrodynamics* 2nd ed. (Wiley, New-York, 1975).

[3] J. M. Wylie, et J. E. Sipe, Phys. Rev. A **30** (1984) 1185.

[4] G. S. Agarwal, Phys. Rev. A **11** (1975) 230.

[5] L. Mandel, et E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics* (Cambridge University Press, Cambridge) (1995) 109-125.

[6] A. Rahmani, P. C. Chaumet, F. de Fornel, et C. Girard, Phys. Rev A **56**, (1997) 3245.

[7] A. Rahmani, *Electrodynamique en espace confiné. Fluorescence en Optique de Champ Proche* Thèse, Dijon (1998).

[8] F. Claro, Phys. Rev. B **30**, (1984) 4989.

[9] R. Rojas, and F. Claro, Phys. Rev. B **34**, (1986) 3730.

[10] R. Fuchs, and F. Claro Phys. Rev. B **35**, (1987) 3722.

[11] A. D. Buckingham, Adv. Chem. Phys. **86**, (1987) 6581.

[12] C. Girard, and A. Dereux, Phys. Rev. B **49**, (1994) 11344.

[13] M. Xiao, Opt. Commun. **132**, (1996) 403.

[14] M. Xiao, Appl. Phys. Lett. **69**, (1996) 31125.

[15] M. Xiao, A. Zayats, and J. Siqueiros, Phys. Rev. B **55**, (1997) 1824.

[16] L. Novotny, B. Hecht, and D. W. Pohl, J. Appl. Phys. **81**, (1997) 1798.

[17] P. Chaumet, A. Rahmani, F. de Fornel, J-P. Dufour, soumis à Phys. Rev. B.

[18] C. Girard, S. Maghezzi, and F. Hache, J. Chem. Phys. **91**, (1989) 5509.

[19] T. Umeno, R. Nishitani, A. Kasuya, et Nishina, Phys. Rev. B **54** (1996) 13499.

[20] R. Berndt, J. K. Gimzewski, et P. Johansson Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 3493.

[21] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, et S. Ushioda, Surf. Sci. **324** (1995) 282.

Chapitre 7

Emission de lumière en STM à l'échelle atomique

Il faut se méfier des ingénieurs, ça commence par la macine à coudre, ça finit par la bombe atomique.
Anonyme

Il faut se méfier des ingénieurs, ça commence par la machine à coudre, ça finit par la bombe atomique.

7.1 Introduction

L'émission de lumière à l'échelle atomique a été très peu observée, car elle est délicate à réaliser expérimentalement. La première manipulation a consisté à étudier des molécules de C_{60} déposées sur de l'or. Un pic d'émission de lumière est alors observé quand la pointe est située au-dessus de la molécule [1–3]. La topographie de l'échantillon est donc résolue à la fois avec le STM en mode topographique à courant constant et en émission de lumière. Cette expérience a été effectuée sur des molécules, et nous nous intéressons plus particulièrement à l'émission sur des échantillons d'or, argent ou cuivre. Dans ce cas une seule expérience a été réalisée à l'échelle atomique sur un échantillon de matériau noble [4]. C'est cette expérience que nous avons modélisée.

7.2 Emission de lumière au-dessus de rangées atomiques

7.2.1 Principe du calcul

Pour l'instant un seul modèle théorique a été développé pour calculer l'émission de lumière à l'échelle atomique [5, 6]. Celui-ci permet d'obtenir l'intensité émise

comme produit de deux facteurs: le premier est purement macroscopique et il est considéré comme constant au cours du balayage. Il ne dépend donc que de la longueur d'onde émise à travers les constantes diélectriques utilisées, et des caractéristiques géométriques macroscopiques de la pointe et de l'échantillon. Le second facteur est lui, lié aux propriétés microscopiques de la barrière tunnel et dépend des fonctions des bases atomiques de la pointe et de l'échantillon. Celles-ci sont calculées séparément par une méthode LDA avec un slab pour représenter l'échantillon et un cluster pour représenter la pointe, et le courant tunnel est calculé à partir de la matrice de transfert de Bardeen.

Nous proposons d'utiliser le modèle de Johansson et *al.* qui permet en première approximation d'affirmer que la puissance émise est proportionnelle à $|G|^2$ et nous allons évaluer le facteur d'exaltation entre la pointe et l'échantillon. Le principe du calcul, comme celui de Schimizu et *al.* [5, 6], se scinde en deux parties, l'une en rapport avec les paramètres macroscopiques et l'autre avec les paramètres microscopiques.

Pour la partie macroscopique nous modélisons la pointe par une sphère, et l'échantillon par un plan et nous utilisons la constante diélectrique. La partie microscopique, à l'instar de Joachim [7], est réalisée en simulant l'apex de la pointe en "collant" un cluster sous la sphère, et la surface de l'échantillon en ajoutant des agrégats de couches atomiques sur le plan. Comme précédemment le calcul de $|G|$ est effectué en éclairant le système par une onde plane. Le système étant de petite taille face à la longueur d'onde émise, nous travaillons en statique. La première étape consiste à calculer le champ électrique entre la sphère et le plan en l'absence des atomes (toujours à partir des coordonnées bisphériques). Pour la seconde étape il suffira d'ajouter les atomes. Connaissant le champ appliqué et la polarisabilité atomique il est aisé de calculer le champ existant en tout point de l'espace à l'aide des propagateurs. Comme Joachim [7], parce que les clusters sont de petite taille par rapport à la sphère, et que nous étudions le champ entre pointe-échantillon, le tenseur de susceptibilité du champ peut être approximé par celui de la jonction établi au chapitre 6.

La polarisabilité d'un atome seul, s'écrit [8]:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_k \frac{f_k}{-\omega^2 + i\gamma_k\omega + \omega_{0_k}^2} \tag{7.1}$$

avec ω_{0_k}, γ_k, et f_k les trois paramètres caractérisant chaque mode d'oscillation propre de l'atome, ω_{0_k} est la fréquence d'un de ces modes propres, γ_k la constante de dissipation, et f_k l'intensité du mode. Cette équation peut être reliée en première approximation à la relation de Clausius-Mossotti [8]. En effet nous ne ferons pas d'analyse spectrale et la valeur absolue de $|G|$ n'est pas utile.

7.2.2 Paramètres utilisés, résultat théorique et comparaison avec l'expérience

L'expérience de Berndt [4] a été réalisée sur une surface d'or (110) reconstruite (1×2) sondée avec une pointe de tungstène. Le courant de consigne était de $4.4nA$, la tension de polarisation de $3.0V$ et la longueur d'onde observée de $600nm$.

Nous avons repris les mêmes paramètres STM que l'expérience pour réaliser l'asservissement. De même la longueur d'onde que nous choisissons est aussi de $600nm$. Par contre pour la géométrie, les paramètres ont été choisis à partir des résultats des chapitres précédents et de la thèse de Lamare [9].

7.2.2.1 Géométrie du système pointe-échantillon

Partie microscopique

L'asservissement du courant tunnel à travers la jonction a été réalisé par la méthode de Lamare présentée au § 2.3.2.4: l'apex de la pointe est modélisé par un agrégat de tungstène de 14 atomes en symétrie C_{4v} (1-4-9). Le choix de 14 atomes (au lieu de 5 voire 1) permet de mieux retrouver les propriétés électroniques de volume, et d'obtenir une meilleure localisation des électrons $5d$ au voisinage du niveau de Fermi; localisation importante car les électrons $5d$ participent majoritairement au courant tunnel. Le choix de la symétrie élevée de l'agrégat est par contre essentiellement dû à des considérations numériques: rapidité de calcul et taille mémoire plus faible.

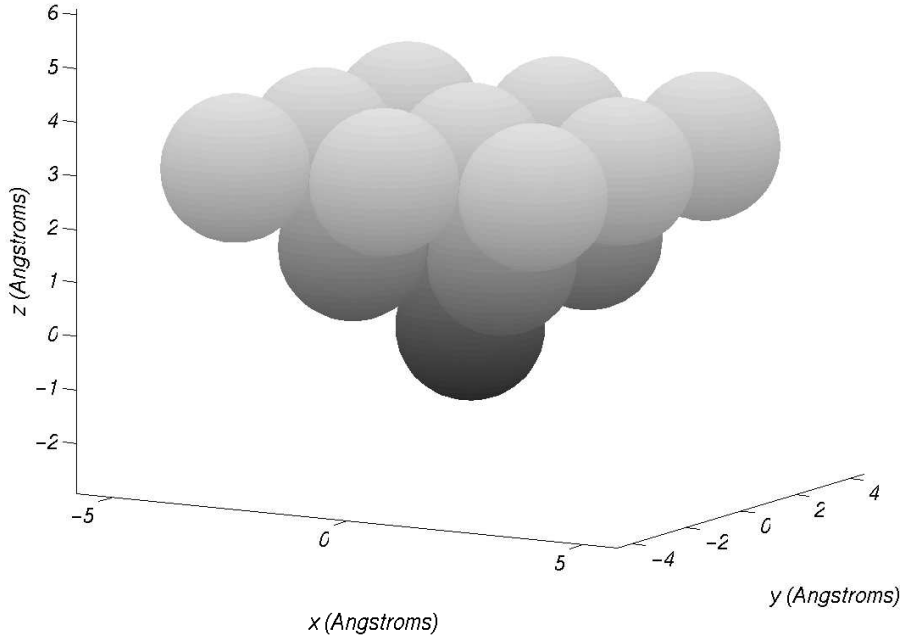


FIG. 7.1: *Cluster de tungstène utilisé pour le calcul du courant tunnel et le facteur d'exaltation.*

La surface d'or est représentée sur la figure suivante:

