



HAL
open science

Imagerie, manipulation et contact électronique atome par atome sur la surface Si(100) : H avec le microscope à effet tunnel basse température à 4 pointes

Delphine Sordes

► To cite this version:

Delphine Sordes. Imagerie, manipulation et contact électronique atome par atome sur la surface Si(100) : H avec le microscope à effet tunnel basse température à 4 pointes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30048 . tel-01805861

HAL Id: tel-01805861

<https://theses.hal.science/tel-01805861>

Submitted on 1 Jun 2018

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Delphine Sordes

le mercredi 3 mai 2017

Titre :

Imagerie, manipulation et contact électronique atome par atome sur la surface Si(100):H avec le microscope à effet tunnel basse température à 4 pointes

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Physique - COR 02

Unité de recherche :

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES-CNRS)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Christian Joachim

Jury :

Frank Palmino, rapporteur

Damien Riedel, rapporteur

Laurent Nony, examinateur

Bertrand Raquet, examinateur

Virginie Serin, Professeure, présidente du jury

Remerciements

Je tiens à préciser qu'il me sera assez difficile de n'oublier personne dans les remerciements adressés dans cette partie.

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au Centre d'Elaboration des Matériaux et des Etudes Structurales (CEMES, Toulouse), dans le groupe Nanosciences (GNS) et au Centre of Nanometer-scale Science and Advanced Material (NANOSAM, Cracovie). Je remercie l'ancien directeur du CEMES, Alain Claverie pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire ainsi que le directeur actuel, Etienne Snoeck pour sa gentillesse et son accessibilité. Je remercie également le chef du groupe NANOSAM, Marek Szymonski, pour sa présence à mes côtés, à Cracovie, m'insérant dans la vie de son laboratoire. Je remercie de la même façon mon organisme financeur, le CEATech (attaché au CEA Leti) dans son ensemble, en particulier Nicolas Sillon pour ses discussions, lors de nos rapides entrevues souvent trop brèves, et pour sa présence lors de ma soutenance de thèse.

Je remercie les deux rapporteurs de mon travail. Damien Riedel pour son sérieux et sa rigueur dans sa lecture détaillée de mon manuscrit ainsi que pour le bref entretien que nous avons eu au CEMES lors de son passage pour un jury de poste de maître de conférences ; Frank Palmino, que j'ai pu rencontrer aux forums microscopie SL (FSL), pour sa franchise et sa patience dans ses relectures de mon manuscrit.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de participer à l'évaluation de mes quatre années de travaux et pour leur présence lors de ma soutenance. À nouveau, je remercie le professeur Marek Szymonski pour s'être déplacé jusqu'à Toulouse. J'ai eu l'opportunité de rencontrer Laurent Nony plusieurs fois au FSL, je le remercie pour nos multiples échanges et sa présence le 3 mai dernier. Je remercie également mes deux examinateurs, Chrystel Faure et Bertrand Raquet. Bertrand Raquet que j'ai pu avoir en tant que professeur de spintronique en M2 à l'UPS. Je remercie enfin la présidente de mon jury de thèse, Virginie Serin, d'avoir accepté de porter ce rôle.

Durant mes années de thèse, j'ai pu rencontrer un grand nombre de membres permanents au cours de mes passages dans les différentes structures. Je remercie ainsi Patrick Reynaud (SOITEC) qui a remplacé Aurélie Thuaire, et qui a tenté de m'aider à comprendre les problèmes de nos échantillons et à m'introduire au CEA, et à me donné l'opportunité de participer à l'ICMAT 2015 à Singapour. Je remercie aussi Denis Mariolle de la plateforme Carac du LETI, pour son aide et pour l'ensemble de

nos échanges lors de nos entrevues. Je remercie tous les membres du groupe NANO-SAM de Cracovie avec lesquels j'ai pu partager des déjeuners et discuter de temps en temps, en particulier Piotr Olsowski avec lequel j'ai travaillé tous les jours sur le 4-STM. Son humour et son attention m'ont beaucoup aidée lors des expériences souvent fastidieuses pendant ce si court laps de temps à Cracovie. Enfin, au CEMES, je remercie tous les membres permanents (Aurélien, Thierry, Roland, Renaud, Christian, Philippe, Erik, Med, François, Christophe, Jean-No, Kris, Clé, Robin, Florent, André...) avec qui j'ai toujours pris plaisir à échanger quelques mots même au détour d'un couloir. Je remercie Olivier, Raphaël (pour le peu de temps que je l'ai côtoyé au laboratoire) Séb et David pour leur aide toujours pertinente en salle blanche. Je remercie également Arnaud pour sa bonne humeur et les longues explications qu'il m'a donnée au sujet des instruments et techniques de salle blanche et pour m'avoir permis ce partage. Béa m'a également toujours aidée lorsqu'il fallait trouver les bons outils de manutention et je le remercie bien entendu pour sa disponibilité, gentillesse et son dévouement sans faille. Corentin, arrivé pendant ma deuxième année, m'a finalement soutenue et nous avons tous deux appris en parallèle, sur l'utilisation du 4-STM au CEMES, tout ce que nous savons aujourd'hui et apprenons encore à cette heure-ci. Il a été patient lors des innombrables conseils qu'il a pu me promulguer notamment lors de la préparation de présentations. Je remercie enfin mon directeur Christian, celui qui m'a donné l'entrain de vouloir toujours aller jusqu'au bout. Cela a été parfois difficile de travailler avec lui, mais apprenant à surmonter ensemble les difficultés nous nous en sommes sortis. Je dois dire qu'il m'a toujours permis d'aller partout où se trouvait l'information. Je lui en suis pour cela très reconnaissante.

En ce qui concerne les membres non-permanents, la liste ne sera sans aucun doute non exhaustive, étant donné le grand nombre de thésards, post-docs et ingénieurs présents dans ces unités. Je citerai, tout d'abord ceux du CEA Grenoble, dont je me souviens et qui ont pu m'intégrer de la même façon pendant mes séjours et que je remercie infiniment : Christophe, Sylvain, Ossama, Thomas, Corentin, Jamini, Cheikh. Puis, à Cracovie, je remercie Rafal pour son aide toujours bienvenue et sa façon toute personnelle de partager ses points de vue. Je remercie bien entendu Marek Kolmer, sans qui je n'aurais sûrement pas eu tous ces résultats et qui a grandement contribué à mon apprentissage sur le 4-STM. Il a toujours été patient et joignable par mails et m'a épaulée lorsque j'utilisais les équipements UHV. Enfin, concernant le laboratoire du CEMES, et compte tenu du grand nombre d'arrivées et de départ de ses membres, je citerai Marc, Loranne (son humour et sa familiarité réconfortante font toujours plaisir), Julien DdB, Chloé, Christina, Victor B, FX, Thibault, Colin, Galangu, Maxime B, Jorge, Maxime V (pour sa patience, ses conseils), Luis Serrano, Luis

A, Iman, Audrey, Alessandro, Elie, Guillaume, Ariane, Armel, Thomas, Arthur, Roberta, Nicolas B, Julien, Mathieu, Bart, Winnie, Giuseppe, Mayssa, Mohanad, LML, Caro, Upkar, Bulent (un grand merci pour sa patience, chapeau !), Frank ... j'en oublie beaucoup d'autres sûrement. Je remercie en particulier Rémi (pour son positivisme et sa contribution à me faire apprécier le cinéma), Vic (pour son enthousiasme, son flegme et son soutien), Peter (pour son économie, son amitié, sa présence et son humour destructeur), David R, Zofia, Wehyo (dont l'aide m'a été utile un bon nombre de fois, ses discussions si enrichissantes, son soutien et sa patience à partager le même bureau que moi), Benoît (pour son humeur massacrant, nos nombreuses discussions, son aide et son amitié déjà ancienne, qui fait toujours du bien) et Marie, qui m'a toujours montré son soutien chaque jour, parfois et souvent même, difficile, sa gentillesse, son écoute ou juste par sa présence.

Enfin, je remercie le FSL qui m'a permis de rencontrer Philippe, Laurie et David M (les Belges de Mons !), Thomas (Toto de Lille !), Tobias, Rémy, Brice, Sara (merci à elle d'avoir supporté le partage de la chambre avec moi), Rosine, Renaud, Claude V, Paul, Manuel, avec lesquels je garde encore des liens aujourd'hui.

Je remercie mes amis dont l'amitié date d'avant ma thèse, les astros (Gab, Arnaud, Wil, Audrey, Céline, Mika, Vincent, Jean...) et dont je connaissais déjà leur fidélité de longue date, Malik, Nils, Stella, Mathilde, Pierre Mg, Marc B, Lionel, Sandra, Iza, Flo, Stefano...

Sans toutes ces personnes et juste de par le fait de ne pas me sentir seule jour après jour, j'ai trouvé grâce à eux la force d'avancer et d'en arriver là aujourd'hui. Je n'oublie pas évidemment ma famille, maman, papa et le cousin, sans lesquels, rien de tout cela n'aurait vu le jour, pour leur respect de mon travail, pour leur soutien, leurs encouragements et leur patience (je sais que je peux être infernale parfois).

Cette thèse est dédiée à toi, mamie, à qui j'avais promis un exemplaire thèse, mais tu es partie trop tôt pour la voir écrite. Ton soutien, en vraie tête de mule, et ta curiosité envers la science, même si tu ne comprenais pas toujours tout, m'ont toujours inspirée et ont, sans nul doute, contribué à cette rédaction. Merci à toi.

"Quand on veut, on peut."

Delphine Sordes

Table des matières

1	Introduction	1
2	Le choix de la surface-support du circuit atomique	5
2.1	Les possibles surface-supports	5
2.1.1	Les surfaces-support à larges gaps : Al ₂ O ₃ , AlN, NaCl, Ca-COOH, SiO ₂ , h-BN	6
2.1.2	Les surfaces-support sans gap	7
2.1.3	Les surfaces-support à petit gap	8
2.2	Technologie de construction des circuits	10
2.3	Les contacts	11
2.3.1	De l'échelle du micron à la dizaine de nm	11
2.3.2	De l'échelle de la dizaine de nm au circuit atomique	12
2.4	Conclusion	16
3	Le Nanoprobe : le LT-UHV-4 STM	19
3.1	Le LT-UHV-SEM-4 STM	21
3.1.1	Le cryostat	22
3.1.2	Les 4 STM	22
3.1.3	Le SEM	26
3.1.4	Les mesures à deux pointes	28
3.2	La chambre de préparation des surfaces d'étude	31
3.3	La chambre d'impression	34
3.4	Les pointes STM	36
4	La surface d'or (Au(111)) avec le LT-UHV-4 STM	41
4.1	Préparation de la surface d'Or(111)	41
4.2	Mesures avec une pointe sur le LT-UHV-4 STM	43
4.2.1	L'imagerie au 4-STM	43
4.2.2	La manipulation d'atomes	47
4.2.3	Le contact atomique pointe-surface.	49
4.3	Mesures à deux pointes au LT-UHV-4 STM	53
4.4	Conclusion	59

5	La surface Si(100) :H-(2×1) avec une pointe du LT-UHV-4 STM	61
5.1	La caractérisation du Si(100) :H-(2×1)	61
5.2	La fabrication <i>ex situ</i> - échantillon A	64
5.3	Les particularités des échantillons encapsulés	66
5.4	La fabrication <i>in situ</i> - échantillon B	70
5.5	Comparaisons et résultats - échantillons A et B	74
5.5.1	Structures atomiques et défauts	74
5.5.2	Imagerie atomique	79
5.5.3	Mesure du gap apparent à la surface	81
5.6	Conclusions	82
6	Ecriture atome-par-atome sur la surface de Si(100) :H-(2×1) avec une des pointes du LT-UHV 4 STM	85
6.1	La construction atome-par-atome	86
6.2	La lithographie STM	91
6.3	Ré-adsorption d'un atome d'hydrogène	94
6.4	Application à la construction de plots de liaisons pendantes	97
6.5	Conclusions	100
7	Contacter une liaison pendante de silicium sur Si(100) :H-(2×1) avec le LT-UHV-4 STM	103
7.1	Rappels sur les types contacts	104
7.2	Les courbes I-z sur la surface de silicium passivée en hydrogène	107
7.2.1	Sur un dimère d'hydrogène	107
7.2.2	Au-dessus d'une liaison pendante de silicium	111
7.3	Discussion	112
8	Mesure de la conductance de surface avec des plots de liaisons pendantes	117
8.1	Mesures 2 pointes sur Si(100) :H-(2×1)	118
8.2	Mesures 2 pointes sur plot(s) de DBs	123
8.3	Conclusions	127
9	Conclusion générale	129
10	Annexes	133
10.1	Schéma d'approche de 2 pointes du 4-STM sur une surface	133
10.2	Barrière tunnel métal/vide/métal	133
10.3	Spectroscopie STS en fonction de la hauteur - partie mesure à 2 pointes sur Si(100) :H-(2×1)	136
10.4	Courbes I-V sur les plots de liaisons pendantes	136

10.5 Courbes I-Z sur H et DB sur l'échantillon B	137
--	-----

Chapitre 1

Introduction

À la fin des années 1950, la réduction en taille des composants électroniques lithographiés à la surface d'un semi-conducteur est en marche. La mise en évidence du rôle des macromolécules, que sont les protéines dans les processus vitaux, de même que la demande technologique créée par la guerre froide, ont certainement ouvert la voie à cette miniaturisation. En 1969, les travaux du chimiste H. Taube [21] sur les mécanismes de transfert d'électrons intramoléculaires ont poussé les chercheurs de l'époque à anticiper les limites de cette miniaturisation et donc s'aventurer en deçà des macromolécules. En 1974, A. Aviram et M. Ratner ont alors démontré théoriquement comment une seule molécule organique de 1.2 nm de long pourrait se comporter comme un redresseur de courant, une fois connectée aux 2 électrodes métalliques d'une nano-jonction tunnel [5]. Avec cette molécule-diode, l'électronique moléculaire était née. En 1984, des modèles chimiques plus complexes ont été proposés par F.L. Carter [20]. Ces modèles visaient à intégrer un circuit électronique complet dans une seule molécule. F.L. Carter a ainsi anticipé le casse-tête technologique futur, de l'assemblage molécule-par-molécule d'un grand nombre de petites molécules dans un réseau complexe de nano-jonctions métalliques [20].

La fin des années 1950 marque le plein essor des microscopes électroniques, qui permettent l'observation de la matière à l'échelle atomique, avec le microscope à émission de champ (FEM) [57]. Ce sera bientôt au tour du microscope à effet tunnel (STM) d'accéder à la résolution atomique. Ce microscope, inventé par G. Binnig et H. Rohrer au début des années 80 [15], a servi, tout d'abord, à l'observation de la surface des semi-conducteurs, puis, à l'obtention d'une résolution atomique de surface. En 1986, et en 1987 J.A. Golovchenko [32, 11] démontre expérimentalement le mécanisme de transfert d'un seul atome de la pointe du STM vers une surface de Germanium. Grâce à sa pointe métallique contrôlée à 0.1 nm près au-dessus d'une surface métallique, le STM permet d'accéder mécaniquement à la molécule unique, et à l'atome individuel. Des caractéristiques courant-tension de la jonction tunnel STM peuvent alors être enregistrées sur un seul atome de la surface, pendant quelques

secondes, ce qui est bien sûr impossible avec un FEM. Les études de contact pointe-adsorbat isolé ont connu un fort développement avec les travaux de J.K. Gimzewski et coll. [31], puis ceux d'A. Aviram et coll. [4] et enfin, de D. Eigler [28] dans son effort pour amener le STM à une précision verticale de 0.01 nm. La première mesure de résistance électrique d'une seule molécule adsorbée sur l'Au(110) a été réalisée par C. Joachim et coll., en 1995, selon cette technique d'approche progressive de l'apex de la pointe STM au contact d'un seul C60 sur une surface [39].

À la même période, le dessin des circuits électroniques est ramené à l'échelle atomique par Y. Wada [86] ainsi que l'étude de M. Aono [43] et de P. Avouris [6] de la modification nanométrique par STM d'abord, puis à l'échelle atomique, d'une surface de silicium, bien préparée en ultra vide (UHV). Ces travaux avaient déjà pour finalité immédiate de dépasser l'électronique moléculaire naissante et à long terme de concevoir des composants électroniques élémentaires, comme une diode ou un commutateur à l'échelle atomique [27]. La mesure de la résistance électrique d'un ou deux atomes de Xénon est réalisée par D. Eigler en 1996 [92]. Il devient alors envisageable de fabriquer atome-par-atome avec la pointe d'un STM, un circuit électronique à l'échelle atomique, en utilisant la surface d'un semi-conducteur bien préparée à l'échelle atomique.

En parallèle de ces premières mesures très précises avec un STM, il est possible de réaliser de manière statistique un grand nombre de mesures de la conductance de fils atomiques métalliques de quelques atomes de long [61], ou d'une seule molécule [58] avec la technique des jonctions cassées. Cette possibilité renforce l'intérêt pour le développement d'une technologie totalement plane, applicable aux circuits électroniques atomiques et moléculaires. On assiste alors à l'atteinte des limites de la nano lithographie électronique [35] permettant la nano fabrication de nano jonctions métal-isolant métal totalement planes de distance inter-électrodes de l'ordre de quelques nanomètres. Cependant, la précision atomique nécessaire pour l'Electronique mono-moléculaire ("méthode F.L. Carter") ou pour l'Electronique atomique ("méthode Y. Wada") [72] n'est pas atteinte.

Ce faisant, le STM continue d'évoluer ; il fonctionne désormais en l'ultra-vide et à très basse température, avec une stabilité mécanique qui permet de rester plus d'une heure en contact électronique vertical avec un seul atome de la surface. Ce besoin de passer en technologie plane pousse des laboratoires au Japon, en Allemagne, au Canada et en France à développer les STM multi-pointes. La première version d'un STM à 4 têtes est commandée à la fin des années 90 par la société Hitachi à l'équipementier Omicron. S'en suivra trois générations de STM à 4 pointes, la dernière a été utilisée pour la première fois pour cette thèse : le LT-UHV 4-STM.

Pendant la mise au point de cette nouvelle génération de STM à 4 pointes, dont les performances sont maintenant identiques par pointe aux meilleurs LT-UHV-STM, la recherche technologique sur la fabrication de véritables puces électroniques, capables à la fois de passer du nano- au micromètre et d'enfin garantir la précision atomique de la construction des circuits, s'est développée avec la mise au point des premières puces à contact en face arrière. Cette technique préserve la précision atomique sur la face avant de la puce [54]. Dans cette thèse, nous avons utilisé les premières puces en silicium " face avant-face arrière " produites pleine plaque 200 mm par le CEA-LETI [46].

Au Chapitre 2, une analyse détaillée est présentée sur les différents supports solides possibles, dont ces puces silicium " face avant-face arrière ", pour permettre la construction et la mesure (avec une précision atomique) d'un circuit construit atome-par-atome, à l'aide de la pointe d'un STM, en laboratoire (et en technologie planaire). En l'état actuel de la technologie, le choix de la surface Si(100)H-(2×1) se justifie donc pour cette thèse. Le tout nouveau LT-UHV 4-STM, installé en octobre 2014 au laboratoire, est entièrement décrit au Chapitre 3. Le Chapitre 4 présente l'utilisation de la surface Au(111) pour mettre au point et stabiliser ce nouvel instrument afin de le mener, par pointe, au meilleur des LT-UHV-STM à une pointe. Au Chapitre 5, nous passons à notre surface Si(100)H obtenue, soit à la surface des puces « face avant-face arrière » produites par le CEA-LETI, soit fabriquées *in situ* dans le LT-UHV 4-STM de l'Université de Cracovie. Généralement pratiquée avec un LT-UHV-STM à une pointe, l'écriture atome-par-atome, par manipulation STM verticale d'un atome d'hydrogène unique sur Si(100)H, est étendue au LT-UHV 4-STM, au Chapitre 6. Atteignant des précisions inférieures à 0.005 nm, les premières mesures du contact mécanique, électronique et chimique d'une des pointes du LT-UHV 4-STM, en contact avec une seule liaison pendante sur Si(100)H, sont décrites et discutées au Chapitre 7. Les premières mesures à 2 pointes STM, avec une précision atomique, sur des plots de contact, construits atome-par-atome sur la surface Si(100)H, sont présentées au Chapitre 8. Nous terminerons par une conclusion mettant en lumière les perspectives envisagées pour la finalisation de la construction de ces circuits atomiques viables, tout en effectuant un bilan de notre étude.

Chapitre 2

Le choix de la surface-support du circuit atomique

La construction d'un circuit atomique, stabilisé par une surface-support, suppose la détermination de critères pour choisir cette surface-support, en particulier ses conditions de fabrication, ainsi que la manière d'exploiter les propriétés électroniques de cette surface : stabilisation de ses reconstructions, dépôts ou non de nano-plots métalliques de mesures, maîtrise des courants de fuite en surface et sous la surface, entre nano-plots. Cette surface doit d'abord pouvoir être imagée sans être détruite par des techniques d'imagerie douces sans contact telles que le STM ou le NC-AFM permettant également l'obtention de la résolution atomique en surface.

Pour expliquer le choix de notre surface-support, nous nous baserons sur les caractéristiques des différentes surface-support connues déterminant la manière dont le circuit va être construit et finalement aux techniques envisageables pour mesurer ce dernier. Le wafer supportant cette surface devra finalement être transportable, ce qui ajoute une dimension de nano-packaging dans le choix de notre surface-support [46].

Nous concluons le choix de la surface-support qui a été notre surface de travail et notre cible pendant une grande partie de cette thèse.

2.1 Les possibles surface-supports

Les surface-supports dont nous allons discuter dans ce chapitre peuvent d'abord être classées suivant la valeur de leur gap électronique de surface, sans négliger également dans certains cas l'influence du gap électronique du cristal supportant et stabilisant cette surface :

- un large gap > 5 eV
- un gap intermédiaire, entre 1 et 3 eV
- pas de gap

Un des critères à minimiser est le niveau de courants de fuite que nous sommes capables d'atteindre avec nos surfaces. Une surface plus isolante peut de ce fait être plus à même d'empêcher les courants de fuite du circuit sur la surface-support.

2.1.1 Les surfaces-support à larges gaps : Al_2O_3 , AlN , NaCl , CaCOOH , SiO_2 , h-BN

Tout d'abord, une étude réalisée sur la surface de SiO_2 en 1998 [72], a démontré la possibilité de réalisation de nano-jonctions planaires métal-isolant-métal allant jusqu'à 5 nm de largeur. La fabrication de cette nano-jonction passe par l'utilisation de techniques telles que le dépôt de résine PMMA et d'évaporation métallique pour réaliser les plots de contact. La structure ainsi que la jonction elle-même ont été construites par des techniques de gravures chimiques et à faisceau électronique. La jonction a été imagée en AFM, de part le caractère isolant du SiO_2 (gap autour de 9 eV). Elle ne permet ni l'imagerie STM, ni la construction de structures atomiques.

Dans [85], le cristal plan de saphir (Al_2O_3 , de gap autour de 9 eV) sert de surface de déposition pour des molécules s'auto-assemblant en surface. L'arrangement en chaînes de polymères sur la surface dépend fortement des forces électrostatiques de la surface. Sur le saphir, on doit déposer une couche de graphène, écrantant ces forces entre les molécules et la surface-support : les molécules formeront de monocouches planes en surface. L'imagerie s'effectue en NC-AFM. La couche sous-jacente de graphène pourrait permettre la construction de contacts de mesures électriques.

La surface cristalline de chlorure de sodium, de gap 8,9 eV, a été utilisée récemment pour isoler électroniquement des molécules organiques planes déposées à la surface d'un métal. Les couches de NaCl sont déposées par croissance sur un cristal métallique (cuivre ou or) [79, 51]. Il est également possible de créer des lacunes atomiques de Cl en polarisant la pointe STM autour de 8 V et de déplacer ces dernières sur la surface par stimulations électroniques (voir Figure 2.1). De petits fils atomiques sont ainsi construits sur la surface. Mais les interactions inter-lacunes suivant les deux directions cristallographiques [011] et [001] étant importantes, il est difficile, avec ces lacunes, de construire des circuits électroniques complexes à l'échelle atomique, tout en tenant compte des contraintes liées au caractère iono-covalent du cristal de NaCl [83].

La surface de h-BN [55], de gap proche de 6 eV, est encore un bon cristal isolant. Il est possible de polymériser une mono-couche de molécules par irradiation UV et former alors des fils moléculaires sur la surface. Ces fils sont aléatoirement créés sur la surface et ne peuvent pas être manipulés, rendant difficiles leur caractérisation électrique.

Le dépôt de molécules sur la surface cristalline de calcite de gap autour de 5 eV [42], est également en cours d'étude. La BPDCA s'auto-assemble en suivant les reconstructions de la surface-support, formant également des chaînes de molécules côte-à-côte, planaires, que l'on pourrait caractériser. L'imagerie de la surface n'est réalisable qu'en NC-AFM.

Enfin, avec un gap de surface supérieur à 3 eV et un gap bulk de 6.2 eV, la surface de l'AlN ne peut être imagée, qu'en nc-AFM. Cette surface pourrait permettre le support de molécules à sonder, à cause du peu de couplage entre la surface (gap important) et la molécule. Par ailleurs elle est connue depuis les années 80 pour la croissance de différentes espèces métalliques à sa surface [62]. Une fois le mode de croissance contrôlé, les structures résultantes pourraient servir de plots de contacts pour les molécules découplées des états de surface, les études sont en cours au laboratoire.

Cependant, les croissances de nano-plots métalliques sur ces surfaces de façon à créer des structures cristallines atomiques sont, actuellement, très peu reproductibles et souvent les plots ne peuvent pas être déplacés sur la surface pour former une structure d'inter-connecteurs planaires. De même, la manipulation atomique est rarement possible pour la construction d'un fil atomique conducteur.

2.1.2 Les surfaces-support sans gap

Les surfaces sans gap ne sont à considérer dans notre discussion que dans la mesure où une manipulation à l'échelle atomique sur leur surface est possible pour construire des circuits atomiques qu'il faudra bien sûr, ensuite, isoler. Ce n'est pas le cas à la surface des métaux nobles. Par contre, et cela dès ses débuts, le graphène a fait l'objet d'une grande attention. On trouve même des propositions de circuits à l'échelle atomique et de petits transistors moléculaires supposés pouvoir être découpés pratiquement atome-par-atome dans une monocouche de graphène[60]. L'ajout d'une surface isolante-support est également requise pour servir de support à la mono-couche, par exemple, par une croissance directe [82].

La manipulation atomique par STM reste pourtant ici encore impossible à cause de la forte conduction de surface, puisque ce dernier ne possède pas de gap électronique. Cependant, il est possible de créer des lacunes de carbone en surface par irradiation d'un faisceau d'ions He^+ de moins de 1 nm de diamètre. La concentration en lacunes influe sur le caractère isolant, par un effet de localisation électronique d'Anderson, de certaines zones à la surface du graphène. La densité nécessaire de défauts est très faible (inférieure 1,3 %) [59]. Cependant, cette technique n'est pas sans dommages potentiels de toute la zone irradiée par les ions, y compris de la

surface-support de la mono-couche de graphène. Ce procédé n'est donc pas encore entièrement contrôlable.

2.1.3 Les surfaces-support à petit gap

En parallèle, la surface des semi-conducteurs a également été explorée. Des semi-conducteurs lamellaires à petit gap tels que le MoS₂ ont d'abord été envisagés [94]. Ce dernier est stable à température ambiante et constitué d'une alternance de couches à l'intérieur desquelles les atomes de molybdène et de soufre sont liés par des liaisons covalentes. Le gap électronique de surface pour une mono-couche de MoS₂ est d'environ de 1,8 eV. Il est possible d'extraire les atomes de soufre un-par-un de la surface atomique grâce au STM [37]. Cependant, ceci n'a jamais été réalisé de façon reproductible, même s'il a été démontré que ce type de structure de bandes électroniques permettrait la réalisation de fils conducteurs de section atomique. Lorsqu'on place deux électrodes d'or aux extrémités du fil, la longueur du fil n'a pas d'influence sur sa conductance théorique (cette dernière ne diminue plus), puisque la localisation électronique sera toujours importante le long du fil [94], il s'agit donc d'un régime ballistique de transport. Le grand avantage de cette surface MoS₂ est que, la croissance de nano-plots d'or faiblement liés à la surface [25], permet un déplacement de ces derniers par l'utilisation d'une pointe STM (voir section 2.3) [89]. Ces structures pourraient servir de plots de contact entre la structure atomique et l'appareil de mesure. Ce matériau a finalement comme inconvénient majeur de ne pas être disponible et accessible facilement : ce dernier est assez rare en tant que minerai naturel et sa croissance ne produit actuellement que de trop petites surfaces.

Si la surface d'un matériau comme le MoS₂ est difficile à exploiter, la surface d'autres semi-conducteurs peut également être passivée notamment à l'hydrogène¹. Les semi-conducteurs concernés possèdent un gap électronique qui se voit élargi lorsqu'on passive la surface de ces derniers. Durant cette étape, on crée et sature les liaisons pendantes du silicium de surface. Une fois ce gap augmenté il est possible de manipuler la surface en créant des défauts atomiques de surface, tels que des liaisons pendantes, faisant apparaître des états électroniques à l'intérieur du gap de surface ainsi créée. Ces surfaces sont manipulables par STM, en appliquant des impulsions de tension visant à désorber un par un les atomes d'hydrogène. Suivant les semi-conducteurs employés, le gap de surface élargi devient plus ou moins important, à savoir :

- du gap de surface du Ge(100) de 0,6 eV au gap de surface du Ge(100) :H de 1,1 eV [88]

1. On peut d'ailleurs considérer que la surface du MoS₂ est en réalité une mono-couche bien particulière de Mo passivée de manière très stable au soufre.

- du gap de surface du Si(100) de 1,1 eV au gap de surface du Si(100) :H de 2,1 eV

Dans le premier cas, la création de liaisons pendantes de germanium à des niveaux de tensions (liés au niveau de dopage du substrat) autour de +1,6 V se produit pour un courant tunnel de 1 nA. Ces états créés sont stables et facilement accessibles en spectroscopie STS du fait de ce faible gap en surface ([44]). Cependant, ce faible gap empêche la création d'un grand nombre d'états qui seront, finalement, très localisés en énergie. De plus, ces états qui sont très proches de la bande de conduction du germanium passivé, auront un courant de fuite vers les états du bulk.

Dans le second cas, pour le silicium passivé, la création de DBs se réalise à des niveaux de tension autour de +2,5 V (voir Figure 2.1). La création des états de surface a lieu pour des niveaux d'énergie se situant autour du milieu du gap de surface, théoriquement. Ceci implique un niveau de courant de fuite minimal avec les états du bulk. La structure de bandes associée laisse entrevoir une grande possibilité de création d'états de surface distincts par STM. Ces estimations théoriques seront passées rapidement en revue dans les sections suivantes.

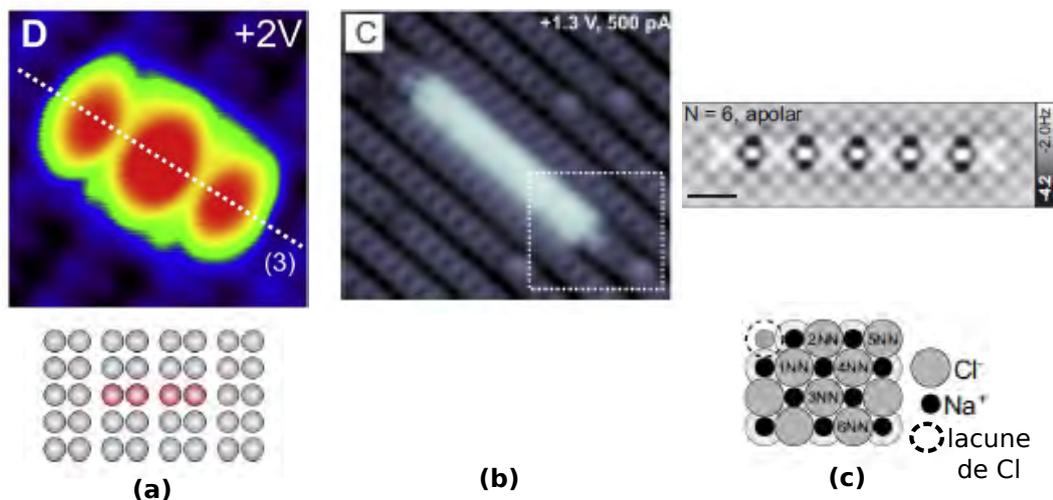


FIGURE 2.1 – Structures de liaisons pendantes (conditions de fabrication, voir texte) de, (a) Silicium imagées au LT-UHV-STM à 10pA, la tension de polarisation est indiquée sur chaque image [47] (b) Germanium (12 liaisons pendantes à la suite) imagées au LT-UHV-STM et (c) Chlore (pour 6 lacunes créées en configuration 5NN du schéma) imagées au LT-UHV-AFM à [79].

Le Si(100) :H-(2×1) est actuellement la seule surface-support, avec le graphène, offrant la possibilité d'être élaborée par wafer. Le graphène n'étant pas exploitable pour la conception de structures sub-nanométriques, le silicium passivé devient notre seul choix de surface-support pour cette thèse et une filière d'exploration pour le CEA-LETI.

2.2 Technologie de construction des circuits

L'utilisation d'outils de manipulation à l'échelle atomique, tels que le STM ou le NC-AFM, permettent l'emploi des atomes eux-mêmes ou de molécules sur la surface considérée dans la fabrication de circuits à l'échelle atomique. Il existe alors différentes techniques. On peut résumer ces dernières en fonction des exemples cités dans la section précédente, dans le tableau 2.2.

La <i>surface-même</i> est modifiée	Passivation de la surface NaCl, MoS ₂ , Si:H, Ge:H	Mono-couche auto-assemblée en surface HOPG:SAM, h-BN:SAM	Croissance par mono-couche sur une surface SiC:graphène
La <i>matière est déposée sur la surface</i>	calcite:BPDCa SiH:chaînes carbonées HOPG:polymères		

FIGURE 2.2 – Classement des différents exemples reliés aux techniques existantes de modification des surfaces, pour la construction de circuits moléculaire et atomique.