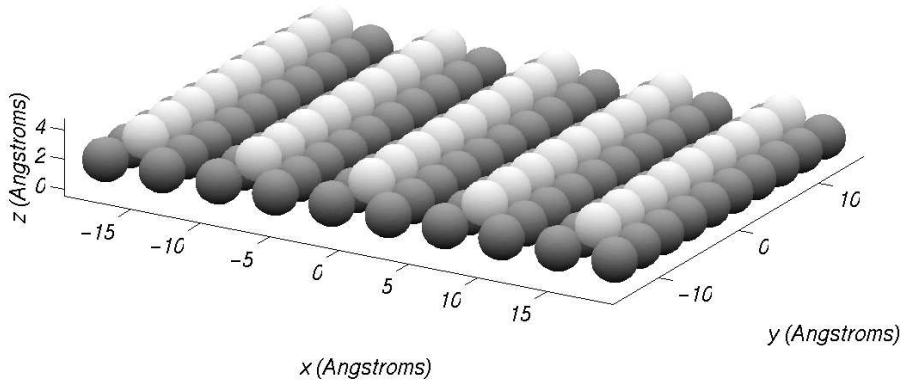


FIG. 7.2: *Cluster représentant la surface pour le calcul du facteur d'exaltation.*

La couche de base du cluster représente la surface d'or (110), et la deuxième couche correspond à la reconstruction (2×1) de la surface. Nous présentons sur la figure [7.2] le cluster utilisé pour calculer le facteur d'exaltation. Pour accéder au courant tunnel, la méthode de Hückel étendue ne permettant pas de poser le cluster sur un substrat, nous ajoutons une couche supplémentaire pour mieux rendre

compte d'un effet de volume [9]. Pour calculer le courant tunnel l'équation (2.22) est utilisée. Le domaine d'intégration Ω_T choisi s'étend de la surface de l'échantillon jusqu'à l'atome de pointe de l'agrégat représentant la pointe. Prendre en compte tous les atomes de la pointe ralentit considérablement le calcul et n'introduit pas de modification sensible pour la valeur du courant tunnel [9].

Partie macroscopique

La sphère supportant l'agrégat W_{14} a un rayon de $30nm$, ce qui correspond au mieux aux caractéristiques expérimentales de l'émission de lumière (cf. chapitre 6).

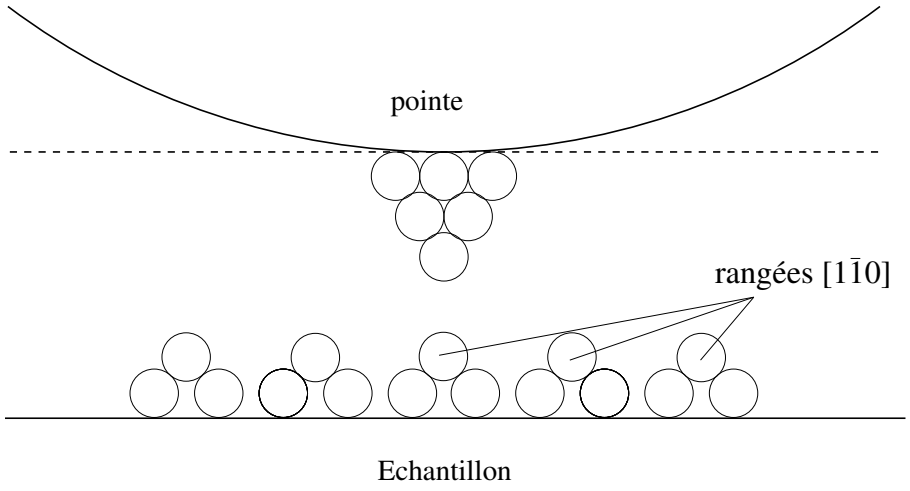


FIG. 7.3: *Géométrie pour calculer le facteur d'exaltation en considérant la structure atomique de la pointe et de l'échantillon.*

La figure 7.3 représente la géométrie finale du système pointe-échantillon (attention l'échelle n'est pas respectée: la sphère est nettement plus grande). Le trait en pointillé représente la deuxième interface pour le calcul du tenseur de susceptibilité.

7.2.2.2 Calcul du facteur d'exaltation

Le balayage au-dessus de l'échantillon est effectué perpendiculairement aux rangées [1$\bar{1}$0]. Cela permet d'observer la différence d'intensité de lumière émise suivant que la pointe est au-dessus d'une vallée ou d'un sommet.

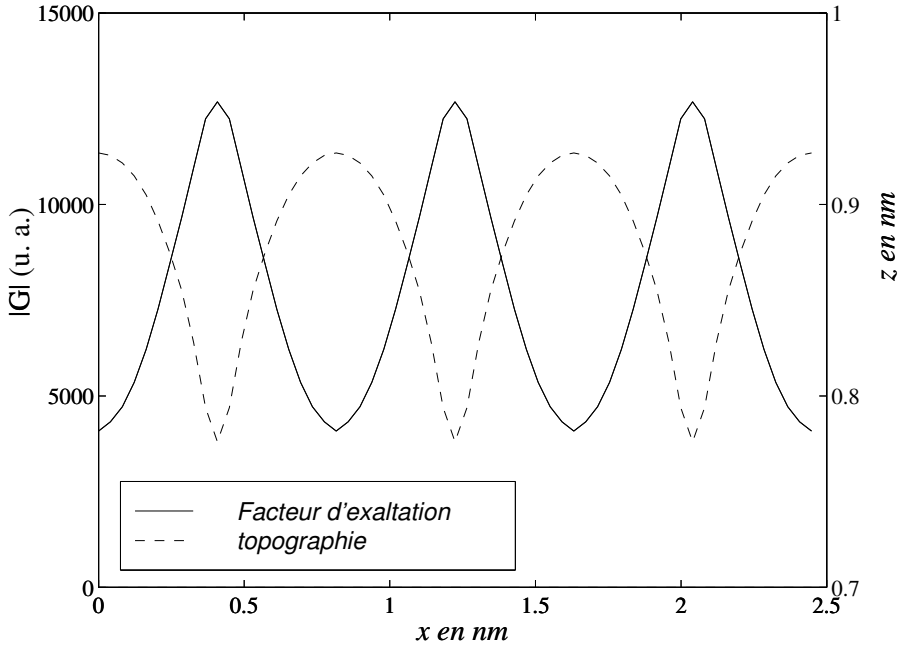


FIG. 7.4: *Facteur d'exaltation et topographie en fonction de la position de la pointe.*

La figure [7.4] correspond à une demi-période calculée, reproduite plusieurs fois de suite. Nous devons vérifier que le cluster d'or est suffisamment étendu. Pour ce faire, il suffit de regarder si deux sites géométriquement équivalents donnent les mêmes résultats numériques. Le courant tunnel a donc été calculé au-dessus de la rangée $[1\bar{1}0]$ du milieu du cluster et pour la rangée $[1\bar{1}0]$ la plus proche, à $0.816nm$. Les distances pointe-échantillon obtenues au-dessus de ces deux sites sont identiques. La même vérification doit être appliquée au facteur d'exaltation: un écart de 2.4% est observé entre les deux rangées. Il est normal qu'un cluster de cette taille (plusieurs nanomètres carrés) conduise à des résultats cohérents pour le courant tunnel, sur des sites identiques voisins, puisque l'aire de l'échantillon contribuant au courant tunnel, par la méthode de Lamare, est limitée à quelques angströms carrés. Par contre le mode de plasmon ayant une extension latérale de l'ordre du nanomètre il est normal que deux sites identiques ne soient pas totalement équivalents au vu de la taille du cluster. Nous avons gardé une taille aussi réduite, pour limiter le temps de calcul et surtout conserver l'approximation du tenseur de susceptibilité de la jonction.

7.2.2.3 Comparaison théorie-expérience

A cause de l'approximation réalisée sur la polarisabilité atomique nous ne pouvons que comparer qualitativement les résultats expérimentaux et nos courbes théoriques.

Nous observons le même résultat par nos calculs et par l'expérience: le maximum de lumière se produit lorsque la pointe est située entre deux rangées (dans une vallée), et le minimum lorsqu'elle est au-dessus du sommet d'une rangée[1]. Ce phénomène se comprend très bien théoriquement [4]. Le mode de plasmon s'étend sur quelques nanomètres. Le facteur d'exaltation, qui traduit l'intensité du mode plasmon, ne fait donc pas intervenir seulement les atomes immédiatement sous la pointe, mais aussi ceux des rangées voisines. L'intensité du mode de plasmon localisé entre la pointe et l'échantillon va dépendre de la distance pointe-échantillon moyennée sur la surface correspondant à l'extension latérale du plasmon. Nous savons que l'amplitude du facteur d'exaltation est sensible à la distance pointe échantillon (voir Fig. [4.5] et [4.15]). Quand la pointe balaie la surface perpendiculairement aux rangées $[1\bar{1}0]$, la cote de de la pointe varie de 1.5Å(A noter que le calcul de L. Lamare obtient une amplitude un peu trop forte par rapport à l'expérience qui elle observe une corrugation de seulement 0.8Å [4]). Dans une vallée la pointe est proche du substrat, le mode de plasmon est fort. Par contre au sommet d'une rangée la pointe s'est reculée de $1.5nm$ du substrat, le mode de plasmon est plus faible et le rendement en photon diminue. Ce processus, est d'après Berndt et *al.* [4] le seul qui puisse conduire à cette inversion de contraste. Dans leur article ils présentent un calcul sommaire basé sur les travaux de Johansson et *al.* qui donne un résultat comparable à la figure [7.4]. Notre calcul est certes plus complexe mais il permet de faire varier plusieurs paramètres (angle, polarisation, et point d'observation).

Schimizu et *al.* [5,6] étudiant l'émission de lumière à l'échelle atomique, observent exactement le phénomène inverse: l'émission de lumière est maximale au dessus des atomes les plus hauts. Berndt et *al.* [4] s'étonnaient de cette contradiction entre leur expérience et ce résultat mais il est vrai que l'échantillon était en argent et n'avait pas la même arrangement atomique à la surface(Ag(111)). Néanmoins, nous pensons que l'approximation faite par Schimizu et *al.* de prendre le facteur macroscopique constant au cours du balayage est trop grossière. Par exemple, avec cette même hypothèse nous avons trouvé le maximum d'émission de lumière sur le sommet des rangées ce qui est contraire à l'expérience et aux résultats précédents.