Dans le cas de l'utilisation de la surface-même pour la construction de fils atomiques, on utilise les propriétés physico-chimiques de surfaces passivées pour créer le circuit en désorbant les atomes superficiels. La structure est alors intégrée à la surface-support et les caractéristiques électroniques du circuit sont créées par la position de l'atome (ou du défaut d'atome) lui-même dans la structure (voir Figure 2.1).

Les techniques d'auto-assemblage sur surface sont également très populaires. On peut citer le cas d'une mono-couche moléculaire auto-assemblée créée sur une surface de HOPG. Cette surface sert à stabiliser les molécules ajoutées à la surface et déplacées grâce à la pointe STM. Cette dernière sert également, à polymériser les chaînes de polymères constituant la surface et, à fixer les molécules de surface par excitation électronique induite toujours par la pointe STM. Cela crée des fils moléculaires dont certains peuvent s'hybrider avec des molécules actives [85]. Cette surface de mono-couche auto-assemblée a le même rôle que la surface de Si (mentionnée plus haut) qui stabilise des atomes d'hydrogène.

En ce qui concerne le dépôt de matière sur la surface, on réalise un dépôt moléculaire sur la surface de façon à finalement n'obtenir que des molécules indépendamment disposées sur la surface. La chimie mise en œuvre dans la synthèse de la

molécule est essentielle pour obtenir un circuit moléculaire stable sur la surface. Les états de la molécule sont alors découplés de la surface pour former le circuit électronique. La manipulation moléculaire est effectuée directement à l'aide du STM.

Dans cette thèse, nous avons opté pour une surface pouvant être à la fois manipulée atomiquement et pouvant également accueillir des molécules organiques [66, 46]. Le Si(100) :H-(2×1) satisfait ces deux critères. Il pourrait également être adapté à l'apport d'étapes technologiques supplémentaires dans une éventuelle hypothèse de transfert de surfaces.

2.3 Les contacts

Nous nous intéresserons ici aux technologies possibles pour permettre de mesurer un courant électronique passant au travers d'un circuit électronique construit à l'échelle atomique, et ce, en technologie planaire. Il n'existe pas actuellement de technologie complètement planaire permettant de passer, en une seule étape, de manière continue et avec le même matériau conducteur, de l'échelle atomique à l'échelle de la dizaine de microns. Il faut nécessairement utiliser plusieurs étapes technologiques ainsi que plusieurs matériaux différents le long des électrodes de contact menant à l'échelle atomique. Même si une pointe STM n'est pas une technologie planaire, elle est un bon exemple de passage continu de l'échelle de 100 microns à l'échelle atomique avec idéalement le même matériau. Comment donc faire de même en technologie planaire ?

2.3.1 De l'échelle du micron à la dizaine de nm

La nano-lithographie par faisceaux électronique est bien maîtrisée. On peut citer comme applications possibles la réalisation de contacts métallisés sur la surface. On réalise des masques que l'on vient disposer au-dessus de la surface, sans toucher cette dernière. Puis on pulvérise le métal de façon à obtenir des nano-plots de contact sans utiliser de résine, on revient alors sur la technique utilisée dans [72] sur SiO₂ mentionnée dans les paragraphes précédents pour laquelle la jonction créée atteignait 5 nm.

Toujours en configuration de contacts coplanaires, on peut citer les premiers essais de fabrication d'électrodes multiples [19] construites en utilisant la lithographie à faisceau d'électrons sur une surface de SiO₂. Ainsi, une vingtaine d'électrodes (de largeur de 18 nm) disposées de manière optimale en cercle ont été réalisées pour une distance inter-jonction de 200 nm.

Il est à noter que, les contacts de mesure utilisés dans [87] sont composés d'aluminium et sont réalisés sur la surface par lithographie hors UHV. Ces techniques de lithographies, optiques notamment, sont communément utilisées dans les circuits de micro-électronique. En ce qui nous concerne, elles ont le principal inconvénient de ne pas être contrôlables à l'échelle atomique.

On note également la lithographie STM dépassivant une surface de Si :H, déjà mentionnée plus haut et utilisée dans [64] par émission de champ. Les formes ainsi obtenues sont larges d'une dizaine de nm et peuvent courir sur quelques centaines de nm et une exposition au PH₃ dope ensuite fortement ces aires dépassivées. Enfin, des électrodes en aluminium sont fabriquées pour relier ces nano-fils à l'appareil de mesure.

Les contacts planaires cités ci-dessus sont donc formés par des structures conductrices 2D (ou quasi-2D) ou comme pour le cas des pointes STM de structures verticales. Il s'agit ici d'une hétéro-structure de surface servant de connecteur circuit atomique-appareil de mesure. Cette technologie est bien adaptée aux conditions LT-UHV.

2.3.2 De l'échelle de la dizaine de nm au circuit atomique

Plusieurs possibilités d'architectures de contacts sont, de la même manière que précédemment, envisageables à ces échelles, et influent plus ou moins sur la structure électronique de l'interface surface/contact. Ainsi différentes techniques ont été envisagées :

1. la croissance d'îlots métalliques sur AlN, Si, SiH². Cependant, le problème important réside dans le fait que les plots ne peuvent pas être déplacés sur la surface à cause des liaisons plot-surface.
2. le transfert d'îlots métalliques sur Si(100) :H-(2×1) , par exemple (voir dans la suite).
3. la création de zones dopées permet par lithographie STM (utilisée précédemment notamment par Simmons & al.), d'atteindre l'extrémité atomique du fil, par imagerie STM à résolution atomique de la surface. Il s'agit d'utiliser des zones implantées en dopants proches de la surface de Si(100) (également présentées dans la suite) . Ces aires forment des contacts rapprochés autant que la diffusion des dopants, après traitements successifs de la surface, le permet.

2. Dans le cas d'îlots d'argent par exemple [74], les atomes d'argents diffusent, lors de la croissance, préférentiellement sur les liaisons pendantes pour former des agrégats. Les formes obtenues ne sont pas tout à fait contrôlables et ces agrégats ne peuvent pas être déplacés sur la surface.

Ces structures dopées font partie de la surface, d'où l'emploi de la dénomination planaire[73]. Ces derniers étant conducteurs, ils peuvent en effet permettre de contacter les extrémités des fils et de passer ainsi directement et dans le même matériau d'une échelle de 100 nm à l'échelle atomique. La difficulté dans le cas de cette technique réside dans le fait qu'il faut faire croître en épitaxie une couche de Si sur tout le dispositif pour fermer le gap électronique des contacts et obtenir un contact conducteur.

Les deux techniques sur lesquelles se portent notre intérêt sont la lithographie STM et l'utilisation d'hétéro-structures de connections telles que les nano-plots métalliques d'or.

Concernant la nano-lithographie STM, Lyding *&al.* dans [76] ont démontré la possibilité de réaliser des nano-structures de 5 à quelques dizaines de nanomètres de façon reproductible et rapide sur une surface de silicium passivé. Ils utilisent pour ce faire différents types de pointes et le STM en mode émission de champ. De même, Randall *&al.* [68, 69] ont automatisé le procédé à température ambiante de façon à former des fil de l'angström à quelques dizaines de nm de largeur possibles. Un algorithme numérique repérant les positions des dimères d'hydrogènes sur la surface de Si(100) :H-(2×1) a également été conçu pour aller plus loin dans l'automatisation de la procédure.

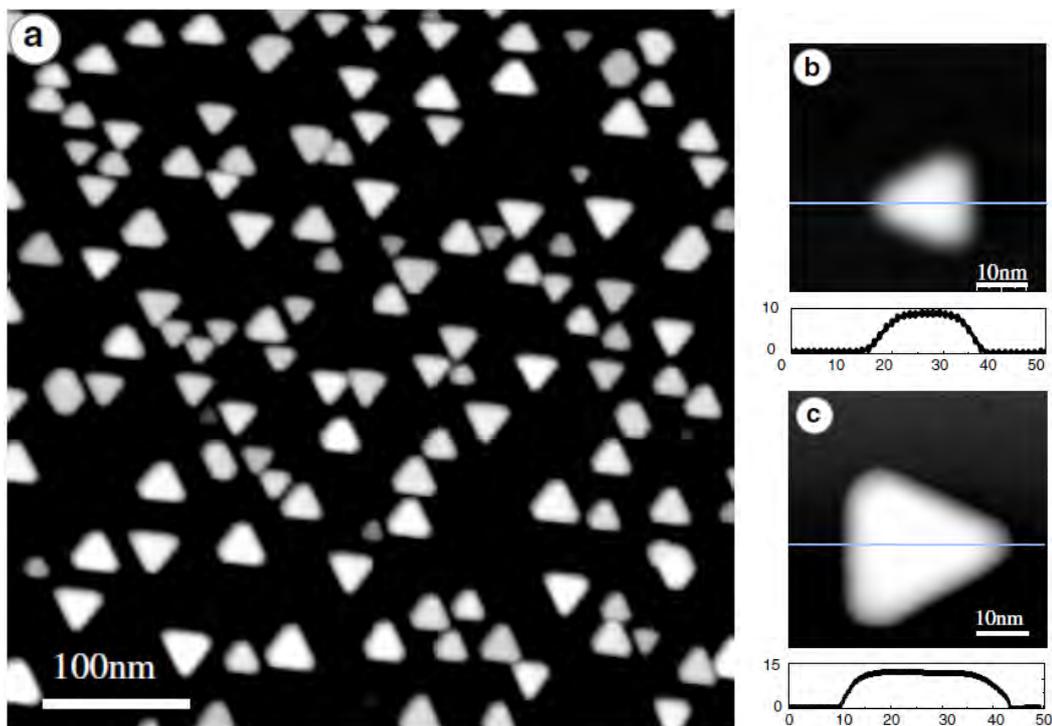


FIGURE 2.3 – Îlots d'or obtenus par croissance sur MoS₂ et imagés ici par balayage STM (20pA ; 1 V) [89].

Pour le deuxième type de contacts de circuits atomiques, les nano-plots métalliques transférables pour l'UHV, Deng & *al.* [25] ont démontré qu'une surface de transfert telle que le MoS₂ permettait la croissance d'îlots d'or quasi-2D de forme triangulaire d'environ 30 nm de côté. Les tampons de MoS₂ à la surface de ce dernier sont réalisés par photolithographie de façon à ce que les tampons soient plats et carrés. Ensuite, les îlots d'or croissent sous la forme d'un nano-cristal suivant des dimensions dépendant de la température de dépôt et de dégazage de la surface de MoS₂ (voir courbe en [24]). Le plus fort taux de concentration d'îlots en surface est obtenu pour une température de dépôt et de dégazage de 400°C (voir schéma et images de la Fig. 2.4).

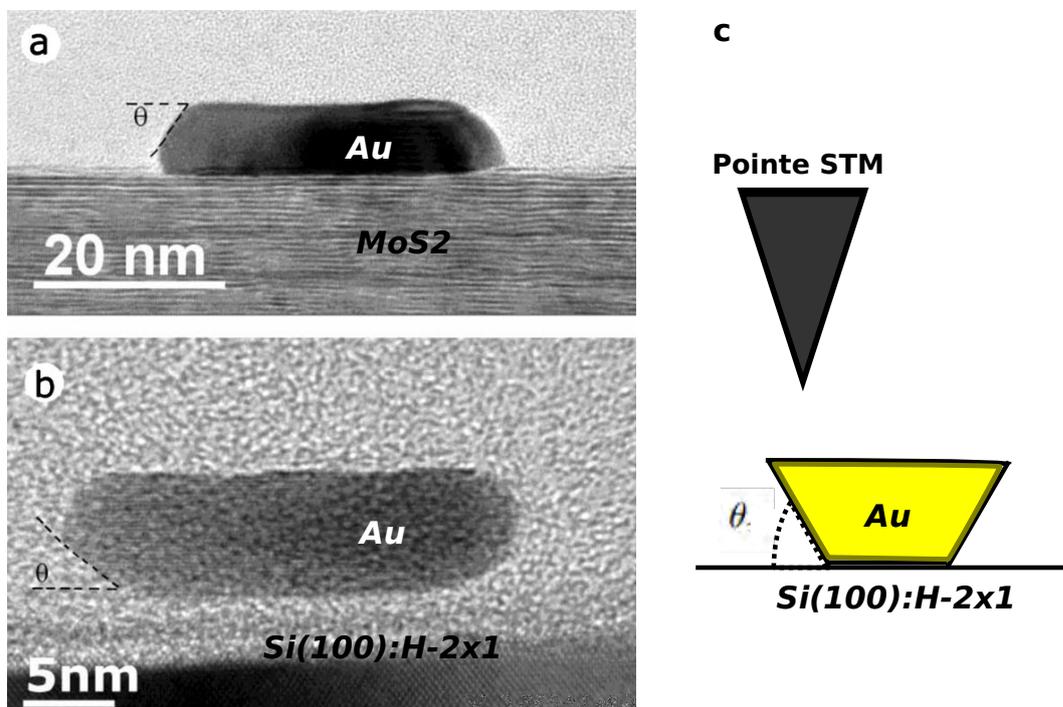


FIGURE 2.4 – Image TEM en vue de côté d'un îlot d'or sur un tampon de MoS₂, en (a). En (b), image TEM d'un îlot d'or transféré sur la surface de Si(100) :H-(2×1) . θ désigne l'angle entre le dessus de l'îlot d'or et la facette adjacente. Cet angle sert de repère sur le plot, lorsque ce dernier est transféré sur la surface de Si :H. En (c) le schéma du plot sur Si :H [24].

Les îlots d'or sont ensuite directement transférés sur la surface de silicium passivé à température ambiante avec 8 % de succès. Les îlots gardent la même forme pour ceux qui sont transférés (voir image-TEM, Fig. 2.4) mais sont donc inversés comparés à leur mode de croissance sur le MoS₂. Ceci posera problème dans la suite après leur transfert sur la surface de Si(00) :H-(2×1) , puisque, vus de dessus, il sera impossible d'estimer la position du bord inférieur de l'îlot (Fig. 2.4).

Ces îlots peuvent être déplacés par STM à la surface du MoS₂ suivant différents régimes [89] :

- à faible courant tunnel (pointe éloignée de la surface), les interactions de Coulomb prédominent et les îlots se chargent : le déplacement des îlots se fait dès lors que la force de répulsion électrostatique surpasse la force d'adhésion de l'îlot
- à fort courant tunnel (pointe approchée de la surface), les interactions faibles van der Waals prédominent. Lorsque la pointe est suffisamment proche, l'adhésion des îlots n'est pas suffisante et l'îlot se déplace suivant un mouvement de "stick and slip".

Ces comportements électroniques et mécaniques observés par les îlots sur le MoS₂, pourraient permettre la possible manipulation de ce genre d'îlot, une fois transféré à la surface du silicium passivée.

Enfin, le dernier type de contacts envisageables est l'inter-connecteur face arrière. Ce sont des contacts séparés de la surface verticalement et positionnés sous la surface considérée. Lwin & al. [54] font passer les électrodes de mesures par la face arrière de la surface réduisant alors toute altération de la surface en face avant. Cette architecture de contacts permet de séparer les deux procédés de construction de connexions de l'échelle nanométrique vers l'instrument de mesure macroscopique et, celle de la formation de la structure atomique à caractériser. Il s'agit d'une combinaison des hétéro-structures de contact vus précédemment.

Toujours dans [54], on utilise pour ces "inter-connexions" une surface de base de SOI (silicium-sur-isolant). Cette dernière est recouverte des deux côtés de nitrure d'aluminium de façon à isoler les futurs contacts des courants de fuite vers l'intérieur de la surface. La surface de SOI a été préparée par les techniques de préparations de surfaces atomiquement planes communes sous UHV pour obtenir une surface de silicium reconstruite et passivée. Une cavité est ensuite créée par photolithographie et la gravure s'arrête juste avant la couche de silicium du SOI.

Puis, pour former les contacts on pulvérise l'or sur la face arrière non percée. Ensuite, on utilise le FIB (focused-ion-beam) pour former des cavités. Ces dernières ont été optimisées de façon à obtenir la distance inter-électrodes la plus petite possible. On effectue, par la suite une implantation ionique de dopants (phosphore, bore ou arsenic). Les régions d'implantation doivent être fortement conductrices et ne doivent pas se recouvrir pour éviter les fuites de courant. Enfin, les cavités sont remplies de métal ici, le platine pour finaliser la connection aux électrodes d'or. Lors de la mesure du courant à travers les inter-connexions polarisées en tension, on mesure une caractéristique I-V correspondant à deux jonctions Schottky (métal/semi-conducteur) connectées tête-bêche. Il s'agit du choix d'architecture d'inter-connexions

qu'a suivi le LETI, de par le fort potentiel d'industrialisation qu'offre cette configuration.

Finalement, dans le cas des contacts non-coplanaires, les pointes STM, qui servent de sondes dans la mesure d'une caractéristique I-V sur la surface, peuvent alors mesurer cette caractéristique à travers le circuit atomique construit. Ces inter-connexions (pointes-circuit atomique) se font directement à l'intérieur du bâti UHV là où a également lieu la construction du fil. Dans [38], Voigtländer *& al.* se sont servis de deux pointes STM à résolution atomique (séparées de 500 nm à 2,5 μm) surmontées par un SEM, pour mesurer le transport électronique latéral sur Si(111)(7x7) et vertical, sur des plots de couches épitaxiées formant des nano-colonnes de quelques centaines de nm en hauteur et largeur.

De la même façon, Wolkow *& al.* dans [56] ont mesuré la conductance d'une marche atomique sur silicium en utilisant un système UHV multi-pointes STM, de leur propre conception. Une pointe STM haute résolution est entourée par deux autres pointes permettant le contact tunnel de la surface, surmontées d'un SEM à résolution de 2 μm .

Les contacts verticaux composés de pointes STM, utilisés jusqu'à présent, ne possèdent pas plus d'une des pointes à résolution atomique. Ceci implique que la position de la deuxième pointe ne peut pas se réaliser de manière atomique sur la surface à l'étude et de ce fait empêche d'accéder à un circuit de dimension atomique (quelques nm de dimensions).

2.4 Conclusion

Dans tous les cas énoncés dans cette section, le STM reste, pour le moment, un outil indispensable dans l'étude de la surface atomique elle-même (création du circuit atomique, localisation des contacts de ce dernier ainsi que sa caractérisation électrique).

Pour les plots de contact, nous avons choisi dans cette thèse d'explorer la nanolithographie STM directement réalisée sur notre LT-UHV-4 STM, muni de quatre pointes STM à résolution atomique.

Dans ce chapitre, nous avons vu que les surfaces-support, qui pourraient être utilisées pour la construction de circuits atomiques et/ou moléculaires, pouvaient avoir des gaps de surface différents et impliquer des techniques de construction de circuits atomiques/moléculaires suivant divers procédés, bien connus. Les connecteurs ou contacts utilisables sur les surfaces sont également multiples (plots de liaisons pendantes, plots d'or et un 4-STM). Le silicium passivé est une surface adaptée pour la

construction de circuits atomiques, de par son gap permettant l'ingénierie de structures de bandes et également la fabrication de circuits atomiques (et moléculaire) au UHV-LT-STM de façon à être exploité et ce, jusqu'à sa possible utilisation. Notre 4-STM sous UHV et LT est un outil tout indiqué dans la caractérisation de son comportement électronique à l'échelle atomique de surface. Le silicium passivé offre ainsi un choix de contacts coplanaire ou verticaux d'une grande diversité. Nous avons opté dans cette thèse pour les nano-plots de liaisons pendantes associés au 4-STM.

Chapitre 3

Le Nanoprobe : le LT-UHV-4 STM

Le 4-STM comprend 4 STM indépendants balayant la même surface, opérationnels à basse température et sous ultra-haut-vide (UHV). Ces conditions d'utilisation contribuent à stabiliser l'imagerie électronique et à limiter au maximum toute contamination extérieure. Le 4-STM a été installé au laboratoire, dans le bâtiment du Pico-lab à Toulouse par la société ScientaOmicron GmbH. Ce dernier a été livré en septembre 2014 et nous l'avons d'abord testé puis optimisé sur l'or monocristallin Au(111) [90] (voir chapitre 4).

Dans ce chapitre, le LT-UHV-SEM-4 STM (Figure 3.1) sera détaillé. On désignera, par simplicité, 4-STM l'ensemble du système regroupant les bâtis UHV, connectés, au LT-UHV-SEM-4 STM. Ce dernier est le premier système de ce type actuellement opérationnel au monde à avoir démontré sa capacité à imager une surface conductrice à l'aide de ses quatre scanners piézoélectriques, de façon indépendante et avec la résolution atomique, à basse température. Les pointes STM sont positionnées sur la surface par un microscope électronique à balayage (SEM) situé au-dessus d'elles. Sa précision est de l'ordre de la vingtaine de nm (voir section suivante). Le 4-STM a été installé dans une salle blanche de classe 1000 (ISO 3) maintenue à température constante par un système d'aération pour optimiser la stabilité des équipements électroniques et faciliter la préparation des surfaces.

Par ailleurs, ce dernier est installé sur un système amortissant de pieds pneumatiques et l'ensemble est placé sur une dalle en béton, comme le montre la Figure 3.1. Ce système permet de découpler au maximum le 4-STM, des vibrations mécaniques du bâtiment. On évite ainsi d'abîmer les pointes STM, tout en limitant l'apparition de bruit mécanique sur les signaux. De plus, le laboratoire est également équipé d'un réseau électrique propre sur lequel les équipements les plus sensibles au bruit électronique sont raccordés. Notre électronique d'acquisition est exclusivement alimentée par ce réseau. En augmentant de cette façon le rapport signal sur bruit, on obtient le signal le plus propre possible ne dépendant, uniquement, que des caractéristiques techniques des quatre électroniques d'acquisition du 4-STM lui-même.

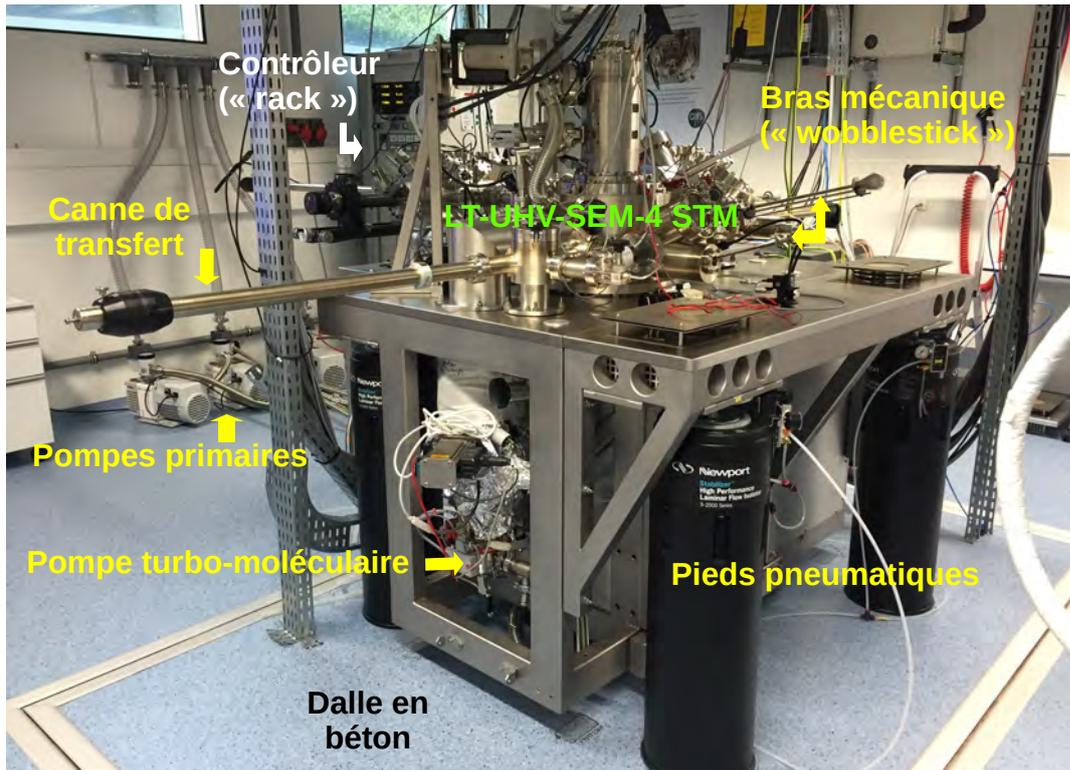


FIGURE 3.1 – Photographie détaillée du 4-STM installé dans la salle blanche du Picolab au CEMES.

L'ensemble du 4-STM est composé de trois chambres UHV : la chambre de préparation, la chambre principale ou d'analyse et la chambre d'impression plus polyvalente actuellement. L'échantillon peut circuler entre elles à l'aide de cannes de transfert, l'ensemble étant relativement compact dans l'espace permettant alors la réduction des trajets entre chaque préparation, limitant ainsi les contaminations. Les échantillons sont introduits par des "sas d'introduction" au nombre de deux sur le 4-STM, directement rattachés sur la chambre du LT-UHV-SEM-4 STM lui-même, mais également sur la chambre de préparation. Cette dernière est séparée de la chambre du 4-STM et de la chambre d'impression par des vannes étanches (voir Figure 3.1), limitant encore davantage la contamination de l'échantillon lors des transferts entre les différentes chambres. Cette isolation permet également l'utilisation de deux chambres en parallèle pour la préparation et l'imagerie STM, par exemple.

Chaque chambre est maintenue à une pression de base inférieure à 10^{-10} mbar, de façon indépendante. Pour ce faire, on utilise les techniques de pompage classiques de l'ultra-vide connectées par un dispositif automatique de vannes pneumatiques à chaque élément du 4-STM. Dans un premier temps, une pompe à palette permet d'atteindre un vide primaire autour de 10^{-3} mbar. Puis, une pompe turbo-moléculaire

(Pfeiffer Vacuum HiSpeed) prend le relais pour atteindre un vide secondaire autour de 10^{-6} mbar. Enfin, une pompe ionique (VARIAN Vacuum Technologies) permet d'obtenir un vide pouvant atteindre quelques 10^{-11} mbar. Pour compléter l'effet de la pompe ionique sur la qualité du vide, une pompe à sublimation de titane (TSP) vient se coupler à cette dernière de manière à maintenir une pression de base inférieure à 10^{-10} mbar. La lecture de pression dans chaque chambre est assurée par une jauge ionique. Il est à noter qu'un système de contrôle centralisé permet de stopper automatiquement les pompes ioniques et TSP ou de fermer une vanne lorsqu'il y a une détection de fuite à un certain seuil de pression ou une coupure de courant dans l'électronique associée. Cette installation vise à empêcher tout dommage sur le système de pompage.

Les procédures de maintien à ces niveaux de pression sont, par conséquent, assez longues et exigeantes. En effet, dans le cas d'une contamination dans le système ou dans le cas où une ouverture du système est nécessaire, on doit "remettre à l'air" ce dernier puis l'étuver. L'étuvage consiste à faire désorber les molécules d'eaux, en majorité présentes sur les parois du dispositif par chauffage de l'ensemble à plus de 100°C (125°C dans notre cas). Ce processus de chauffage est maintenu ainsi pendant plusieurs jours sous un pompage primaire grâce aux pompes à palettes et turbomoléculaires.

Dans la suite, une description plus détaillée du 4-STM sera effectuée. La première partie, consistera en une description de la partie centrale au 4-STM : le LT-UHV-SEM-4 STM. Ensuite, il s'agira de décrire les chambres annexes attachées, dédiées à la préparation d'échantillons. Puis, dans une dernière partie, nous nous concentrerons davantage sur un dernier élément essentiel de l'imagerie STM : les pointes.

3.1 Le LT-UHV-SEM-4 STM

La Figure 3.2 présente la chambre principale du système : le LT-UHV-SEM-4 STM. Lorsqu'on étudie une surface à l'échelle atomique, le choix de la température devient important. L'agitation thermique a pour conséquence d'augmenter la diffusion atomique en surface ainsi que les dérives thermiques des composants mécaniques du 4-STM, tels que les actuateurs piézoélectriques (ou scanner, dans la suite nommés PS), affectant de ce fait l'obtention de la résolution atomique sur les 4 STM. Il devient inévitable de travailler à basse température et sous UHV pour espérer s'affranchir du bruit thermique et stabiliser mécaniquement l'ensemble des 4 STM.

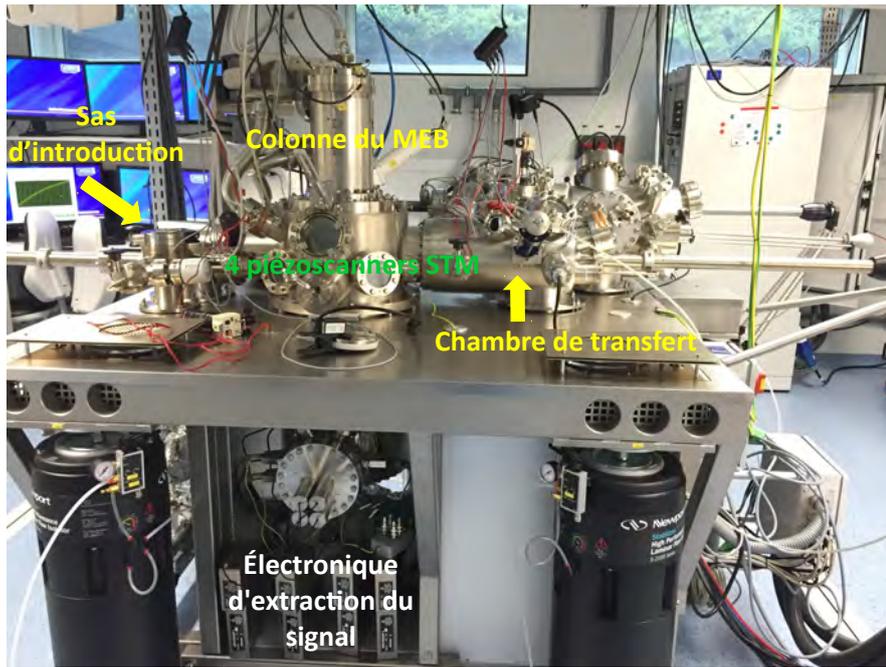


FIGURE 3.2 – Photographie détaillée de la partie STM et SEM appartenant à la chambre d'analyse du 4-STM.

3.1.1 Le cryostat

Le système de maintien à basse température sur notre 4-STM est assuré par un cryostat composé de deux réservoirs. L'un est construit pour la température de l'hélium liquide (LHe à 4,2 K) et est intégré à l'intérieur d'un autre à azote liquide (LN₂ à 77,7 K) de volume d'environ 10,2 L. L'enceinte intérieure (~ 5,8 L de volume) peut être refroidie à l'azote ou à l'hélium liquide. Elle thermalise les scanners et pointes STM ainsi que le support de l'échantillon.

La photographie de la Figure 3.3 montre les deux boucliers thermiques directement connectés aux réservoirs azote et hélium. Ces derniers protègent les quatre scanners des radiations thermiques. Pour accéder aux scanners depuis la chambre du 4-STM, on doit ouvrir les portes de chaque côté de la tête du cryostat. Une ouverture est également située au-dessus de l'échantillon pour que ce dernier soit accessible au faisceau électronique du SEM. Pour rendre le 4-STM plus compact et isolé mécaniquement du reste du bâti, le câblage électrique des 4 têtes STM est directement relié aux électroniques de contrôle par le passage indiqué par la flèche bleue sur l'image.