1. A noter que Madrazo et *al.* [10] retrouvent et expliquent ce phénomène par une approche à deux dimensions, purement macroscopique, qui n'explique que schématiquement cette inversion entre topographie et émission de lumière et cette méthode ne peut absolument pas s'appliquer à d'autres type de surface.

7.3 Conclusion

La méthode que nous avons présentée dans ce chapitre, nous permet d'étudier l'émission de lumière sur des matériaux nobles à l'échelle atomique. Elle nous a permis de retrouver l'inversion de contraste entre l'image topographique et l'image photonique observé expérimentalement par Berndt et *al.* [4]. Cependant la comparaison avec l'expérience doit rester quantitative du fait des approximations effectuées. Une meilleure connaissance des polarisabilités atomiques permettrait d'accéder à des comparaisons plus quantitatives et à une étude de l'émission en fonction de la longueur d'onde.

Références bibliographiques

[1] R. Berndt, R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlitter, W. D. Schneider, M. Tschudy, Science, **262** (1993) 1425.

[2] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlitter, M. Tschudy, Surf. Sci. **307-309** (1994) 1033.

[3] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlitter, M. Tschudy, Appl. Phys. A **57** (1993) 513.

[4] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlitter, M. Tschudy, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 102.

[5] T. Schimizu, K. Kobayashi, et M. Tsukada, Appl. Surf. Sci. **60/61** (1992) 454.

[6] M. Tsukada, T. Schimizu, et K. Kobayashi, Ultramicroscopy **42-44** (1992) 360.

[7] C. Girard, C. Joachim, C. Chavy, et P. Sautet, Surf. Sci. **282** (1993) 400.

[8] R. Feynman, *Le Cours de Physique de* Feynman, Electromagnétisme 2, Eds. InterEdition (1992).

[9] L. Lamare, *Calculs de Structure Electronique et de Courant Tunnel Relatifs à une Jonction STM Métallique*, Thèse Dijon (1997).

[10] A. Madrazo, M. Nieto-Vesperinas, et N. García, Phys. Rev. B **53** (1996) 3654.

Conclusion Générale

- Oui ce sera la fin du spectacle, le cri de
la spontanéité. Tu diras ce qui te passera par la tête
- Mais il y a des fois où il n'y passe rien!
Uderzo et Goscinny, "Astérix et le chaudron"

Le but ultime de l'émission de lumière en STM est d'obtenir une analyse chimique locale d'une molécule placée sur un substrat ou de matériau adsorbés. Pour ce faire une connaissance parfaite du substrat est nécessaire. Sur les métaux nobles (Ag, Au, Cu) le processus d'émission de lumière est dû au mode de plasmon induit dans la jonction grâce à la présence de la pointe et excité par les électrons tunnels inélastiques. A partir de ce schéma plusieurs théories ont été élaborées pour expliquer le processus d'émission de lumière, mais aucune ne permettait d'envisager une géométrie réaliste pour la jonction tunnel. A partir du modèle de Johansson et *al.* et grâce à l'utilisation de la CDM nous avons étendu le calcul de l'émission de lumière pour différents types de pointes en présence d'une surface rugueuse ou plane. Nous montrons que pour calculer l'émission de lumière la modélisation de la pointe requiert une hauteur minimum: pour le tungstène nous avons trouvé cette hauteur entre $50 - 60nm$. En dessous de cette valeur la position des résonances obtenues ne correspond pas à l'expérience d'émission de lumière en STM. A partir de cette hauteur de pointe minimum, nous avons fait varier le rayon de courbure de l'apex et la forme de la pointe en gardant la distance pointe-échantillon constante. La position de la résonance change très peu, conformément à l'expérience. De même, nous avons montré que si la présence d'une rugosité avec différents rayons de courbure ne change pas non plus la position de la résonance, l'intensité émise augmente au dessus de la protrusion, phénomène proche de celui observé expérimentalement. Mais le modèle ne retrouve pas exactement la forme des spectres et les comparaisons d'intensité de la lumière émise entre théorie et expérience sont encore délicates. De même le

maximum du rendement de photons par électrons n'est pas obtenu pour la tension de polarisation réellement observée.

A noter que, très récemment paru, un article théorique avec une approche similaire à notre chapitre 5 (modèle des deux sphères) établit la caractéristique principale du spectre émis pour une vingtaine de matériaux différents [1], et conclut aussi à une faible variation de la position de la résonance en fonction des rayons de courbure de la pointe et de la rugosité.

Les résultats que nous avons présentés ne sont valables que dans un cadre bien déterminé. Premièrement, nous avons pris comme milieu isolant le vide. De ce fait la comparaison avec les expériences réalisées dans l'air sont à prendre avec beaucoup de précautions. Certains auteurs ont observé que dans l'air la tension de polarisation change la position de la résonance [2] (leur fréquence de résonance avec l'or comme échantillon se situe plutôt dans l'infrarouge), phénomène opposé aux observations de Gimzewski (voir par exemple référence [3] du chapitre 4). Il faut souligner qu'en présence d'air de nombreuses molécules peuvent être ionisées par le champ électrique entre la pointe et l'échantillon, et modifier la forme du spectre [3]. Deuxièmement l'étude que nous avons faite n'a porté que sur des échantillons de métaux nobles. Mais comme nous l'avons précisé au chapitre 2 l'émission de lumière se produit aussi sur d'autre métaux et semiconducteurs. L'émission de lumière a par exemple été observée sur du silicium (ou en utilisant le silicium comme substrat pour des agrégats d'argent) [4–7] avec des émissions en polarisations p et s différentes [8] en fonction des dopants (n ou p). L'émission de lumière en STM est donc encore loin d'être entièrement comprise.

Les améliorations de la méthode que nous présentons pour se rapprocher plus de l'expérience, et faire des comparaisons plus pertinentes sont nombreuses. L'une d'entre elles, la plus facile, serait de réaliser l'asservissement et le calcul des fonctions d'ondes permettant d'obtenir M_{pe} en incluant le potentiel image. Nous aurions ainsi un potentiel plus réaliste sans trop de calculs supplémentaires (il est possible de calculer la forme du potentiel sur l'axe Oz avec le potentiel image dans le cas d'une pointe hyperbolique). Pour être encore plus réaliste il est possible, mais complexe, de résoudre l'équation de Schrödinger à trois dimensions sans séparation des variables [9].

De même il serait intéressant d'introduire une constante diélectrique non locale. Il serait ainsi possible d'étudier l'émission de lumière sur des particules sphériques d'un rayon inférieur à $5nm$. Celles-ci étant très petites par rapport à la pointe, nous pourrions alors les considérer dans une jonction (hypothèse déjà utilisée chapitre 7) et réaliser en plus un développement multipolaire pour prendre en compte la variation du champ entre le substrat et la pointe.

Enfin l'émission de lumière en STM, permet aussi d'étudier le dichroïsme circulaire [10, 11]. Des informations sur la surface peuvent être recueillies en mesurant la polarisation de la lumière. Ainsi il est possible de combiner la résolution atomique du STM avec la précision des mesures optiques dans l'analyse de la surface. Le modèle de Johansson a servi de base pour étudier ce type d'émission de lumière en faisant intervenir une surface avec une constante diélectrique anisotrope. La CDM permettrait d'étendre ce modèle à une configuration plus réelle pour la surface (il est en effet possible dans le calcul d'introduire un tenseur de polarisabilité) et obtenir une meilleure corrélation entre théorie expérience.

A l'échelle atomique, le calcul serait nettement amélioré si nous connaissions la polarisabilité atomique sur tout le spectre visible, permettant ainsi une comparaison quantitative avec l'expérience et une étude spectrale de la lumière émise. Il existe peu de méthodes réalisant ce genre de calcul sans approximation, l'une d'entre elle pourrait être la TDLDA.

La méthode des dipôles couplés, présentée dans ce manuscrit, est une des techniques utilisées en optique de champ proche. Elle permet, comme nous l'avons souligné, l'étude de la fluorescence dans des environnements complexes et la diffraction du champ évanescent par des objets posés sur une surface. La CDM a un domaine d'utilisation complémentaire des méthodes à transformée de Fourrier: en effet celles-ci requièrent une périodicité du défaut mais peuvent étudier une surface avec une forte rugosité. La CDM est adaptée à l'étude d'objets plus ou moins complexes mais toujours disposés dans un système de référence (surface ou jonction) sans périodicité. Notre étude sur le STM nous a apporté une bonne connaissance du couplage de la CDM avec les métaux, en particulier elle a mis en évidence les relations entre discrétisation et constantes diélectriques.

Références bibliographiques

[1] A. Downes, M. E. Taylor, et M. E. Welland, Phys. Rev. B **57** (1998) 6706.

[2] R. Péchou, R. Coratger, C. Girardin, F. Ajustron, et J. Beauvillain, J. Phys. III France **6** (1996) 1441.

[3] Pour plus de précision sur l'émission de lumière en STM opérant dans l'air on peut se repporter à la thèse de R. pechou *Emission de Photons dans un Microscope à Effet Tunnel* (1997) Toulouse.

[4] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, et S. Ushioda, Surf. Sci. **363** (1996) 423.

[5] Ph. Dumas, M. Gu, C. Syrykh, A. Hallimoui, F. Salvan, J. K. GImzewki, et R. R. Schlitter, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2064.

[6] Ph. Dumas, C. Syrykh, J. K. GImzewki, et I. V. Makarenko, Europhys. Lett. **23** (1993) 197.

[7] Ph. Dumas, C. Syrykh, I. V. Makarenko, et F. Salvan, Europhys. Lett. **40** (1997) 447.

[8] S. Ushioda, Solid Sta. Comm. **84** (1992) 173.

[9] V. S. Melezhki,Few-Body Syst. Suppl. **6** (1992) 550.

[10] A. L. Vázquez de Parga, et S. F. Alvarado, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 3726.