3.1.2 Les 4 STM

Lorsque les boucliers sont ôtés du cryostat, on accède au coeur mécanique du système : les 4 scanners piézoélectriques. Ces derniers sont terminés par les supports

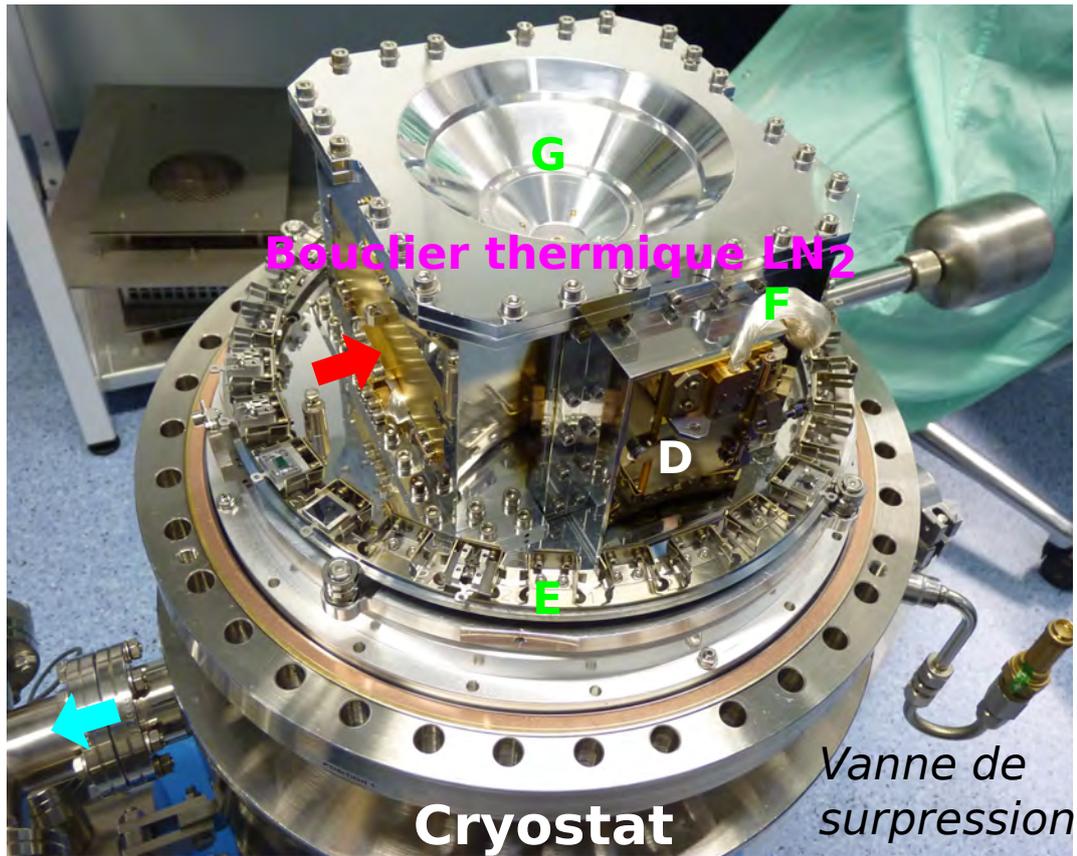
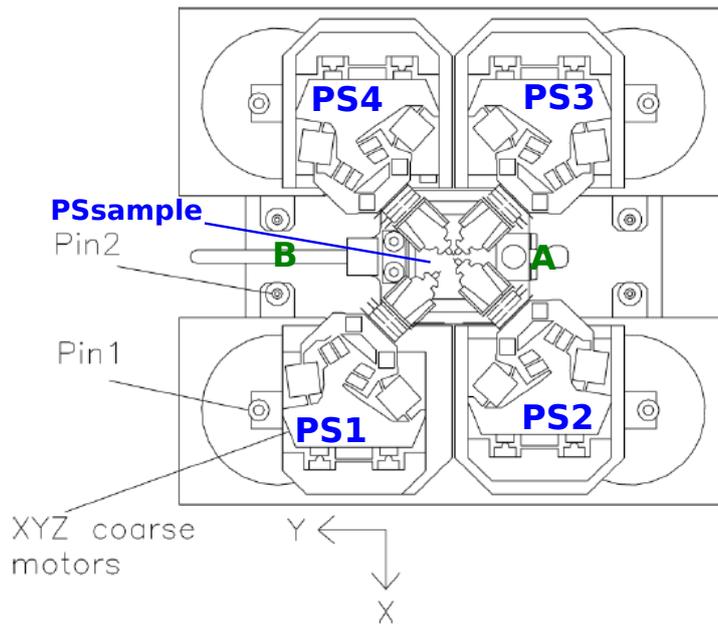


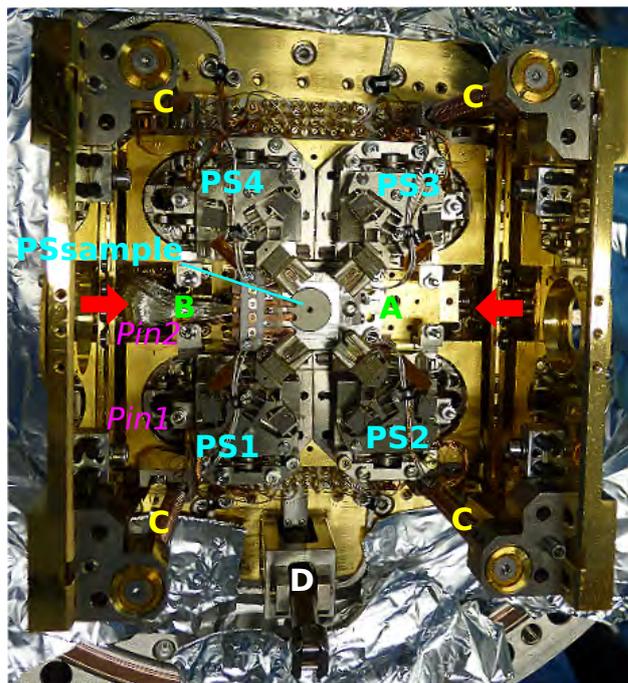
FIGURE 3.3 – Photographie du cryostat coiffé de ses deux boucliers thermiques protégeant les têtes STM. En G, le cône d'accueil du SEM au-dessus de l'échantillon. En E, le carrousel à 28 porte-échantillons rotatif autour de la porte du bouclier visible sur l'image (flèche rouge). En F, une tresse de cuivre est installée pour assurer la thermalisation homogène de l'ensemble et en D l'accès au levier de mise suspension magnétique.

en céramiques maintenant les support-pointes 45 ou 90° d'orientation. Un capteur de température (diode Si) monté directement sur cet étage indique la température atteinte lorsque le cryostat intérieur est rempli d'un des deux types de liquide cryogénique. L'échantillon est inséré et bloqué à l'aide d'un système de bride mécanique par le "wobblestick" de l'opérateur. Le découplage mécanique du bâti et de l'étage des 4 STM se fait par l'intermédiaire d'un levier (cf. Figure 3.4) qui met en suspension magnétique (courants de Foucault) tout l'étage au-dessus du cryostat.

La Figure 3.4 montre la disposition des quatre scanners. Sur la Figure 3.4(b) en C, on distingue les ressorts amortissant les vibrations mécaniques du bâti et maintenant les 4 STM loin des bords du cryostat et en D, le levier de mise en suspension de l'étage 4-STM. Les flèches montrent les chemins qu'empruntent les wobblesticks lors de l'ouverture des portes du cryostat dans la chambre d'analyse. Chaque scanner STM peut être déplacé suivant les directions X,Y ou Z grossièrement par des moteurs piézoélectriques et en mode plus fin lorsqu'on souhaite scanner la surface (cf. tableau



(a) Schéma des 4 scanners (cf. manuel d'utilisateurs ScientaOmicron).



(b) Photographie vue de dessus du cryostat complètement nu.

FIGURE 3.4 – Vue de dessus du cryostat du 4-STM ouvert où logent les 4 scanners STM haute résolution PS1 à PS4. Le piézo-scanner PSsample où loge l'échantillon en A est également indiqué. En B, il s'agit d'une tresse de cuivre reliée au cryostat interne de manière à refroidir l'étage échantillon à 77,7 ou 4,2 K. Les "pins" indiqués sont utilisés pour manipuler les scanners de façon à changer les pointes ou l'échantillon. Ils sont présents sur les 4 scanners.

3.1). Dans ce dernier cas on utilise le courant tunnel détecté par la boucle de contre-réaction de chacun des scanners. L'étage support de l'échantillon, ne se déplace que suivant les directions X ou Y. Le mouvement des piézo-scanners est assuré par la présence de moteurs inertiels ("slip/stick") dont le principe est basé sur l'application d'une rampe en tension en dents de scie sur les éléments piézoélectriques composant les scanners. La phase "stick" réalisée par le scanner a lieu lors de la lente déformation du piézo à l'application de la tension. Ce dernier va alors se déplacer. Durant la phase "slip" la tension appliquée chute brutalement et la céramique piézo se rétracte entraînant le fort ralentissement du scanner dans son mouvement et reste quasi-immobile. Le moteur est alors relancé pour effectuer autant de cycles que nécessaires.

Types Spec.	Déplacements grossiers		Déplacements fins
	Pointes	Échantillon	
Max (X;Y)	(5 mm ; 5 mm)	(4 mm ; 4 mm)	(2,5 µm ; 2,5 µm)
Max (Z)	3 mm	-	0,3 µm
Tension max (X;Y)	-50 V à 200 V		
Tension max (Z)	-270 V à 270 V		
Sensibilité (X;Y)	4 nm/V		
Sensibilité (Z)	0,53 nm/V		

TABLE 3.1 – Tableau regroupant les caractéristiques techniques liées aux actuateurs piézoélectriques (températures de LHe).

Pour mesurer le courant tunnel établi entre la pointe et l'échantillon par l'application d'une différence de potentiel à l'approche de la pointe, il est nécessaire d'amplifier et de convertir ce courant tunnel en tension. Pour chaque STM, un pré-amplificateur permet cette étape tout en appliquant une tension de polarisation pointe-échantillon suivant différents calibres : $\pm 1V$ et $\pm 10V$. Les différents calibres en courant que nous avons utilisé sont récapitulés dans le tableau 3.2. Il est à noter que les tensions effectivement lues par l'utilisateur, sur le logiciel de contrôle Matrix, correspondent à une tension de polarisation appliquée sur l'échantillon. Ainsi, lorsque on réalise une imagerie en tension de polarisation positive, on sonde les états vides et inversement, en tension négative, les états pleins.

Calibre en courant	333 nA	3,3 nA
Tension d'alimentation	$\pm 8 V$	
Résistance de contre-réaction	30 M Ω	3 G Ω
Gain de conversion	$3 \times 10^7 V/A$	$3 \times 10^9 V/A$
Bande passante (-3 dB)	20 kHz	800 Hz

TABLE 3.2 – Tableau de quelques caractéristiques techniques des pré-amplificateurs des quatre scanners.

Le bruit en courant sur les pré-amplificateurs a été mesuré lorsque nous avons testé le 4-STM sur l'Au(111). Nous avons récapitulé ces différents niveaux dans le chapitre 4 concernant essentiellement l'imagerie de la surface d'Au(111)¹. Nous reviendrons sur une série de détails techniques concernant les mesures deux pointes, un peu plus loin dans ce chapitre.

3.1.3 Le SEM

La navigation à l'échelle de quelques micromètres à quelques centimètres, le repérage et la vérification de l'échantillon et/ou des pointes se réalise avec le microscope électronique à balayage (SEM) situé au-dessus des scanners. L'imagerie par SEM est basée sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons focalisé au lieu de la lumière pour éclairer une cible. La longueur d'onde associée à l'électron étant plus faible que celle associée au photon, on gagne alors en résolution des objets². On modifie la longueur d'onde de l'électron en accélérant ce dernier dans un potentiel allant de 100 eV à 30 keV. La focalisation du faisceau sur la surface est également un paramètre essentiel pour résoudre les plus petites dimensions. Ce dernier est ajusté par la distance de travail (WD) du SEM (distance entre le dernier diaphragme du canon et la surface de l'échantillon). Plus WD est faible, plus la résolution de l'objet est élevée. L'interaction entre l'échantillon et les électrons incidents produit des électrons secondaires³ dont l'énergie cinétique dépend de la position spatiale et de la composition atomique de la zone impactée par les électrons.

La colonne du 4 STM est détaillée sur le schéma de la Figure 3.6. Le 4-STM est équipé d'une colonne électronique Carl Zeiss UHV-Gemini qui permet d'obtenir une résolution maximale de 17 nm⁴ (cf. l'image d'un échantillon test d'îlots d'or sur HOPG ici en Figure 3.5 démontrant le bord abrupt d'un îlot). La colonne a été spécialement modifiée de façon à être entièrement adaptée pour l'UHV et pour un étuvage à 180°C.

Comme l'indique la Figure 3.6, une source thermo-électronique Schottky à émission de champ émet les électrons⁵ par un chauffage à environ 1800 K. Un système

1. Suivant les calibres [0-3,3 nA] : 0,3 pA et [0-333 nA] : 10 pA.

2. On passe des limites de diffraction des objets dans la lumière, correspondant à quelques centaines de nm de résolution (300 nm pour les rayons ultraviolets lointains), à quelques pm (~ 7 pm pour une énergie d'accélération des électrons de 30 keV) dans le cas d'un faisceau d'électrons.

3. On note d'autres types d'interactions électroniques. Cependant, dans le 4-STM, nous possédons un seul type de détecteur : le détecteur d'électrons secondaires. Nous ne considérerons ici que ce dernier type d'électrons.

4. Ceci est dû en grande partie à la distance de travail associée à la distance de focalisation du faisceau. Notre colonne ayant été bâtie pour le 4-STM, la distance de travail ne peut pas être ajustée en-deçà de 15 mm, sachant qu'une dizaine de centimètres séparent le diaphragme final de l'échantillon.

5. La pointe est composée d'un cristal de tungstène, de rayon $< 0,8 \mu\text{m}$, dont le corps est recouvert par un oxyde de Zirconium.

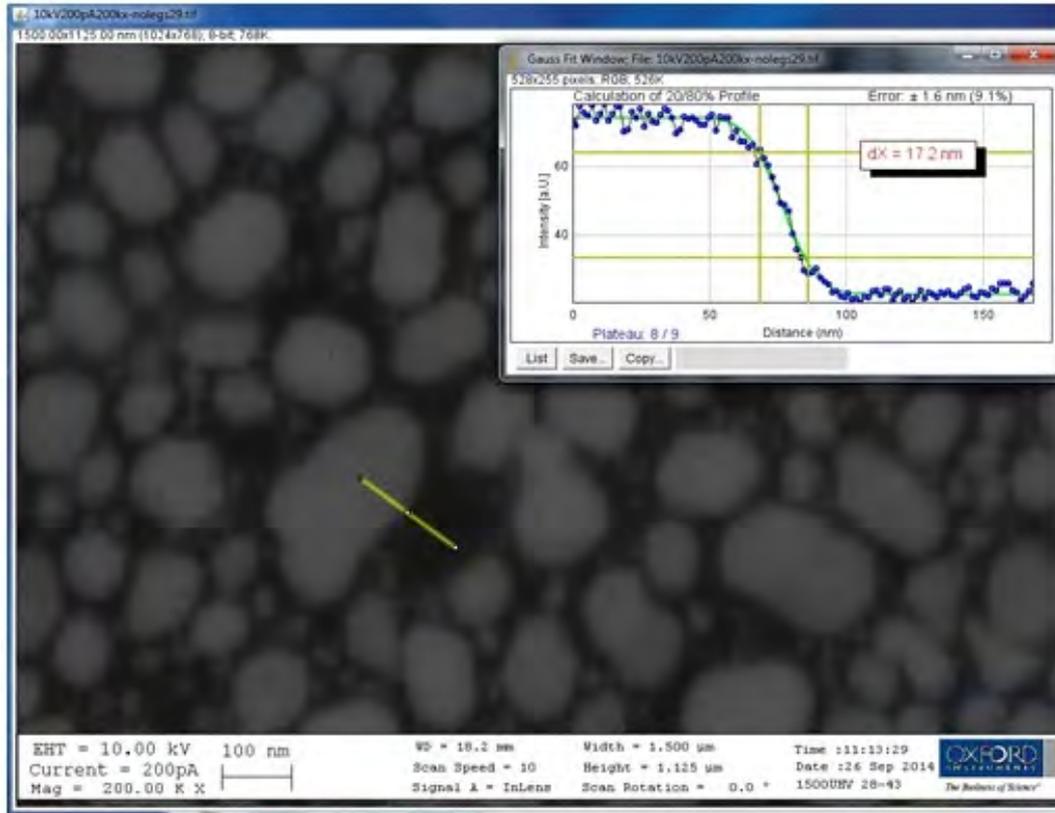


FIGURE 3.5 – Détail de résolution maximale au SEM d'un échantillon-test (ScientaOmicron) à température ambiante et avec l'étage-échantillon verrouillé.

de lentilles magnétiques couplé à des ouvertures de différents diamètres positionnés sur le trajet du faisceau électronique réduit et aligne le faisceau d'électrons émis par la source. Le faisceau électronique balaye l'échantillon grâce à des bobines magnétiques situées à l'extrémité du canon. L'interaction entre le faisceau électronique incident et la surface est enregistré en détectant les électrons secondaires, générés depuis l'échantillon, à l'aide du détecteur "InLens SED" placé à l'intérieur du canon relié à un photo-multiplieur.

Le SEM possède sa propre électronique de contrôle. La source d'électrons doit être maintenue sous une pression au maximum de 10^{-9} mbar par sa propre pompe ionique différentielle de façon à ne pas abîmer prématurément le filament. Une vanne pneumatique entre la chambre d'analyse et la source permet de garder cette dernière isolée lorsque le SEM n'est pas utilisé.

Dans cette thèse nous nous sommes servis du SEM uniquement pour un repérage de la surface sous les pointes STM, en particulier sur l'or⁶ (voir Figure 3.7).

6. En effet, les impacts électroniques sur la surface n'ont pas une influence négligeable sur la présence défauts de surface sur des surfaces sensibles telles que notre silicium hydrogéné.

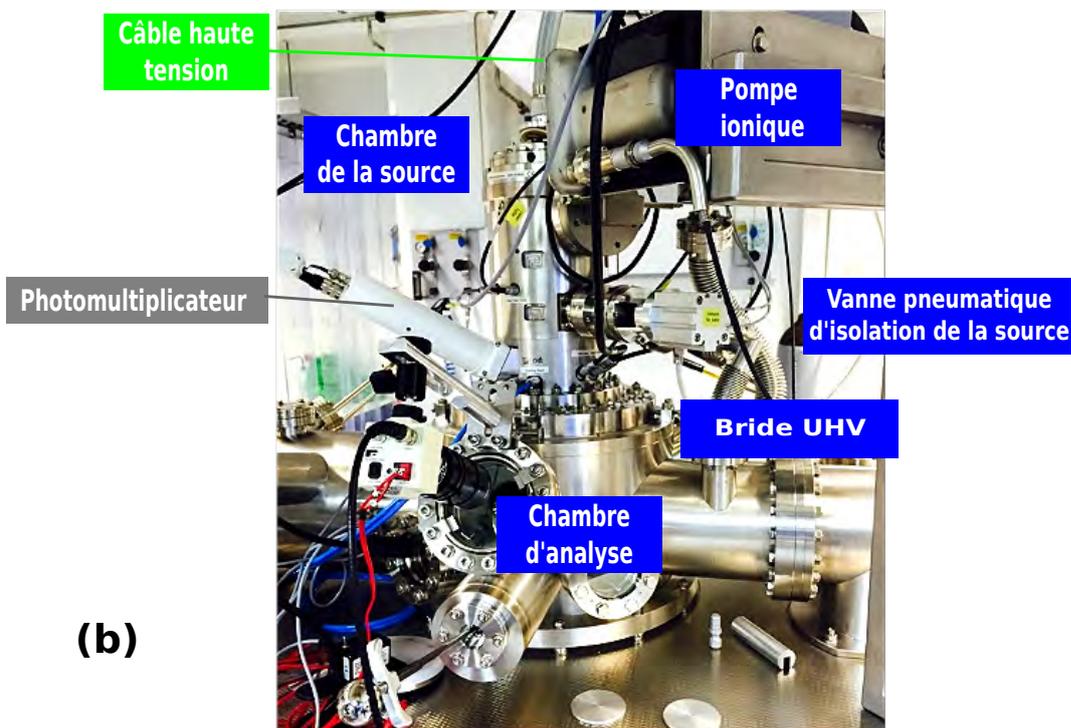
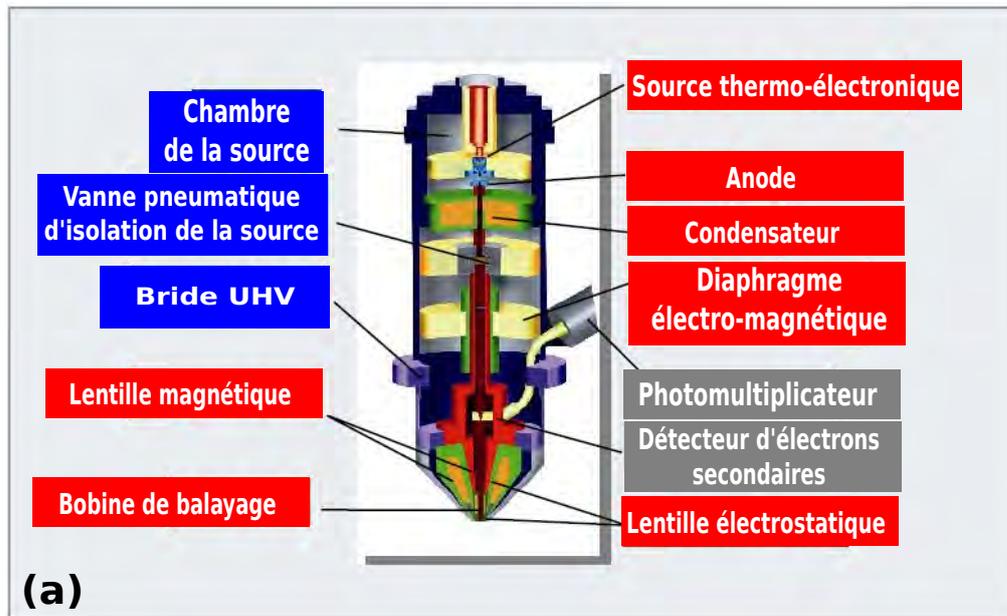


FIGURE 3.6 – Schéma (a) et photographie (b) de la colonne UHV-Gemini du SEM de la chambre d'analyse du 4-STM (cf. manuel d'utilisateur ScientaOmicron).

3.1.4 Les mesures à deux pointes

La dernière fonctionnalité que nous avons mise au point est la mesure de transport à deux pointes sur une surface. Le but de cette technique est de réaliser des

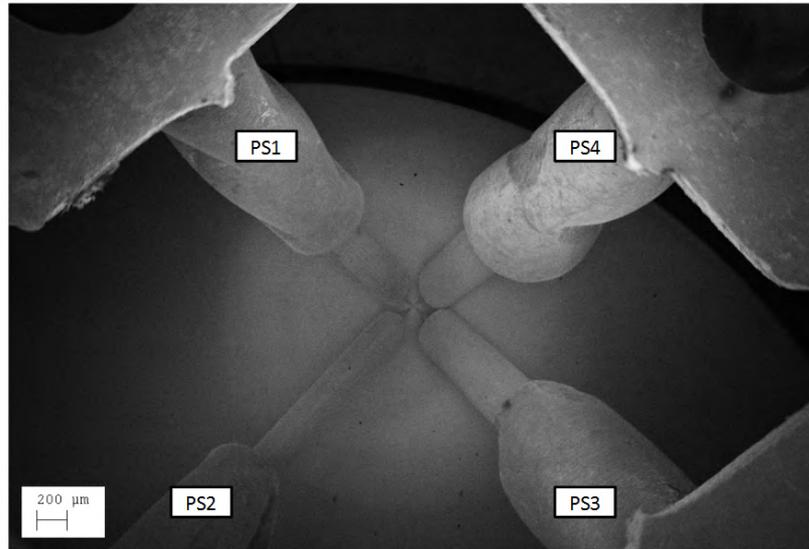


FIGURE 3.7 – Image SEM de quatre pointes 45° STM.

mesures de conductance à la surface de l'échantillon à l'aide de deux pointes STM et à ne faire passer le courant électronique que par la surface de l'échantillon. On applique alors sur le 4-STM une différence de potentiel uniquement entre les deux pointes. Ceci est réalisé en déconnectant, par un automatisme électronique très haute impédance, la masse reliée à la base de l'échantillon (le potentiel de l'échantillon est alors "flottant") [84].

Une séquence de mesures à deux pointes est explicitée dans cette section. Pour des distances de quelques μm l'une par rapport à l'autre, les pointes doivent déjà être préparées pour la surface d'étude, c'est-à-dire que l'on doit avoir la résolution atomique sur chaque pointe avant tout rapprochement entre les pointes. Cette approche grossière entre les pointes se fait grâce au MEB jusqu'à quelques μm de distance inter-pointes.

En effet, pour préparer des pointes métalliques sur une surface métallique on doit appliquer des impulsions en tension entre la pointe et la surface. On obtient, dans ce cas, des pointes métallisées ne possédant qu'un atome en leur apex. Si ces dernières sont très rapprochées l'une de l'autre, il se peut que lors de ce type de préparation, l'autre pointe subisse également l'influence électrostatique de cette impulsion. À de courtes distances, on évitera la préparation de pointes par cette technique.

Les quatre scanners possèdent une haute résolution de balayage. La dernière limite d'approche des pointes est leur contact tunnel l'une par rapport à l'autre. Le MEB ne possédant pas la résolution suffisante pour résoudre complètement l'apex des pointes en approche, on ne compte que sur le balayage de chaque tête STM concernée pour déterminer la distance entre 2 apex. L'approche fine s'effectue par

balayage de zones de quelques centaines de nm situées entre les deux pointes. On alterne les balayages à grande échelle d'une pointe à l'autre en préservant, à chaque fois, de toute perturbation la deuxième pointe balayant un coin spatialement plus éloigné de l'autre pointe, sur une zone plus petite de l'ordre de quelques nm dépourvue de défauts. Si l'on reconnaît un même défaut, comme un bord de marche atomique, sous chacune des pointes alors on connaît la position des pointes l'une par rapport à l'autre. On procède ensuite au positionnement des deux pointes spatialement sur une zone choisie. Pour réaliser la commutation de la connexion de l'échantillon vers la masse ou non, on utilise un commutateur très haute impédance. Les déconnexions successives entre la masse et l'échantillon doivent se produire sans bruit mécanique et aucun courant de fuite ne doit circuler lors de la déconnexion à la masse. Cette boîte de commutation est connectée entre la masse de l'échantillon et la masse commune des pré-amplificateurs. Ce système est alimenté par l'alimentation 5 V du contrôleur Matrix. Le signal déclencheur, lié à la pointe "maître", est accessible sur la face arrière du "rack" du Matrix concerné, au niveau de la connexion "central real time controller" (CRTC). En effet, lorsque l'on enregistre, par exemple, une caractéristique courant-tension (I-V), la rampe en tension est synchronisée par plusieurs signaux électriques niveaux "transistor-transistor logic" (TTL). Le signal TTL correspondant à la déconnexion de la boucle de contre-réaction de la pointe-maître est récupéré sur la sortie CRTC mentionnée précédemment (voir schéma). Dès lors que l'on enregistrera une courbe I-V à l'aide de la pointe-maître, l'échantillon sera automatiquement déconnecté de sa masse.

Les étapes que nous avons mises au point pour mesurer une conductance de surface avec 2 pointes et en flottant sont de :

- choisir les paramètres (courant de consigne ; tension de polarisation) d'un contact optimal pointe /surface pour chaque pointe
- vérifier la stabilité de chaque jonction tunnel avec une précision inférieure à 0.01 nm
- enclencher une caractéristique I-V sur la pointe -esclave (sa boucle de contre-réaction est coupée) à masse virtuelle de façon à enregistrer le courant appliqué par la pointe-maître⁷
- enclencher une caractéristique I-V sur la pointe-maître, tout en gardant la pointe esclave connectée à la masse virtuelle et enregistrant une caractéristique I-V

Nous avons respecté ces étapes pour effectuer les premières mesures deux pointes

7. Le temps d'enregistrement de la courbe de spectroscopie doit être suffisamment long pour enregistrer la courbe correspondante I-V effectuée par la pointe-maître. La durée d'enregistrement liée à l'acquisition par la pointe-esclave doit au moins inclure la totalité de la durée de la spectroscopie de la pointe-maître.

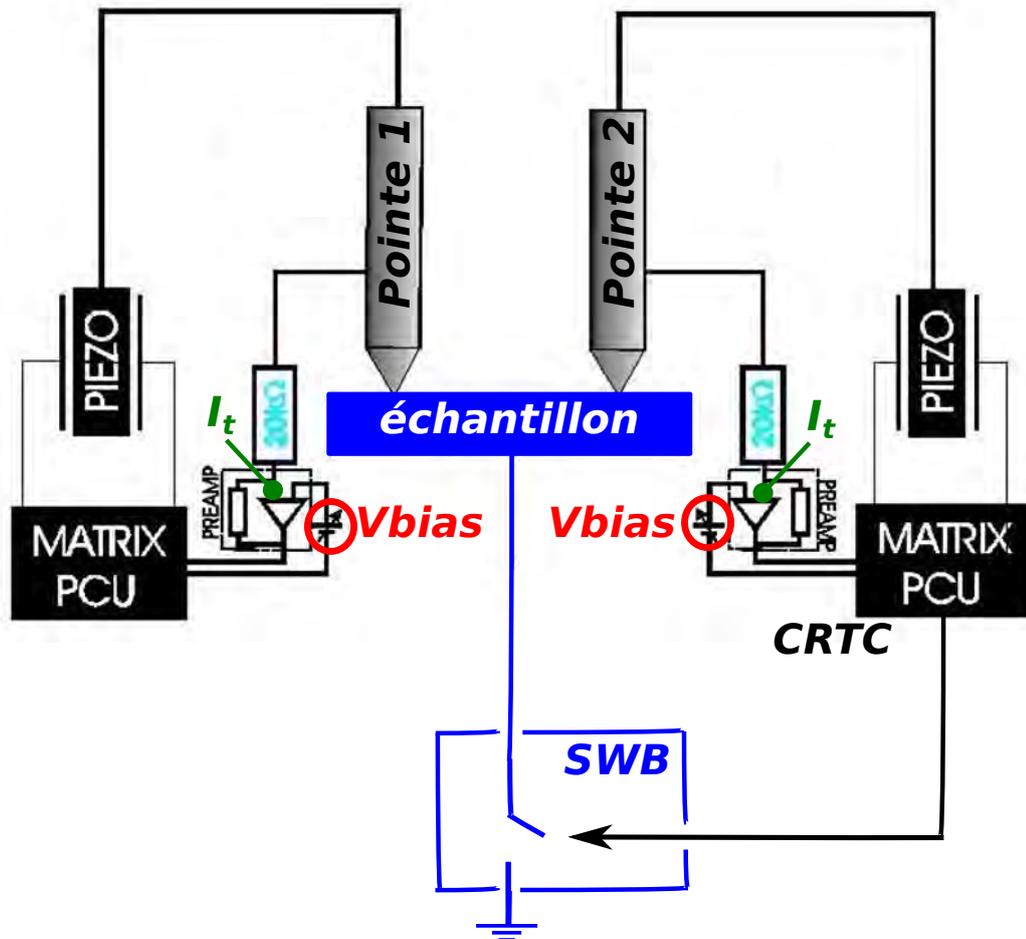


FIGURE 3.8 – Schéma simplifié des branchements de la boîte de commutation ("switchbox"-SWB sur le 4-STM.)

de surface sur le 4-STM sur les surfaces d'Au(111) et de Si(100) :H-(2×1). La boîte de commutation peut rester insérée dans le circuit électronique de notre 4-STM même lors de l'utilisation en imagerie STM traditionnelle car le relais réel est de très faible impédance.

3.2 La chambre de préparation des surfaces d'étude

La chambre de préparation est essentiellement dédiée à la préparation des pointes et surfaces utilisées dans la chambre du 4-STM. Cette enceinte réceptionne les échantillons, un-à-un, de l'opérateur extérieur via le sas d'introduction. De même que la chambre du 4-STM, la pression est maintenue autour de 10^{-10} mbar dans cette chambre de préparation. Ses deux enceintes sont séparées par une vanne étanche. On utilise cette chambre pour le dégazage des porte-échantillons, des pointes ou encore la préparation d'échantillons. Un évaporateur Kentax à 3 creusets a été ajouté

sur cette chambre et permet le dépôt de molécules sur la surface d'étude.

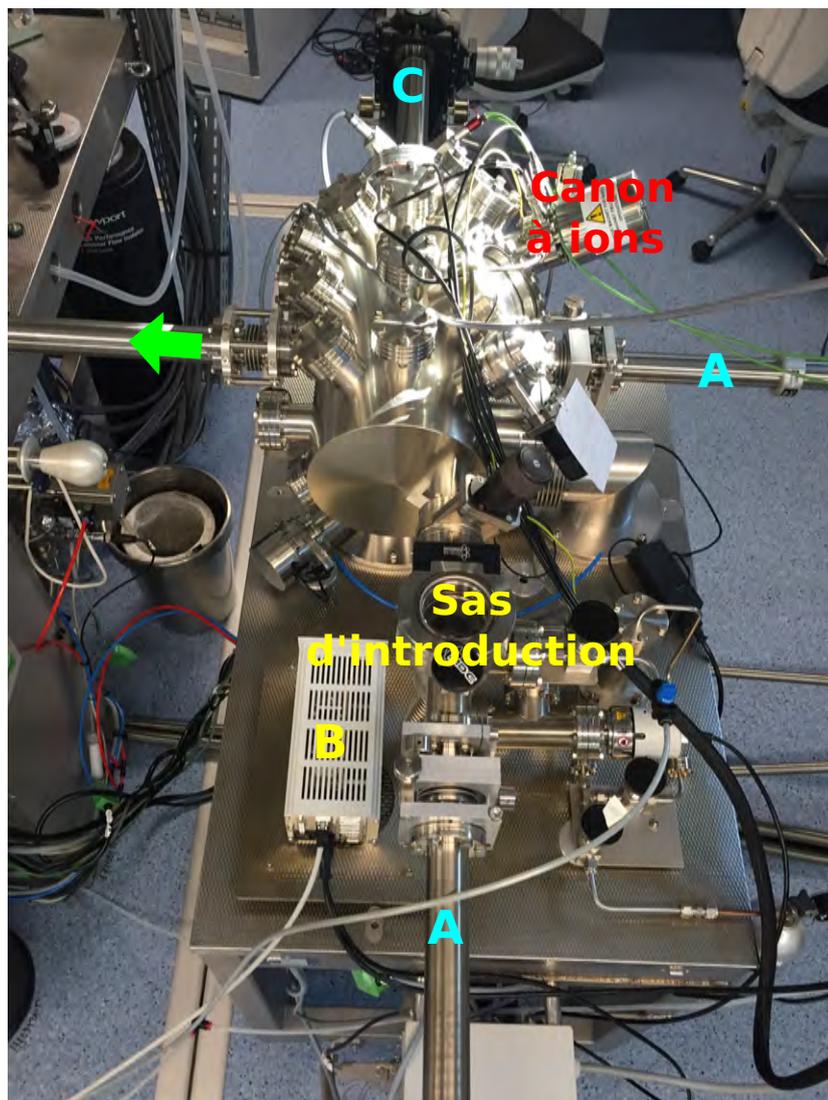


FIGURE 3.9 – Détail de la composition de notre chambre de préparation telle qu'elle a été utilisée lors de cette thèse (avant modifications). En A, les cannes de transferts, en B l'indicateur de pressions dans le sas d'introduction et en C, le manipulateur muni d'un thermocouple et d'une station de chauffage. Une fois préparé, l'échantillon circule dans le sens de la flèche verte vers le reste du 4 STM.

L'opérateur transfère les échantillons dans l'enceinte à l'aide d'une canne de transfert (Figure 3.9). Une autre canne, rattachée directement à la chambre de préparation, permet de choisir, entre la préparation d'un échantillon pour le chauffage, le dépôt de molécule ou le bombardement ionique. Le transfert de l'échantillon est ensuite direct vers le reste du système. Les préparations de surface se font via un manipulateur, tandis que le transfert de l'échantillon se fait par l'intermédiaire d'une vanne étanche qui conduit à un porte-échantillon rotatif ou carrousel de stockage.