[11] N. Majlis, A. Levy Yeyati, F. Flores, et R. Monreal, Phys. Rev. B **52** (1995) 12505.

Annexe A

Le microscope à champ proche optique

Le PSTM permet d'observer des objets de taille inférieure à celle définie par le critère de Raighley ($\lambda/2$). Le principe en est le suivant: une surface transparente est éclairée sous un angle supérieur à l'angle limite de réflexion totale. Au-dessus de cette surface il existe alors une onde évanescente. Si un petit objet est placé sur cette surface, il va diffracter l'onde incidente et on peut distinguer une partie évanescente et une partie radiative. La partie évanescente contient l'information inférieur $\lambda/2$ sur la structure de l'objet. Une fibre optique amincie à son extrémité est déplacée au-dessus de la surface et elle frustre la partie évanescente de l'onde qui est transformée en onde propagative dans la fibre. En imposant que l'intensité lumineuse recueillie par la fibre soit constante, une image de la surface est obtenue. Mais comme pour pour le STM, ce n'est pas exactement la topographie de la surface que nous observons. L'image obtenue est une iso-intensité qui dépend de la forme de l'objet, de sa taille et de son indice optique (Fig. [A.1]). Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de F. de Fornel [1], ou aux références [2, 3].

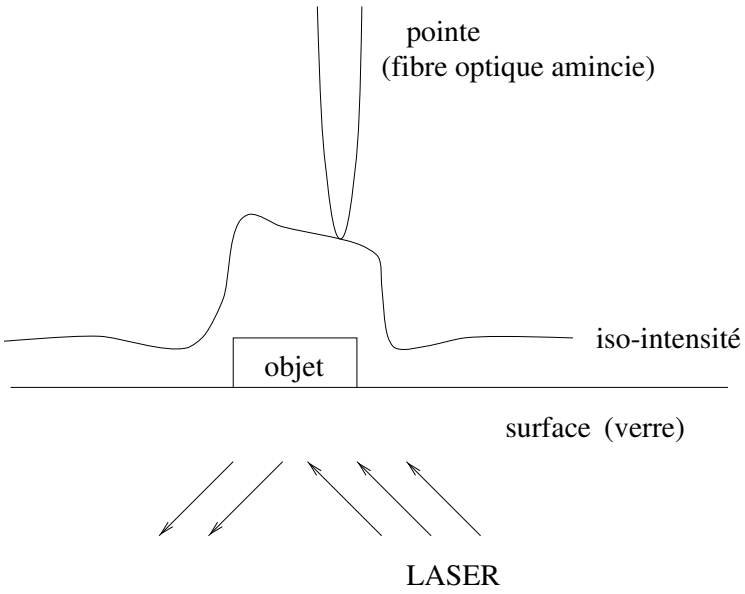


FIG. A.1: *Schéma de principe d'un microscope à champ proche optique*

Annexe B

Les coordonnées bisphériques

Les coordonnées bisphériques sont définies à partir de trois variables (β, α, φ) qui géométriquement sont définies sur la figure [B.1]:

$$\beta = -\ln \frac{PL_2}{PL_1} \qquad \text{avec} \qquad -\infty < \beta < \infty \tag{B.1}$$

$$\alpha = (\widehat{L_1 P L_2}) \qquad \text{avec} \qquad 0 \leqslant \alpha \leqslant \pi \tag{B.2}$$

Nous avons aussi représenté quelques iso-surfaces typiques de ce système. Les iso-β sont des cercles soit au-dessous, soit au-dessus du plan $z = 0$, suivant le signe de β. L'angle φ mesure la rotation autour de l'axe z: $0 \leqslant \varphi < 2\pi$. Les iso-$\alpha$ sont des arcs de cercles passant par L_1 et L_2. Le passage des coordonnées cartésiennes aux bisphériques s'écrit:

$$x = a \sin\alpha \cos\varphi / (\cosh\beta - \cos\alpha) \tag{B.3a}$$

$$y = a \sin\alpha \sin\varphi / (\cosh\beta - \cos\alpha) \tag{B.3b}$$

$$z = a \sinh\beta / (\cosh\beta - \cos\alpha) \tag{B.3c}$$

avec $a = OL_1 = OL_2$ qui est un paramètre ajustable par rapport à la géométrie souhaitée. Par exemple, si nous désirons deux sphères de rayons différents R_1 et R_2 séparées par une distance d_t, le paramètre a se calcule de la façon suivante:

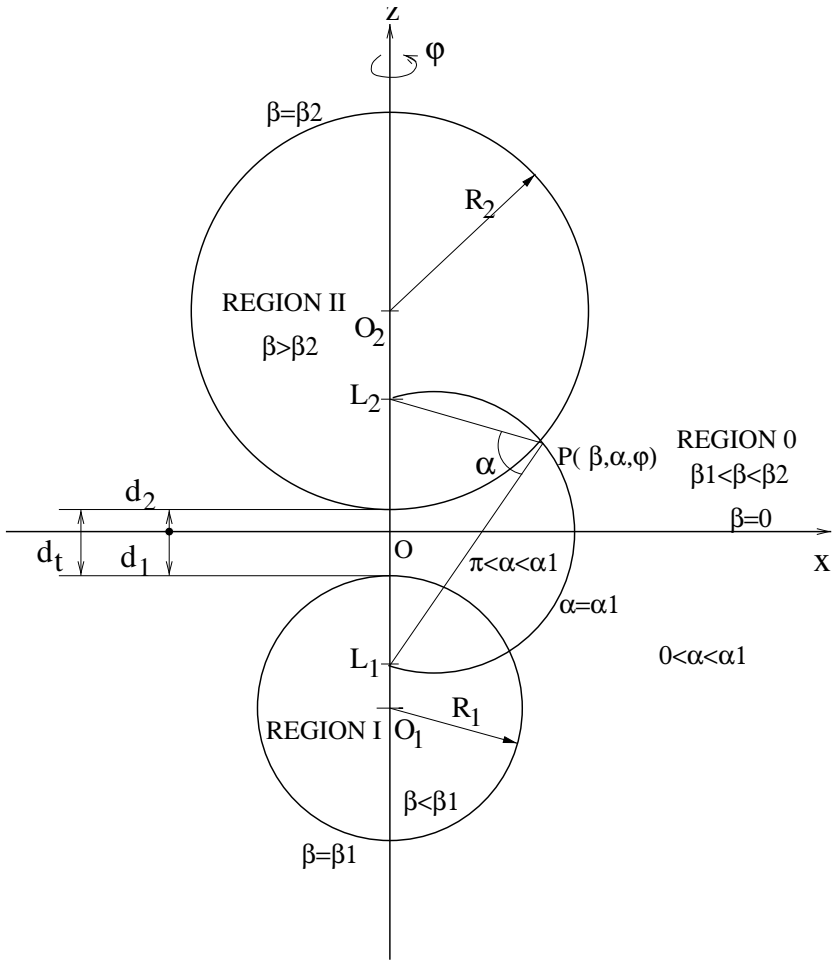


FIG. B.1: *Définition du système de coordonnées bisphériques*

$$d_1 = \frac{d_t^2 + 2d_t R_2}{2(R_1 + R_2 + d_t)} \tag{B.4a}$$

$$d_2 = \frac{d_t^2 + 2d_t R_1}{2(R_1 + R_2 + d_t)} \tag{B.4b}$$

$$\cosh\beta_1 = \frac{d_1}{R_1} + 1, \qquad \cosh\beta_2 = \frac{d_2}{R_2} + 1 \tag{B.4c}$$

$$a = (2d_1 + \frac{{d_1}^2}{R_1})/\sinh\beta_1 = (2d_2 + \frac{{d_2}^2}{R_2})/\sinh\beta_2 \tag{B.4d}$$

les deux sphères correspondent donc à l'iso-β_1 et l'iso-β_2. Pour obtenir une sphère en face d'un plan il suffit de prendre par exemple $R_2 = \infty \Rightarrow \beta_2 = 0$.

La solution de l'équation de Laplace dans ce système est du type:

$$\psi_{n,m}(\beta,\alpha,\varphi) = aF(\alpha,\beta)\left(A_I e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)} + A_{II} e^{\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)}\right) \\ [A_{III} P_n^m(\cos\alpha) + A_{IV} Q_n^m(\cos\alpha)] A_V e^{im\varphi} \tag{B.5}$$

avec $F(\alpha,\beta) = \sqrt{[2(\cosh\beta - \cos\alpha)]}$ et P_n^m et Q_n^m les polynômes de Legendre de première et deuxième espèces ($n \geqslant 0$ et $-n \leqslant m \leqslant n$). Q_n^m possède une singularité pour $\alpha = \pm\pi$ donc $A_{IV} = 0$. Le potentiel solution de $\Delta\varphi = 0$ est donc une combinaison linéaire des $\psi_{n,m}$. D'après la symétrie du champ appliqué cette combinaison linéaire peut se simplifier. Si le champ est appliqué suivant l'axe z alors $m = 0$, et s'il est suivant l'axe x alors $m = 1$.