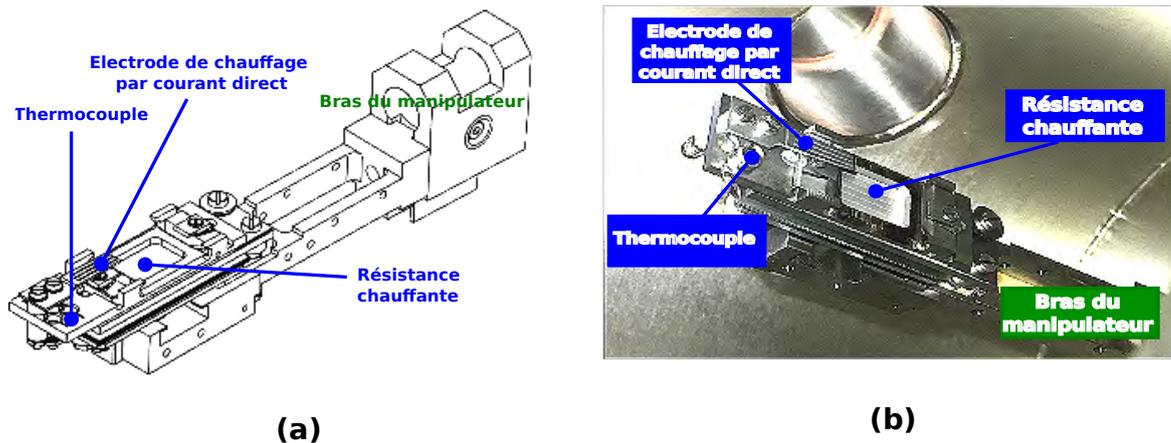


FIGURE 3.10 – (a) Schéma du système de chauffage du manipulateur (cf. manuel d'utilisateurs ScientaOmicron). (b) Photographie du manipulateur dans la chambre de préparation et son système de chauffage.

Le manipulateur est un bras mécanique capable d'effectuer des translations dans les trois directions de l'espace. Cette fonctionnalité permet une orientation optimale de la surface à préparer par bombardement ionique ou sur laquelle on doit réaliser un dépôt de molécules. Ce bras est également muni d'un support chauffant (Figure 3.10), un thermocouple (type K⁸), dont la température de travail se situe entre 140 K et 1150 K (mesure sur la plaquette-support). Ce support est constitué d'une résistance électrique⁹ qui chauffe l'échantillon par rayonnement thermique. Un autre mode de chauffage est également disponible : le mode "courant direct" qui autorise la polarisation directement de l'échantillon et une circulation d'un courant à travers ce dernier. L'échantillon peut alors être recuit sur le porte-échantillon du thermocouple de façon à reconstruire et réarranger la surface atomique.

La surface d'or mono-cristallin utilisée dans cette thèse et dont le nettoyage sera décrit dans la suite, a été décapée par bombardement ionique de la surface. Le canon à ions utilise un gaz d'atomes d'Argon, injecté à l'intérieur de la chambre de ce dernier par l'intermédiaire d'une vanne micro-fuite. Ce gaz est ionisé par l'intermédiaire d'un champ électrique appliqué entre une anode et une cathode. Un solénoïde vient, par ailleurs, optimiser l'ionisation du gaz qui est alors accéléré et dirigé vers la surface à nettoyer. Les ions incidents éliminent les contaminants de surface par collision. La faible énergie des ions accélérés sur la surface évite leur implantation dans le solide sous la surface. Une sonde a été intégrée au manipulateur de façon à mesurer le courant induit par le faisceau d'ions sur l'échantillon.

8. Chromel-alumel NiCr/Ni

9. Résistance électrique recouverte par du PBN.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la chambre de préparation pour préparer la surface d'or et pour le dégazage des porte-échantillons ainsi que des porte-pointes. Nous avons, par ailleurs, effectué un chauffage des pointes STM directement introduites dans le 4-STM, de façon à éliminer autant que possible toute trace d'oxyde et reconstruire l'apex de la pointe en tungstène. Il est à noter que durant l'année 2016, la chambre a été modifiée de façon à accueillir un évaporateur de molécules Kentax ainsi qu'un nouveau carrousel et manipulateur pour augmenter l'espace de stockage d'échantillons. Toute cette thèse a été réalisée avec l'architecture du 4-STM présentée sur les photographies de ce chapitre.

3.3 La chambre d'impression

À la réception de l'ensemble du 4-STM, la troisième et dernière enceinte, décrite dans cette section, était vide. À la conception initiale du 4-STM, il avait été prévu d'installer dans cette chambre des outils de préparation *in situ* entièrement construits et imaginés par le groupe GNS.

Cette chambre, présentée sur la photographie de la Figure 3.11, est reliée à la chambre principale du 4-STM et la chambre de préparation par une canne de transfert. L'opérateur peut alors choisir s'il veut effectuer un arrêt dans cette chambre ou continuer directement vers la chambre d'analyse, via l'ajout d'un carrousel.

En effet, nous avons utilisé des échantillons de silicium passivé (voir section précédente) nativement sensibles aux contaminants chimiques en milieu extérieur. Ces derniers ont donc été préalablement encapsulés par collage moléculaire et issus d'une technologie du LETI (voir les chapitres suivants). Le "capot" de ces échantillons sert de protection à la surface passivée durant le transport depuis le LETI à Grenoble et il est, de plus, envisageable de stocker ces échantillons, hors ultra-vide, de façon à les analyser plus tard. Cependant, pour retirer cette protection, il faut utiliser un dispositif mis au point précédemment dans le groupe GNS. [45]. Nous appellerons "de-bonder" l'outil dédié à séparer la surface d'étude, de son capot de protection. Ce système d'ouverture ayant évolué au cours du temps sur notre système, nous ne décrirons dans cette partie que le système général de base. Ce système est intégré à cette chambre UHV polyvalente.

Le de-bonder est constitué d'une lame ajustable en hauteur [46], par une vis, et d'un porte-échantillon à glissière de façon à guider l'échantillon dans le support vers la lame (voir schéma 3.12). La pression exercée par la vis sur la tranche arrière de l'échantillon pousse ce dernier (sous l'effet d'un serrage par un opérateur extérieur) vers la lame. La lame se glisse entre le capot de l'échantillon et la surface de l'échantillon et le capot va alors basculer hors de l'échantillon d'un seul tenant. L'échantillon

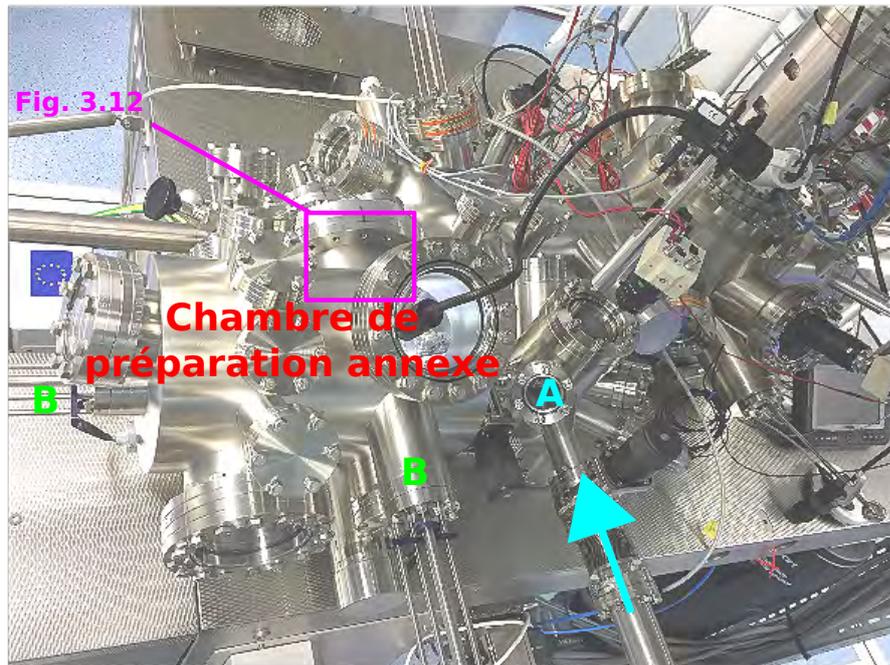


FIGURE 3.11 – Détail de la composition de notre deuxième chambre de préparation, avec en A le carrousel de distribution et en B les "wobblesticks" de manipulation d'objets. Le chemin suivi par l'échantillon de la première chambre de préparation vers la deuxième chambre est indiquée par la flèche. Le cadre rajouté indique l'emplacement du dispositif d'ouverture des échantillons montré en Figure 3.12.

présente, après cette étape, sa surface de $\text{Si}(100)\text{H}-(2 \times 1)$, préparée pour l'imagerie STM et la manipulation atomique de surface. Ce dernier est prêt à être transféré vers la chambre du 4-STM.

Par ailleurs, un étage de préparation de pointes *in situ* a été installé dans cette chambre de préparation annexe. Cette technique d'affinage de pointes par bombardement électronique, est inspirée des techniques de bombardement ionique telles celles, brevetée par Lyding & al. [76] ainsi que, d'émission de champ sous atmosphère d'azote [71]. Ces dernières ont permis d'atteindre des rayons de courbures de pointes entre 1 et 3 nm pour une pointe en tungstène et moins pour les pointes en PtIr en utilisant des ions d'Argon bombardés à plus de 1 keV d'énergie. Dans notre cas, on fait passer un courant électronique à travers un filament de tungstène bouclé, au plus proche de la pointe, en utilisant une forte différence de potentiel supérieure à 1 keV. La pointe est connectée au potentiel du support-pointe dans lequel elle est maintenue. Sous l'effet du fort courant électronique¹⁰ circulant dans le fil, ce dernier

10. On obtient des ordres de grandeur pour le courant électrique émis de 2mA.

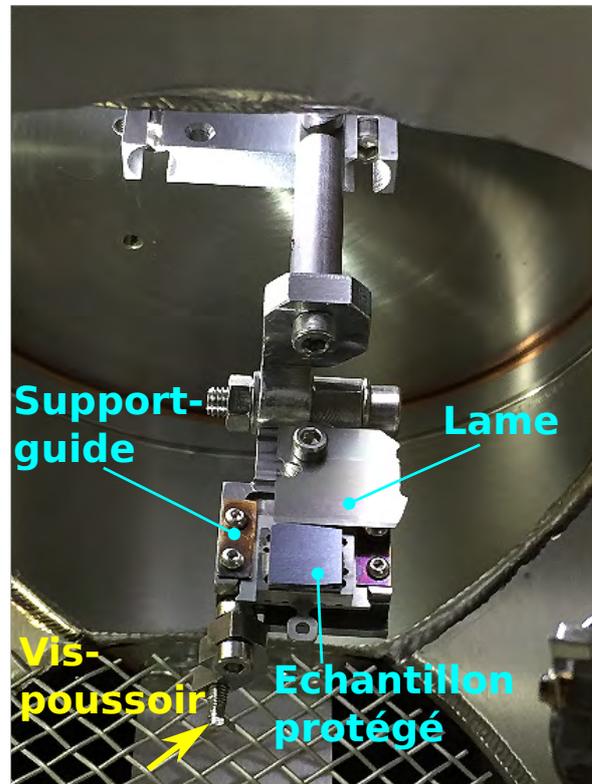


FIGURE 3.12 – Description de notre système d'ouverture de l'échantillon de silicium passivé.

s'échauffe et émet des électrons. Par émission thermo-ionique, à grande vitesse, ces derniers vont alors bombarder la pointe. Notre système est détaillé en Figure 3.13.

Cette installation étant assez récente, les tests réalisés n'ont pas été réellement concluants, quant au réel impact sur le rayon de courbures de nos pointes. Ceci pourrait être amélioré en réarrangeant la disposition du filament par rapport à la pointe. On doit effectivement placer la pointe assez proche du filament pour éviter la trop grande perte d'électrons dans le reste de la chambre. Ces pointes subissent ce traitement après avoir été préparées *ex situ* par une méthode traditionnelle d'attaque chimique expliquée dans cette dernière section.

3.4 Les pointes STM

La conception de la tête de notre 4-STM permet l'utilisation de support-pointes pour des pointes orientées à 45° ou à 90° par rapport à la surface (voir Figure 3.14).

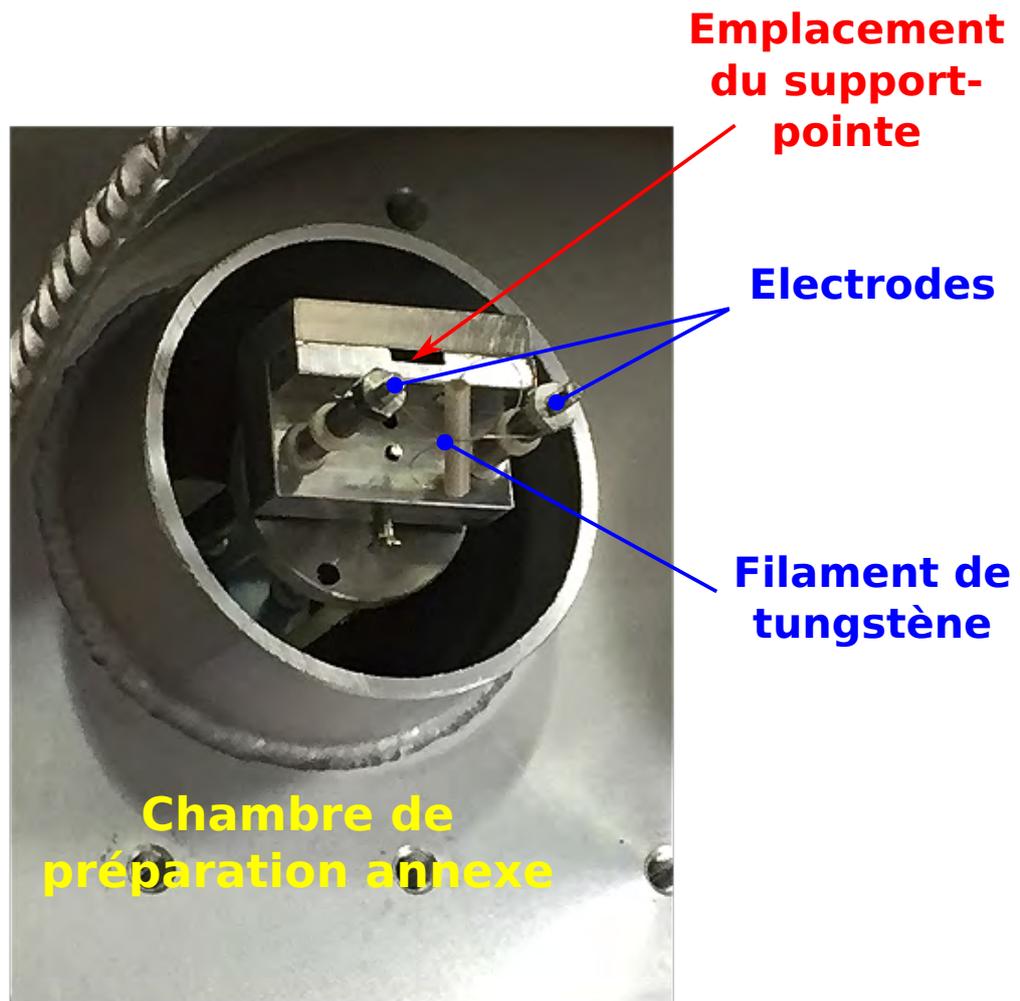


FIGURE 3.13 – Système de bombardement électronique situé à l’intérieur de la chambre d’impression.

À l’origine, les support-pointes ScientaOmicron donnaient des pointes orientées à 45° de façon à ce que l’opérateur puisse observer l’apex des pointes à l’aide du MEB situé au-dessus d’elles, dans une configuration de testeur sous pointe traditionnel. La Figure 3.7 montre clairement que les quatre pointes peuvent être positionnées en utilisant le MEB. La précision de ce positionnement dépend du rayon de courbure de nos pointes avec une résolution d’environ 20 nm de résolution maximale. Le support-pointe métallique usiné en une seule pièce est composé d’un tube dans lequel vient s’insérer le fil de tungstène constituant le corps de la pointe. Ce dispositif est entièrement mécanique puisque le support vient s’insérer directement sur chaque scanner des têtes STM ou d’un support-palette ScientaOmicron (voir Figure 3.14). Il est possible d’insérer la pointe déjà préparée dans le tube et de la serrer de façon à la bloquer à l’intérieur. Ce dernier ne doit pas vibrer mécaniquement. On peut

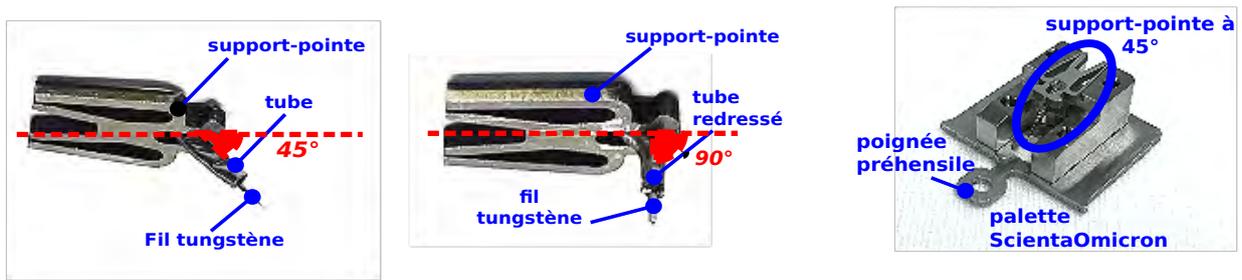


FIGURE 3.14 – Support-pointes métalliques et leur palette de transfert du 4-STM. (a) Support-pointe ScientaOmicron standard à 45° . (b) Support-pointe à 90° ré-usinée depuis un support-pointe standard. (c) Porte-pointe de transfert ScientaOmicron sur lequel est monté un support-pointe standard.