Pour que le calcul soit plus simple, nous avons besoin de développer z en terme de polynômes de Legendre selon:

$$z = aF(\alpha,\beta)\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)signe(\beta)e^{-(n+1/2)|\beta|}P_n(\cos\alpha) \tag{B.6}$$

Annexe C

Constantes diélectriques de l'argent, de l'or et du tungstène

Les courbes en trait plein sont les valeurs extraites de Johnson et Christy [16, chapitre 4], et les courbes en pointillé correspondent aux valeurs de Palik. [8, chapitre 4]

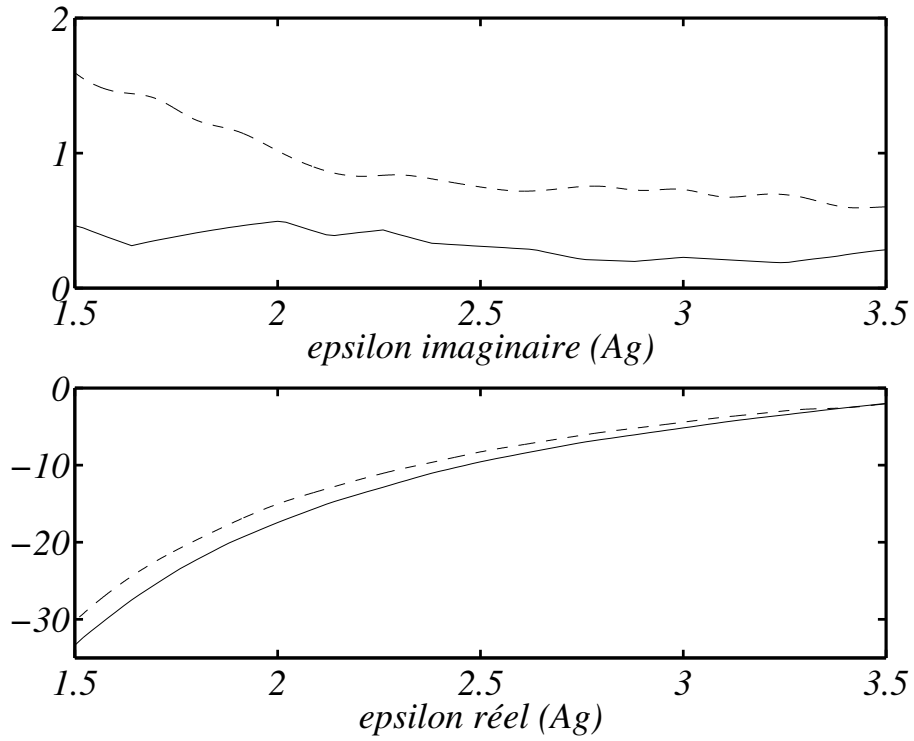


FIG. C.1: *Constante diélectrique de l'argent*

Si les courbes sont très semblables, nous pouvons noter une constante diélectrique imaginaire plus faible pour Johnson et Christy: l'amortissement est moindre, et cela va donner une amplitude du champ électrique entre la pointe et l'échantillon plus

importante avec ces valeurs comme le montre la figure [4.6]. De plus nous avons un minimum de la partie imaginaire pour Johnson et Christy vers $3.25eV$ ce qui explique le deuxième maximum important obtenu par Johansson (Fig. [4.6]).

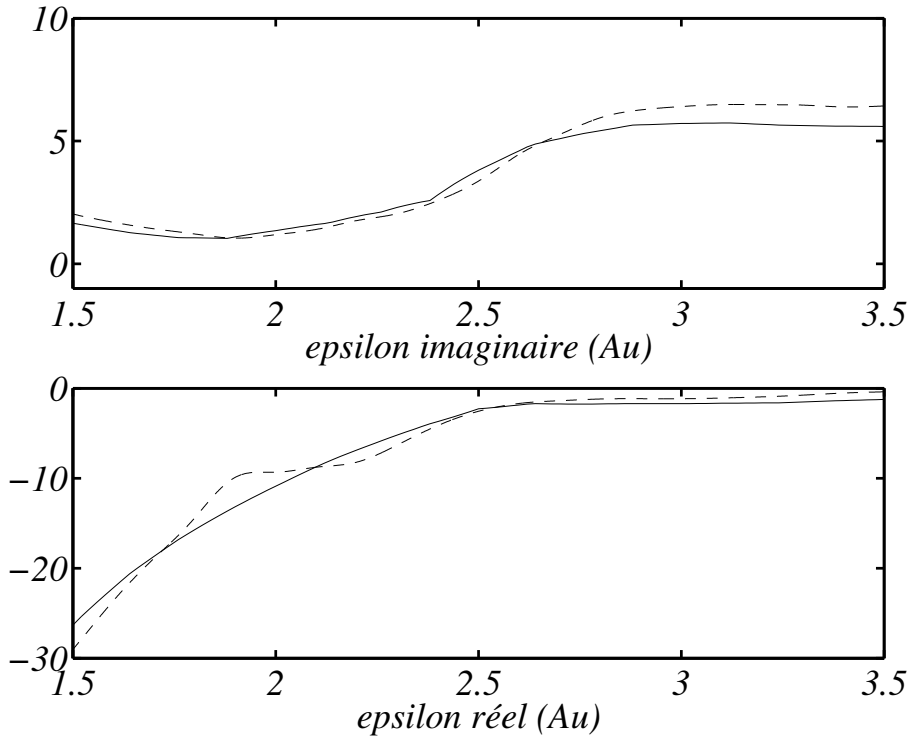


FIG. C.2: *Constante diélectrique de l'or*

On notera ici essentiellement le palier pour la constante diélectrique réelle de l'or entre $1.8eV$ et $2.2eV$ pour Palik, qui est donc responsable de la résonance étalée de $1.9eV$ à $2.3eV$ sur la figure [4.16]. Alors que dans le même intervalle la constante diélectrique réelle de Johnson et Christy croît régulièrement et donne donc au facteur d'exaltation une résonance bien marquée (Fig. [4.16]).

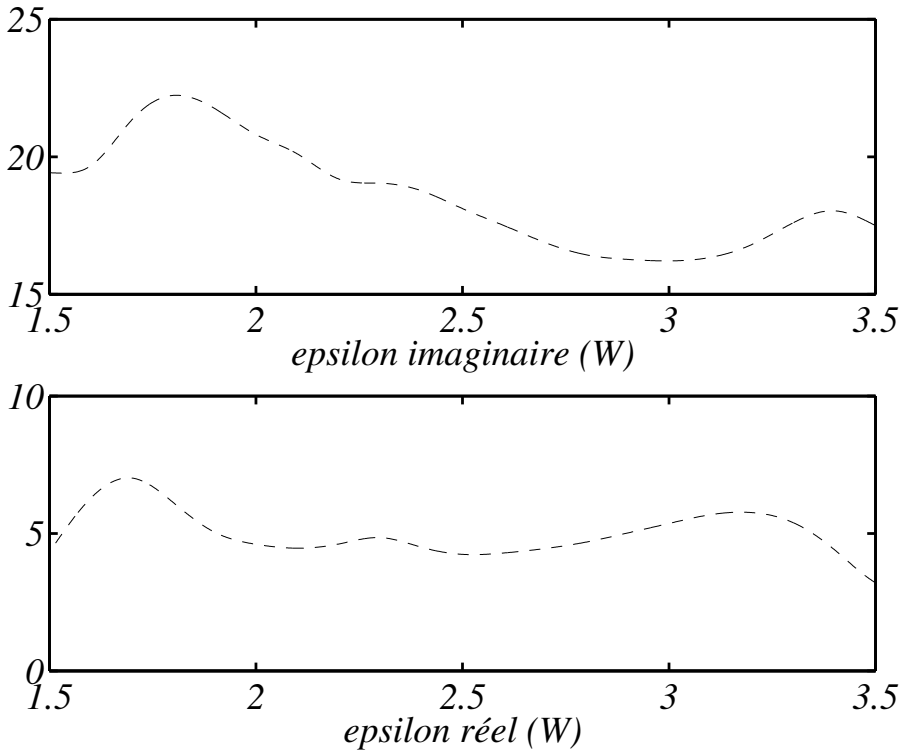


FIG. C.3: *Constante diélectrique du tungstène.*

Annexe D

Coefficients pour les équations récurrentes utilisées pour la résolution de l'équation de Laplace

D.1 Sphère-Plan: Coefficients pour l'équation (4.9).

Les coefficients de réflexion de Fresnel sont χ_1 et χ_2 :

$$\begin{aligned}\chi_1 &= (\epsilon_0+\epsilon_1)/(\epsilon_0-\epsilon_1)\\ \chi_2 &= (\epsilon_0+\epsilon_2)/(\epsilon_0-\epsilon_2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}U_n &= -\left[\sinh\beta_0\chi_2\left(1+\chi_1 e^{-(2n+1)\beta_0}\right)\right.\\ &+ \left.(2n+1)\cosh\beta_0\left(1-\chi_1\chi_2 e^{-(2n+1)\beta_0}\right)\right]\\ V_n &= -n\left[1-\chi_1\chi_2 e^{-(2n-1)\beta_0}\right]\\ W_n &= -(n+1)\left[1-\chi_1\chi_2 e^{-(2n+3)\beta_0}\right]\\ S_n &= -(2n+1)\left[(2n+1)\cosh\beta_0-\sinh\beta_0\right]e^{-(n+1/2)\beta_0}\chi_2\\ &+ n(2n-1)e^{-(n-1/2)\beta_0}\chi_2+(n+1)(2n+3)e^{-(n+3/2)\beta_0}\chi_2\\ \chi_{1,2} &= (1-\epsilon_{1,2})/(1+\epsilon_{1,2})\end{aligned}$$

D.2 Sphère-sphère: Coefficients pour les équations (5.7a) et (5.7b)

Les coefficients χ_1 et χ_2 sont toujours définis de la même façon.

Les coefficients des équations (5.7a), (5.7b) s'écrivent alors:

$$U_n^{c1} = -e^{\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta_1}\left(\frac{1}{2}\sinh\beta_1 + \left(n+\frac{1}{2}\right)\cosh\beta_1\right)$$

$$U_n^{d1} = e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta_1}\left(-\frac{1}{2}\sinh\beta_1 + \chi_1\left(n+\frac{1}{2}\right)\cosh\beta_1\right)$$

$$V_n^{c1} = \frac{n}{2}e^{\left(n-\frac{1}{2}\right)\beta_1} \qquad V_n^{d1} = -\frac{n}{2}\chi_1 e^{-\left(n-\frac{1}{2}\right)\beta_1}$$

$$W_n^{c1} = \frac{(n+1)}{2}e^{\left(n+\frac{3}{2}\right)\beta_1} \qquad W_n^{d1} = -\frac{(n+1)}{2}\chi_1 e^{-\left(n+\frac{3}{2}\right)\beta_1}$$

$$S_n^1 = e^{\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta_1}\left(ne^{-\beta_1} - (n+1)e^{\beta_1}\right)$$

$$U_n^{c2} = -e^{\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta_2}\left(\frac{1}{2}\sinh\beta_2 + \chi_2\left(n+\frac{1}{2}\right)\cosh\beta_2\right)$$

$$U_n^{d2} = e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta_2}\left(-\frac{1}{2}\sinh\beta_2 + \left(n+\frac{1}{2}\right)\cosh\beta_2\right)$$

$$V_n^{c2} = \frac{n}{2}\chi_2 e^{\left(n-\frac{1}{2}\right)\beta_2} \qquad V_n^{d2} = -\frac{n}{2}e^{-\left(n-\frac{1}{2}\right)\beta_2}$$

$$W_n^{c2} = \frac{(n+1)}{2}\chi_2 e^{\left(n+\frac{3}{2}\right)\beta_2} \qquad W_n^{d2} = -\frac{(n+1)}{2}e^{-\left(n+\frac{3}{2}\right)\beta_2}$$

$$S_n^2 = -e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta_2}\left(ne^{\beta_2} - (n+1)e^{-\beta_2}\right)$$

Connaissant la géométrie du système (β_1 et β_2) et les matériaux constituant les deux sphères (ϵ_1 et ϵ_2) ces coefficients peuvent être calculés pour n'importe quelle valeur de n.

Annexe E

Résonance plasmon dans une jonction MIM: Application au STM

E.1 Jonction MIM

Considérons deux électrodes planes métalliques (perpendiculaires à l'axe Oz) de constantes diélectrique ϵ_1 et ϵ_2 dans le vide à une distance d (très petite). Nous pouvons donc travailler avec des potentiels non retardés. Dans les trois régions de l'espace, définies par les électrodes et le vide, le potentiel doit satisfaire l'équation de Laplace et s'écrit:

$$\psi(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{q}_\parallel \cdot \boldsymbol{r}_\parallel}\phi(z) \tag{E.1}$$

avec $\phi(z)$:

$$\phi(z) = Ae^{qz} \qquad \text{si} \qquad z < 0 \tag{E.2}$$

$$\phi(z) = Be^{qz} + Ce^{-qz} \qquad \text{si} \qquad 0 < z < d \tag{E.3}$$

$$\phi(z) = De^{-qz} \qquad \text{si} \qquad z > d \tag{E.4}$$

avec $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$. Les coefficients des équations sont obtenus par continuité du potentiel et du vecteur induction électrique sur les interfaces. Le système d'équations ainsi donné n'admet de solution non nulle que si la relation suivante est vérifiée:

$$(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_2 - 1)e^{-qd} - (\epsilon_1 + 1)(\epsilon_2 + 1)e^{qd} = 0 \tag{E.5}$$

Dans le cas de deux métaux identiques, nous avons une relation quadratique en ϵ et nous retrouvons la relation (1.10). Quand le potentiel est symétrique par rapport

au plan médiateur de d perpendiculaire à l'axe Oz, nous avons le mode tangentiel (mode rapide) , et dans le cas antisymétrique le mode normal (mode lent).

E.2 Jonction sphère-plan

Revenons maintenant à une jonction sphère-plan. En première approximation la cavité à la taille suivante[1]: $L = \sqrt{8dR}$ avec R le rayon de la pointe. La résonance plasmon ayant lieu quand la demi-longueur d'onde associée au plasmon fait la taille de la cavité nous avons $qL = \pi$ à la résonance.

Dans le cas de deux métaux identiques dont la constante diélectrique suit le modèle de Drude et lorsque $qd < 1$ on a la relation (4.20) qui exprime simplement ω en fonction du rayon de la pointe et de la distance pointe échantillon.

Mais l'équation (E.5) peut être résolue numériquement avec les valeurs des constantes diélectriques expérimentales. Celles-ci étant complexes q_x, q_y et q vont aussi être complexes. Pour simplifier nous faisons l'hypothèse d'un plasmon se propageant suivant Ox: $q_x = q = \Re e(q) + i\Im m(q)$. Nous avons toujours la résonance pour la même condition: $\Re e(q)L = \pi$. Notre équation (E.5) étant complexe, nous avons donc un système de deux équations à deux inconnues où les inconnues sont ω et $\Im m(q)$.

Tension(V)	$E_b(eV)$	$E_j(eV)$	$\Re e(q)(10^8 m^{-1})$	$\Im m(q)(10^8 m^{-1})$
3.0	2.54	2.44	2.92	1.00
3.8	2.54	2.46	2.86	0.97
5.2	2.58	2.49	2.74	0.93
6.0	2.60	2.52	2.66	0.90
7.0	2.64	2.56	2.54	0.85

TAB. E.1: *Les paramètres STM sont les suivants: pointe Ir, échantillon Ag,* $I = 300nA$, $R = 30nm$, E_b *est la résonance obtenue au chapitre 4 à l'aide des coordonnées bisphériques et* E_j *la résonance obtenue à partir de l'équation (E.5).*

Pour la position en énergie de la résonance, la différence relative entre les valeurs de E_j et E_b ne dépasse pas 4%. Cette méthode a l'avantage de fournir rapidement la position de la résonance et rend bien compte des variations de sa position en énergie en fonction de la géométrie de la cavité. Nous avons donc une vérification simple des calculs effectués en coordonnées bisphériques et de l'estimation de la taille de la cavité.

1. la cavité s'arrête quand la distance pointe-échantillon est doublée

Mais la position de la résonance ne donne pas le spectre d'émission, donc cette méthode ne peut permettre une comparaison aux spectres expérimentaux; elle donne par contre $\Im m(q)$. Cette quantité est directement reliée à l'amortissement du plasmon. Pour une jonction métal-vide, on définit généralement la quantité $L_{abs} = (2\Im m(q))^{-1}$: un plasmon se propageant à l'interface voit l'énergie qui lui est associée décroître de e^{-1} pour la distance L_{abs}. [4] Les valeurs habituellement rencontrées varient du micromètre au millimètre. Si nous appliquons le relation ci-dessus en première approximation, pour avoir une idée de la décroissance énergétique du plasmon dans la cavité, nous trouvons $L_{abs} \approx 5nm$. Cette valeur très petite est à mettre en relation avec la taille de la cavité qui est de l'ordre de $10nm$. Nous pouvons donc conclure à un plasmon localisé sous la pointe ne s'étendant quasiment pas latéralement.

E.3 Jonction sphère-sphère

Nous suivons le même raisonnement qu'au paragraphe précédent mais la taille de la cavité est définie de la façon suivante:

$$L = \sqrt{\frac{8R_{\text{pointe}}R_{\text{rugo}}d}{R_{\text{pointe}} + R_{\text{rugo}}}} \tag{E.6}$$

La relation (5.21), qui permet de relier les variations de la position de la résonance à la géométrie de la cavité, est obtenue par la même méthode que la relation 4.20).

Pour résoudre l'équation (E.5) nous reprenons le cas étudié au chapitre 5: échantillon en iridium, pointe en tungstène avec les paramètres STM suivants $I = 300nA$, $V = 5.2V$, et $R_{pointe} = 30nm$ nous faisons varier le rayon R_{rugo} de la sphère qui représente la protrusion.

$R_{rugo}(nm)$	$E_b(eV)$	$E_j(eV)$	$\Re e(q)(10^8 m^{-1})$	$\Im m(q)(10^8 m^{-1})$
5.0	3.10	3.22	7.99	3.02
6.0	3.08	3.17	7.34	2.67
7.5	3.04	3.11	6.64	2.32
10.0	2.94	3.04	5.87	2.05
15.0	2.88	2.94	5.00	1.74

TAB. E.2: *E_b est la résonance obtenue dans le chapitre 5 par les coordonnées bisphériques et E_j la résonance obtenue à partir de l'équation (E.5).*

Dans ce cas aussi, une différence relative inférieure à 4% est constatée entre les deux approches. Nous retrouvons un comportement similaire par les deux méthodes.

La taille de la cavité est dans ce cas de l'ordre de $5nm$ avec une longueur d'amortissement de $2.5nm$ ce qui montre un confinement encore plus sévère du mode de plasmon.

Annexe F

Composantes des tenseurs $\boldsymbol{G}^{\pm}$

F.1 Composantes du tenseur $\boldsymbol{G}^{-}$

$$
\begin{aligned}
G^{-}_{xx} &= -\frac{k_x^2 D_p^{-1}}{k_\parallel^2} w_0 \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} + e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right] - \frac{k_y^2 k_0^2}{k_\parallel^2 w_0} D_s^{-1} \left[e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0} - \frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{s1}}\right] \\
G^{-}_{xy} &= -\frac{k_x k_y D_p^{-1}}{k_\parallel^2} w_0 \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} + e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right] + \frac{k_x k_y k_0^2}{k_\parallel^2 w_0} D_s^{-1} \left[e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0} - \frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{s1}}\right] \\
G^{-}_{xz} &= k_x D_p^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} - e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right] \\
G^{-}_{yx} &= -\frac{k_x k_y D_p^{-1}}{k_\parallel^2} w_0 \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} + e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right] + \frac{k_x k_y k_0^2}{k_\parallel^2 w_0} D_s^{-1} \left[e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0} - \frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{s1}}\right] \\
G^{-}_{yy} &= -\frac{k_y^2 D_p^{-1}}{k_\parallel^2} w_0 \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} + e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right] - \frac{k_x^2 k_0^2}{k_\parallel^2 w_0} D_s^{-1} \left[e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0} - \frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{s1}}\right] \\
G^{-}_{yz} &= k_y D_p^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} - e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right] \\
G^{-}_{zx} &= -k_x D_p^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} + e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right] \\
G^{-}_{zy} &= -k_y D_p^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} + e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right] \\
G^{-}_{zz} &= \frac{k_\parallel^2}{w_0} D_p^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0}}{\Delta_{p1}} - e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0}\right]
\end{aligned}
$$

F.2 Composantes du tenseur $\boldsymbol{G}^+$

$$
\begin{aligned}
G^+_{xx} &= -\frac{k_x^2 D_p^{-1}}{k_\parallel^2} w_0 \left[e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} + \frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} \right] + \frac{k_y^2 k_0^2}{k_\parallel^2 w_0} D_s^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{s2}} - e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} \right] \\
G^+_{xy} &= -\frac{k_x k_y D_p^{-1}}{k_\parallel^2} w_0 \left[e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} + \frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} \right] - \frac{k_x k_y k_0^2}{k_\parallel^2 w_0} D_s^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{s2}} - e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} \right] \\
G^+_{xz} &= k_x D_p^{-1} \left[e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} - \frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} \right] \\
G^+_{yx} &= -\frac{k_x k_y D_p^{-1}}{k_\parallel^2} w_0 \left[e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} + \frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} \right] - \frac{k_x k_y k_0^2}{k_\parallel^2 w_0} D_s^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{s2}} - e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} \right] \\
G^+_{yy} &= -\frac{k_y^2 D_p^{-1}}{k_\parallel^2} w_0 \left[e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} + \frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} \right] + \frac{k_x^2 k_0^2}{k_\parallel^2 w_0} D_s^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{s2}} - e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} \right] \\
G^+_{yz} &= k_y D_p^{-1} \left[e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} - \frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} \right] \\
G^+_{zx} &= k_x D_p^{-1} \left[e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} + \frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} \right] \\
G^+_{zy} &= k_y D_p^{-1} \left[e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} + \frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} \right] \\
G^+_{zz} &= \frac{k_\parallel^2}{w_0} D_p^{-1} \left[\frac{e^{-i\boldsymbol{K}'_0.\boldsymbol{r}_0 - 2iw_0 d}}{\Delta_{p2}} - e^{-i\boldsymbol{K}_0.\boldsymbol{r}_0} \right]
\end{aligned}
$$

avec Δ_{p_i} les coefficients de réflexion de Fresnel pour la polarisation p pour l'interface $0-1$ ($i=1$), et l'interface $0-2$ ($i=2$) (Fig. [6.1]). Δ_{s_i} les coefficients de réflexion de Fresnel pour la polarisation s.

$$
\Delta_{p1} = \frac{w_1 - \epsilon_1 w_0}{w_1 + \epsilon_1 w_0} \qquad \Delta_{s1} = \frac{w_1 - w_0}{w_1 + w_0} \qquad D_p = 1 - \frac{e^{-2iw_0 d}}{\Delta_{p1}\Delta_{p2}}
$$

$$
\Delta_{p2} = \frac{w_2 - \epsilon_2 w_0}{w_2 + \epsilon_2 w_0} \qquad \Delta_{s2} = \frac{w_2 - w_0}{w_2 + w_0} \qquad D_s = 1 - \frac{e^{-2iw_0 d}}{\Delta_{s1}\Delta_{s2}}
$$

Annexe G

Composantes du tenseur de susceptibilité du champ pour une jonction

L'intégration sur l'angle de rotation étant effectuée, nous présentons ici la forme à intégrer numériquement. Il est possible de simplifier le calcul en passant de 9 intégrales (correspondant à chacune des composantes), à 5 intégrales indépendantes ce qui réduira considérablement le temps de calcul. Nous avons donc découpé cette annexe en paragraphes regroupant les composantes tensorielles fonction des mêmes intégrales.

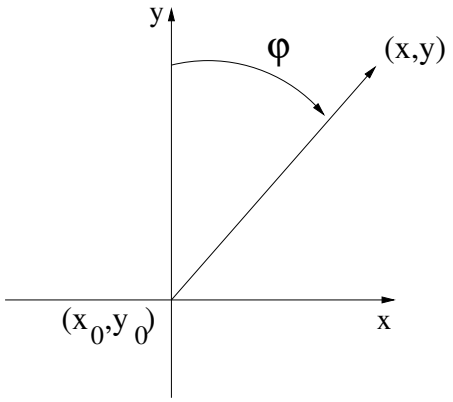


FIG. G.1: *Définition de l'angle φ pour intégrer sur l'angle de rotation*

Il faut d'abord définir l'angle utilisé lors de la première intégration faisant intervenir les fonctions de Bessel, nous avons choisi:

$$\begin{aligned} \sin\varphi &= (x-x_0)/a \\ \cos\varphi &= (y-y_0)/a \qquad \text{avec} \\ a &= \sqrt{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2} \end{aligned}$$

G.1 Cas retardé

G.1.1 $S_{xx}, S_{xy}, S_{yx}, S_{yy}$

Le calcul de ces quatre composantes peut se réduire à seulement deux intégrales I_1 et I_2 grâce aux relations suivantes:

$$\begin{aligned} S_{xx} &= I_1 + \cos(2\varphi) I_2 \\ S_{yy} &= I_1 - \cos(2\varphi) I_2 \\ S_{xy} &= -\sin(2\varphi) I_2 \\ S_{yx} &= S_{xy} \end{aligned}$$

Les deux intégrales I_1 et I_2 s'écrivent d'après le changement de variable exposé au paragraphe 6.2.2. Les deux signes d'intégration entre parenthèses signifient que nous sommons deux intégrales ayant le même intégrande mais avec des bornes différentes: la première intégrée de 0 à k_0 (partie radiative) et la seconde de 0 à $i\infty$ (partie évanescente).

$$\begin{aligned} I_1 = \frac{i}{2}\left(-\int_0^{k_0} + \int_0^{i\infty}\right) J_0\left(a\sqrt{k_0^2 - w_0^2}\right) \Bigg\{ & \frac{w_0^2}{(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{-2iw_0 d})} \times \\ & \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{iw_0(z_0 - z)} + e^{iw_0(-z_0 + z)}\right) + \Delta_{p1} e^{iw_0(z + z_0 - 2d)} + \Delta_{p2} e^{iw_0(-z - z_0)}\right] - \\ & \frac{k_0^2}{(\Delta_{s1}\Delta_{s2} - e^{-2iw_0 d})} \times \\ & \left[-\Delta_{s1}\Delta_{s2}\left(e^{iw_0(z_0 - z)} + e^{iw_0(-z_0 + z)}\right) + \Delta_{s1} e^{iw_0(z + z_0 - 2d)} + \Delta_{s2} e^{iw_0(-z - z_0)}\right] \Bigg\} dw_0 \end{aligned} \tag{G.1}$$

$$\begin{aligned} I_2 = \frac{i}{2}\left(-\int_0^{k_0} + \int_0^{i\infty}\right) J_2\left(a\sqrt{k_0^2 - w_0^2}\right) \Bigg\{ & \frac{w_0^2}{(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{-2iw_0 d})} \times \\ & \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{iw_0(z_0 - z)} + e^{iw_0(-z_0 + z)}\right) + \Delta_{p1} e^{iw_0(z + z_0 - 2d)} + \Delta_{p2} e^{iw_0(-z - z_0)}\right] + \\ & \frac{k_0^2}{(\Delta_{s1}\Delta_{s2} - e^{-2iw_0 d})} \times \\ & \left[-\Delta_{s1}\Delta_{s2}\left(e^{iw_0(z_0 - z)} + e^{iw_0(-z_0 + z)}\right) + \Delta_{s1} e^{iw_0(z + z_0 - 2d)} + \Delta_{s2} e^{iw_0(-z - z_0)}\right] \Bigg\} dw_0 \end{aligned} \tag{G.2}$$

J_0 et J_2 sont respectivement la fonction de Bessel à l'ordre zéro et deux.

G.1.2 $S_{xz}, S_{zx}, S_{yz}, S_{zy}$

Ces quatre composantes dépendent de deux intégrales I_3 et I_4 grâce aux relations ci-dessous:

$$\begin{aligned} S_{xz} &= \sin\varphi I_3 \\ S_{yz} &= \cos\varphi I_3 \\ S_{zx} &= \sin\varphi I_4 \\ S_{zy} &= \cos\varphi I_4 \end{aligned}$$

avec

$$I_3 = \left(-\int_0^{k_0} + \int_0^{i\infty}\right) \frac{-w_0 J_1\left(a\sqrt{k_0^2 - w_0^2}\right)\sqrt{k_0^2 - w_0^2}}{(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{-2iw_0 d})} \times \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{iw_0(z_0-z)} - e^{iw_0(-z_0+z)}\right) + \Delta_{p1}e^{iw_0(z+z_0-2d)} - \Delta_{p2}e^{iw_0(-z-z_0)}\right] dw_0 \tag{G.3}$$

$$I_4 = \left(-\int_0^{k_0} + \int_0^{i\infty}\right) \frac{-w_0 J_1\left(a\sqrt{k_0^2 - w_0^2}\right)\sqrt{k_0^2 - w_0^2}}{(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{-2iw_0 d})} \times \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{iw_0(z_0-z)} - e^{iw_0(-z_0+z)}\right) - \Delta_{p1}e^{iw_0(z+z_0-2d)} + \Delta_{p2}e^{iw_0(-z-z_0)}\right] dw_0 \tag{G.4}$$

J_1 est la fonction de Bessel à l'ordre 1.

G.1.3 S_{zz}

$$S_{zz} = i\left(-\int_0^{k_0} + \int_0^{i\infty}\right) \frac{(k_0^2 - w_0^2)J_0\left(a\sqrt{k_0^2 - w_0^2}\right)}{\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{-2iw_0 d}} \times \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{iw_0(z_0-z)} + e^{iw_0(-z_0+z)}\right) - \Delta_{p1}e^{iw_0(z+z_0-2d)} - \Delta_{p2}e^{iw_0(-z-z_0)}\right] dw_0 \tag{G.5}$$

G.2 Cas non retardé ($k_0 = 0$)

En STM nous travaillons souvent à des distances faibles, ce qui permet de travailler en supposant la vitesse de la lumière infinie. Nous avons donc réécrit les 5 intégrales ci-dessus avec cette hypothèse. Dans ce cas $w_0 = w_1 = w_2$ et Δ_{pi}, Δ_{si} deviennent indépendants de la variable d'intégration.

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{k^2 J_0(ak)}{2\left(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{2kd}\right)} \times \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{k(z-z_0)} + e^{k(z_0-z)}\right) + \Delta_{p1}e^{k(-z-z_0+2d)} + \Delta_{p2}e^{k(z+z_0)}\right] dk \tag{G.6}$$

$$I_2 = \int_0^\infty \frac{k^2 J_2(ak)}{2\left(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{2kd}\right)} \times \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{k(z-z_0)} + e^{k(z_0-z)}\right) + \Delta_{p1}e^{k(-z-z_0+2d)} + \Delta_{p2}e^{k(z+z_0)}\right] dk \tag{G.7}$$

$$I_3 = \int_0^\infty \frac{k^2 J_1(ak)}{\left(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{2kd}\right)} \times \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{k(z-z_0)} - e^{k(z_0-z)}\right) + \Delta_{p1}e^{k(-z-z_0+2d)} - \Delta_{p2}e^{k(z+z_0)}\right] dk \tag{G.8}$$

$$I_4 = \int_0^\infty \frac{k^2 J_1(ak)}{\left(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{2kd}\right)} \times \left[\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{k(z-z_0)} - e^{k(z_0-z)}\right) - \Delta_{p1}e^{k(-z-z_0+2d)} + \Delta_{p2}e^{k(z+z_0)}\right] dk \tag{G.9}$$

$$S_{zz} = \int_0^\infty \frac{k^2 J_0(ak)}{\left(\Delta_{p1}\Delta_{p2} - e^{2kd}\right)} \times \left[-\Delta_{p1}\Delta_{p2}\left(e^{k(z-z_0)} + e^{k(z_0-z)}\right) + \Delta_{p1}e^{k(-z-z_0+2d)} + \Delta_{p2}e^{k(z+z_0)}\right] dk \tag{G.10}$$

On remarque que si $a = 0$ l'angle φ n'est a priori plus défini, ce qui n'a pas d'importance car $I_2 = I_3 = I_4 = 0$: le propagateur est purement diagonal et $S_{xx} = S_{yy}$: seules deux intégrales sont alors à calculer.

Annexe H

Aperçu sur la fluorescence

Nous n'envisageons pas ici, une étude exhaustive de la fluorescence, mais nous montrons seulement que la méthode CDM permet aussi l'étude de la variation de la durée de vie d'une molécule fluorescente dans le même environnement que celui correspondant à la diffusion d'une onde électromagnétique. Toute molécule fluorescente se désexcite en rayonnant une onde électromagnétique qui se réfléchit sur son environnement. Cette onde réfléchie (on parle ici d'onde au sens général du terme, incluant aussi bien les modes propagatifs que les ondes évanescentes) interagit sur la molécule modifiant sa durée de vie.

Supposons la molécule placée dans une jonction, soit τ_0 sa durée de vie en espace libre[1] et assimilons-là à un dipôle oscillant. La modification de la durée de vie de la molécule localisée en $\boldsymbol{r}_0$ dans la jonction s'écrit[2] [5]:

$$\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)_i = \left(1 + \frac{3}{2}\Im m\left(\frac{S_{ii}(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{r}_0, \omega)}{k_0^3}\right)\right)^{-1} \tag{H.1}$$

avec $i = x, y$, ou z, suivant l'orientation du dipôle dans la jonction. Maintenant étudions la modification de la durée de vie de la molécule dans la jonction avec en plus la présence d'un objet de forme arbitraire. Pour cela il suffit, comme indiqué au § 6.3, de discrétiser cet objet. Nous pouvons alors accéder au tenseur de susceptibilité du champ de l'ensemble (jonction+objet): $\boldsymbol{S}_g$. Pour chaque dipôle placé en $\boldsymbol{r}_i$ nous pouvons écrire:

1. Une molécule dans le vide est couplée aux modes vides du champ et c'est ce couplage qui donne à la molécule excitée une durée de vie finie dans le vide.

2. la modification est due aux nouvelles conditions aux limites données par la jonction et imposées aux modes vides du champ. Soulignons aussi que la technique présentée ici ne permet que l'étude de la variation de la durée de vie, pas sa mesure absolue

$$\boldsymbol{S}_g(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_0,\omega) = \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_0,\omega) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_0,\omega) + \sum_{j=1}^{n} \left(\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j,\omega) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j,\omega)\right) \alpha_j \boldsymbol{S}_g(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_0,\omega) \tag{H.2}$$

Comme au § 6.3 nous pouvons écrire ces n équations sous une forme contractée:

$$\overline{\boldsymbol{S}}_g = \overline{\boldsymbol{S}} + \overline{\boldsymbol{T}} + \overline{\boldsymbol{M}}\ \overline{\boldsymbol{S}}_g \tag{H.3}$$

avec $\overline{\boldsymbol{M}}$ la même matrice qu'au § 6.3. Nous avons alors:

$$\overline{\boldsymbol{S}}_g = (\boldsymbol{I} - \overline{\boldsymbol{M}})^{-1}(\overline{\boldsymbol{S}} + \overline{\boldsymbol{T}}) \tag{H.4}$$

Le tenseur de susceptibilité de l'environnement global de la molécule fluorescente, pour calculer la modification de la durée de vie, doit être calculé à la position $\boldsymbol{r}_0$ de la molécule:

$$\boldsymbol{S}_g(\boldsymbol{r}_0,\boldsymbol{r}_0,\omega) = \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_0,\boldsymbol{r}_0,\omega) + \sum_{j=1}^{n} \left(\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_0,\boldsymbol{r}_j,\omega) + \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_0,\boldsymbol{r}_j,\omega)\right) \alpha_j \boldsymbol{S}_g(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_0,\omega) \tag{H.5}$$

Pour obtenir la modification de la durée de vie il suffit alors de remplacer S_{ii} par $S_{g_{ii}}$ dans (H.1).

Le temps de calcul est essentiellement utilisé pour construire la matrice $\overline{\boldsymbol{M}}$ et inverser la matrice $(\boldsymbol{I} - \overline{\boldsymbol{M}})$. Une fois la matrice inverse obtenue il est possible d'étudier très rapidement la diffusion d'une onde électromagnétique par la configuration choisie (et ce quel que soit l'angle d'incidence de l'onde) ou la modification de la durée de vie d'une molécule fluorescente. Pour plus de détails sur la méthode se reporter à la thèse de A. Rahmani [6].

Références bibliographiques

[1] F. de Fornel, *Les Ondes Evanescentes* (Eyrolles, Paris, 1997).

[2] L. Salomon, *Théorie et mise au point d'un microscope à effet tunnel photonique*, Thèse Dijon (1991).

[3] R. Carminati, *Analyse de la formation des images en optique de champ proche*, Thèse Paris (1996).

[4] *Electromagnetic surface modes* p. 203, Ed. by A. D. Boardman, John Wiley & Sons New York (1982).

[5] R. R. Chance, A. Prock and R. Silbey, J. Chem. Phys. **60**, (1974) 2744.

[6] A. Rahmani, *Electrodynamique en espace confiné. Fluorescence en Optique de Champ Proche* Thèse, Dijon (1998).

Index

– E_F: Energie de Fermi 25

– ADF: Amsterdam Density functional 26

– AFM: Atomic Force Microscopy 20

– CDM: Coupled Dipole Method 100

– GMT: Generalized multipole Technique 94

– LDA: Local Density Atomic 140

– LDOS: Local Density Of States 25

– LEED: Low Energy Electron Diffraction 20

– MIM: Metal-Isolator-Metal 42

– PSTM: Photon Scanning Tunneling Microscopy 20

– RPA: Random Phase Approximation 4

– SERS: Surface Enhanced Raman Scattering 67

– SNOM: Scanning Near-Field Optical Microscopy 20

– STM: Scanning Tunneling Microscopy 13

– TDLDA: Time Dependent Local Density Atomic 151

– TIP: Tip induced Plasmon 31

– UHV: Ultra High Vaccum 31

– WBK: G. Wentzel, L. Brillouin, H. A. Krammers 15

Résumé

L'émission de lumière sous la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) permet l'étude simultannée de la topographie et de la lumière émise à l'échelle atomique. Dans le but de mieux comprendre le processus d'émission nous avons étudié théoriquement le cas des métaux nobles en STM. Il est admis que l'émission de lumière est liée au mode de plasmon localisé sous la pointe, excité par un phénomène tunnel inélastique.

Johansson et *al.* ont proposé un modèle de pointe sphérique et d'échantillon plan qui permet d'obtenir le spectre émis à partir du champ électrique entre la pointe et l'échantillon calculé dans l'hypothèse des potentiels non retardés en coordonnées bisphériques. Ce modèle ne retrouve pas certaines observations expérimentales. Dans une première approche, en coordonnées bisphériques, nous avons pu introduire les effets de la rugosité de surface de l'échantillon en étudiant de façon générale l'interaction entre deux sphères, dans le cas statique. Le modèle ne rend pas compte de toutes les observations expérimentales.

Une deuxième approche, basée sur la discrétisation de l'ensemble pointe-échantillon, considère chaque élément comme un dipôle et à partir du tenseur de susceptibilité linéaire du champ il est possible de calculer le champ entre la pointe et l'échantillon (en statique comme en retardé). Nous avons appliqué ceci à différents type de pointes en fonction de leur rayon de courbure face à des protrusions de tailles variables. Les résultats obtenus sont en meilleur acccord avec l'expérience que ceux de Johansson.

Enfin nous montrons que les idées à la base de notre approche peuvent aussi ouvrir la voie à l'interprétation à l'échelle atomique des phénomènes observés sous une pointe STM.

mots clés: émission de lumière, microscopie tunnel, plasmons, méthode des dipôles couplés.

Adresse: UFR Sciences et Techniques, BP 400 21011 Dijon, Laboratoire de Physique de L'université de Bourgogne ESA 5027.