également réaliser l'attaque chimique avec le fil monté sur le support-pointe. Ce dernier cas est en réalité la solution privilégiée actuellement, puisque l'on n'abîme pas le tube du support-pointe lui-même et on diminue les risques d'endommager les pointes lors de leur montage dans le tube.

L'apex des pointes orientées à 45° (cf. 3.14) est le plus difficile à préparer sur une surface métallique. La pointe exposant dans ce cas à l'apex une surface plus importante en regard de l'échantillon, la probabilité de toujours obtenir un seul atome à l'apex de la pointe est plus faible. La stabilité de la pointe pour la manipulation atomique étant primordiale, nous avons préféré modifier l'orientation des pointes sur leur support et utiliser des pointes orientées à 90° par rapport à la surface pour la manipulation d'atomes.

La technique *ex situ* d'attaque électrochimique des pointes que nous avons employée ici est une des plus communément utilisée pour obtenir des pointes STM de façon reproductible. Elle est représentée schématiquement sur la Figure (a) de 3.15.

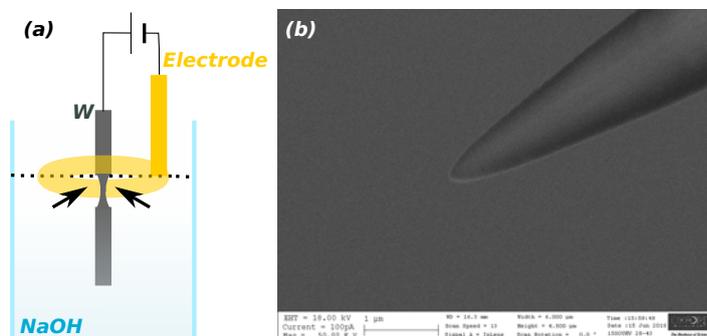
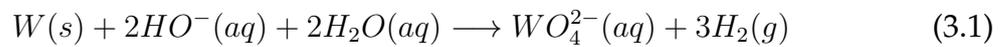


FIGURE 3.15 – Fabrication des pointes *ex situ*. En (a), schéma représentant l'attaque électrochimique d'une pointe tungstène. En (b), pointe orientée à 45° au MEB du 4-STM. Le rayon de courbure est inférieur à 100 nm.

Un fil de tungstène de 250 μm de diamètre est plongé dans un électrolyte basique (dans notre cas, NaOH dissout dans de l'eau distillée (Na^+ , OH^-)) de concentration de 2 mol.L^{-1} . On positionne le fil à l'intérieur d'une électrode d'or de la forme d'un anneau placé juste au niveau du ménisque de la solution. On fait passer un courant continu ou alternatif entre la pointe et l'électrode d'or en appliquant une différence de potentiel entre 3 et 5 V et la réaction a lieu. Pour que la réaction se produise de façon homogène tout autour du fil, ce dernier doit être centré à l'intérieur de l'anneau et un agitateur est également ajouté dans le bûcher de façon à former la pointe par diffusion de l'électrolyte. Le courant électronique entre la pointe et l'électrode d'or est enregistré de façon à observer la chute de ce dernier lorsque l'érosion de l'extrémité est minimale : l'extrémité érodée inférieure tombe sous l'effet de son propre poids. On arrête alors la réaction. Le bilan de la réaction est le suivant :



Avant cette étape de formation de l'apex de la pointe, il est essentiel que le fil de tungstène ne soit pas oxydé pour débiter l'attaque chimique. Pour désoxyder ce fil, on doit utiliser un bain d'acide fluorhydrique (HF). Ensuite, on effectue l'étape expliquée précédemment. Enfin, après un rinçage à l'eau distillée, un séchage à l'azote et un contrôle optique, on introduit le support-pointe avec sa pointe dans notre 4-STM. Ici, on chauffe cette dernière par chauffage radiatif au-delà de 600°C pour éliminer les possibles derniers contaminants de la pointe et l'oxyde de tungstène. La pointe peut être insérée sur un des quatre scanners du 4-STM et préparée atomiquement sur une surface métallique telle que l'Au(111) mono-cristallin.

L'emploi de ce métal noble, avant notre étude du Si(100) :H-(2 \times 1), nous a permis d'effectuer tous les réglages et de déterminer les performances du 4-STM par le test des quatre têtes STM sur cette surface Au(111).

Chapitre 4

La surface d'or (Au(111)) avec le LT-UHV-4 STM

L'or est un métal tout indiqué pour les études en STM. Étant bon conducteur et possédant une structure de surface très caractéristique [48, 10], il va nous permettre, d'effectuer une calibration du 4-STM. Il va nous permettre également de travailler nos pointes et de pousser son fonctionnement à la limite de sa sensibilité. Il s'agit ici de retrouver quelques résultats fondamentaux de manipulation atomique obtenus sur les meilleurs LT-UHV-STM à une pointe et de réaliser des mesures deux pointes de conductance de surface, localisant les pointes sur la surface d'or avec une précision atomique grâce au 4-STM.

4.1 Préparation de la surface d'Au(111)

La préparation de la surface d'or dans l'ultra-vide est relativement simple, car cette surface est malléable et peu réactive. Ces propriétés autorisent l'application de cycles de bombardement ionique et de recuit. Ces étapes sont réalisées dans notre chambre sous UHV de préparation.

Pour notre étude, on utilise un échantillon d'or Au(111) mono-cristallin commercial (MaTeck GmbH - figure 4.1) poli sur une face. Pour obtenir une surface propre et atomiquement reconstruite, l'échantillon subit un bombardement d'ions Ar^+ , accélérés à une énergie de 1 keV et un courant de $5 \mu\text{A}$ (on se réfèrera au chapitre précédent pour le détail de la chambre de préparation).

L'énergie appliquée étant faible, les ions ne pénètrent pas profondément sous la surface. Cette étape nécessite environ une dizaine de minutes. Puis, on termine par un recuit pendant lequel l'échantillon est chauffé à une haute température (autour de $480\text{-}500^\circ\text{C}$) sur un four résistif positionné sur le manipulateur. Durant ce processus, l'échantillon se reconstruit atomiquement pendant quelques dizaines de minutes (environ 20 min ou plus) par la diffusion des atomes d'or sur la surface.

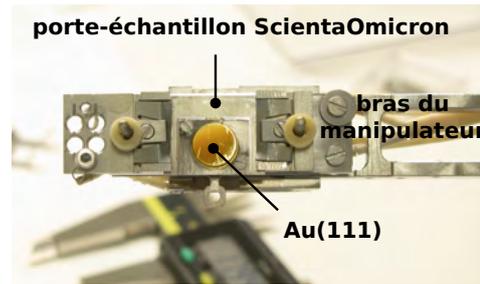


FIGURE 4.1 – L'échantillon d'or à l'extérieur de la chambre de préparation et sur le bras du manipulateur.

Cette étape permet aux derniers contaminants de se désorber. L'échantillon doit enfin refroidir lentement de façon à éviter toute modification drastique de sa structure et permettre sa prochaine réutilisation. On répète cette série d'étapes durant trois ou quatre cycles de façon à obtenir une surface composée de terrasses larges et planes atomiquement.

On s'attend à une structure cubique face centrée pour l'or solide, dont le paramètre de maille théorique est de $4,08 \text{ \AA}$ (noté a sur la figure 4.2). L'or cristallise en surface suivant la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ en une structure appelée "herringbone" (ou chevron) [34]. Ce réseau est constitué de domaines alternants en zones délimitées, où les atomes occupent les sites cristallographiques hexagonal compact (hcp) et cubique face centré (fcc), comme indiqué sur la figure 4.2.

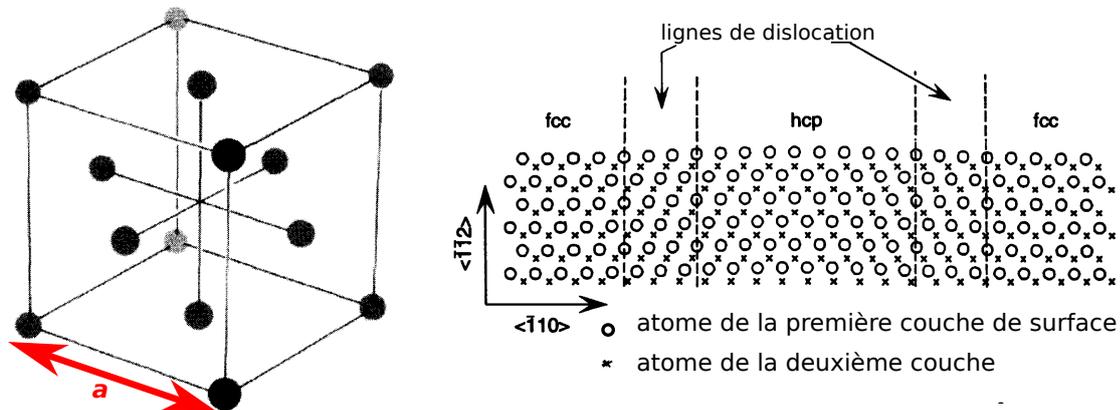


FIGURE 4.2 – (a) Structure d'un réseau cubique face centrée où est indiqué le paramètre de maille a [3]. (b) Schéma de la structure en "herringbone" de la surface d'Au(111) donnée en référence [7] où alternent les domaines hcp et fcc (ou fcc).

Munis de ces informations, on vérifie, dans les sections suivantes, la qualité de la surface sur notre 4-STM et par là même les performances de notre instrument.

4.2 Mesures avec une pointe sur le LT-UHV-4 STM

Une fois l'échantillon d'or préparé et transféré dans la chambre du 4-STM et thermalisé à la température de l'hélium liquide, nous nous concentrons sur son imagerie STM avec une des pointes¹.

Tout d'abord, l'objet de ce chapitre étant de tester notre microscope, il est important de vérifier la résolution de ce dernier. Nous utilisons, dans ce chapitre, des pointes en tungstène orientées à 45°(cf. chapitre 3) pour réaliser nos mesures et une pointe à 90°.

4.2.1 L'imagerie au 4-STM

Chaque tête STM est capable de balayer indépendamment, une portion de la surface. Nous procédons alors à la séquence qui suit, pour chaque pointe [90].

Tout d'abord, nous débutons par l'approche traditionnelle de la pointe STM de la surface, à l'œil nu (caméra optique CCD) et à l'aide de la télécommande contrôlant les moteurs "coarse-motion" des actuateurs piézoélectriques d'un scanner. Puis, l'approche est piézo-contrôlée par le système de détection électronique d'un courant tunnel (I , voir chapitre précédent) et de contre-réaction sur un courant de consigne et pour une polarisation en tension V donnés. Ce mode automatique garantit la stabilité en hauteur de la pointe avec le maximum de sécurité possible de façon à n'endommager ni cette dernière ni la surface. Puis, gardant toujours nos pointes à une distance tunnel, ces dernières sont préparées *in situ*, par indentations contrôlées et répétées de la pointe à différentes profondeurs dans la surface d'Au(111) (quelques Å). L'application ponctuelle d'impulsions de tension élevée très près de la surface (de l'ordre de 5 V) affine un peu plus la pointe, éliminant les derniers divers contaminants encore présents sur son apex. On vérifie la qualité de la pointe, et surtout l'absence d'oxyde empêchant une bonne conduction de pointe à son apex en sondant la surface à l'aide de :

- l'acquisition du courant tunnel en fonction de la variation de différence de potentiel (V) appliquée entre la pointe et l'échantillon (courbes I-V)
- l'acquisition du courant tunnel en fonction de la hauteur pointe/surface (z).

L'enregistrement de ces caractéristiques permet de certifier que la jonction est effectivement une barrière tunnel vide de tout oxyde ou de tout contaminant, entre deux électrodes métalliques (la surface d'or et la pointe tungstène du STM choisie). L'allure des courbes est alors (voir figure 4.3) :

- celle d'une résistance ohmique telle que le courant est linéaire à la polarisation ($V = RI$, avec R la résistance de la jonction) à faibles tensions

1. Nous pouvons d'ailleurs changer de scanner au cours de cette première étape

- celle d'une barrière tunnel, où le courant décroît exponentiellement avec l'augmentation de la distance pointe/surface z (voir dans la suite). On met en évidence le travail de sortie apparent des métaux en présence à partir de la pente de la courbe de la Fig. 4.3(b) soit d'environ 3,6 eV pour la surface d'Au(111), à comparer avec un travail de sortie connu d'environ 5 eV pour la surface d'Au(111).

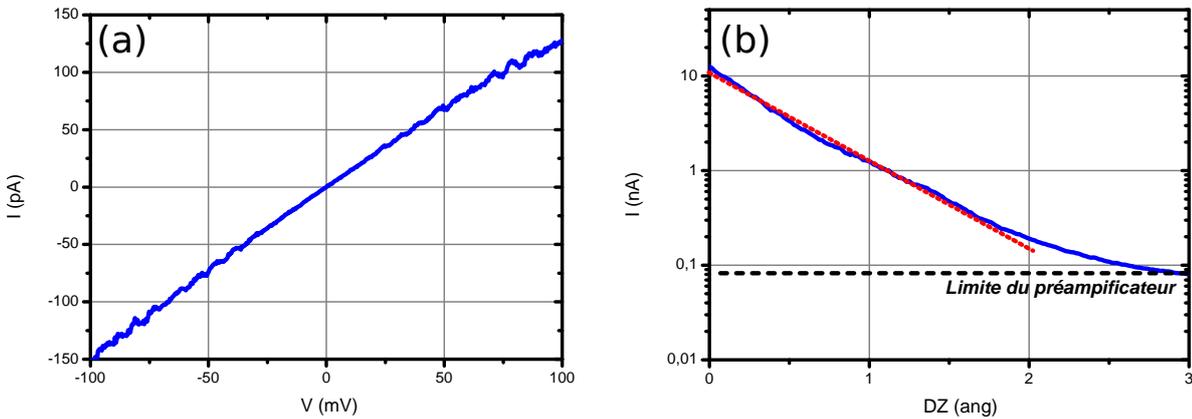


FIGURE 4.3 – Courbes caractéristiques non-moyennées d'une jonction tunnel métal/vide/métal obtenues sur le LT-UHV-4 STM. En (a), courbe courant-tension I-V typiquement obtenue lorsque la pointe a un caractère métallique en son apex. Les paramètres courant/tension avant l'ouverture de la boucle de contre-réaction étaient de 200 pA et 180 mV. En (b), courbe de courant en mode rétraction en échelle logarithmique sur la surface. Le calibre d'enregistrement était [0-333 nA], pour une boucle de contre-réaction réglée à 10 nA et 10 mV en $DZ = 0 \text{ \AA}$.

Une fois la pointe préparée, nous balayons l'échantillon, en mode courant constant, sur une aire couvrant quelques centaines de nm (voir Figure 4.4), ce qui autorise les tests en stabilité de chaque STM du 4-STM. Nous retrouvons la reconstruction en chevron mentionnée plus haut, montrée ici sur la Figure 4.4. Ces formes linéaires, d'une rugosité mesurée plus importante ($\sim 0,3 \text{ \AA}$) comparées aux rugosités atomiques des plans inter-reconstructions ($\sim 0,06 \text{ \AA}$), séparent les domaines hcp et cfc caractéristiques de cette surface métallique compacte. Les herringbones sont périodiques sur les terrasses de l'or avec une période spatiale de $T \sim 6,5 \text{ nm}$ (distance entre deux zones cfc consécutives). La hauteur de marches mono-atomiques de l'Au(111) sont de $h \sim 2,4 \text{ \AA}$. La durée d'acquisition d'une image STM de $1,6 \mu\text{m} \times 1,6 \mu\text{m}$ est d'environ une vingtaine de minutes pour une image de 512×512 pixels.

On teste la dérive thermique, sur le scanner 2 (PS2) par exemple, suivant x, y par l'imagerie d'une même zone en fonction du temps. Nous balayons, pour ce faire, une plus petite aire à l'échelle atomique, après avoir choisi une terrasse dégagée de défauts pour ne pas abîmer la pointe. Concernant la dérive selon z , on garde la pointe immobile au-dessus de la surface et on désactive la boucle de contre-réaction sur le

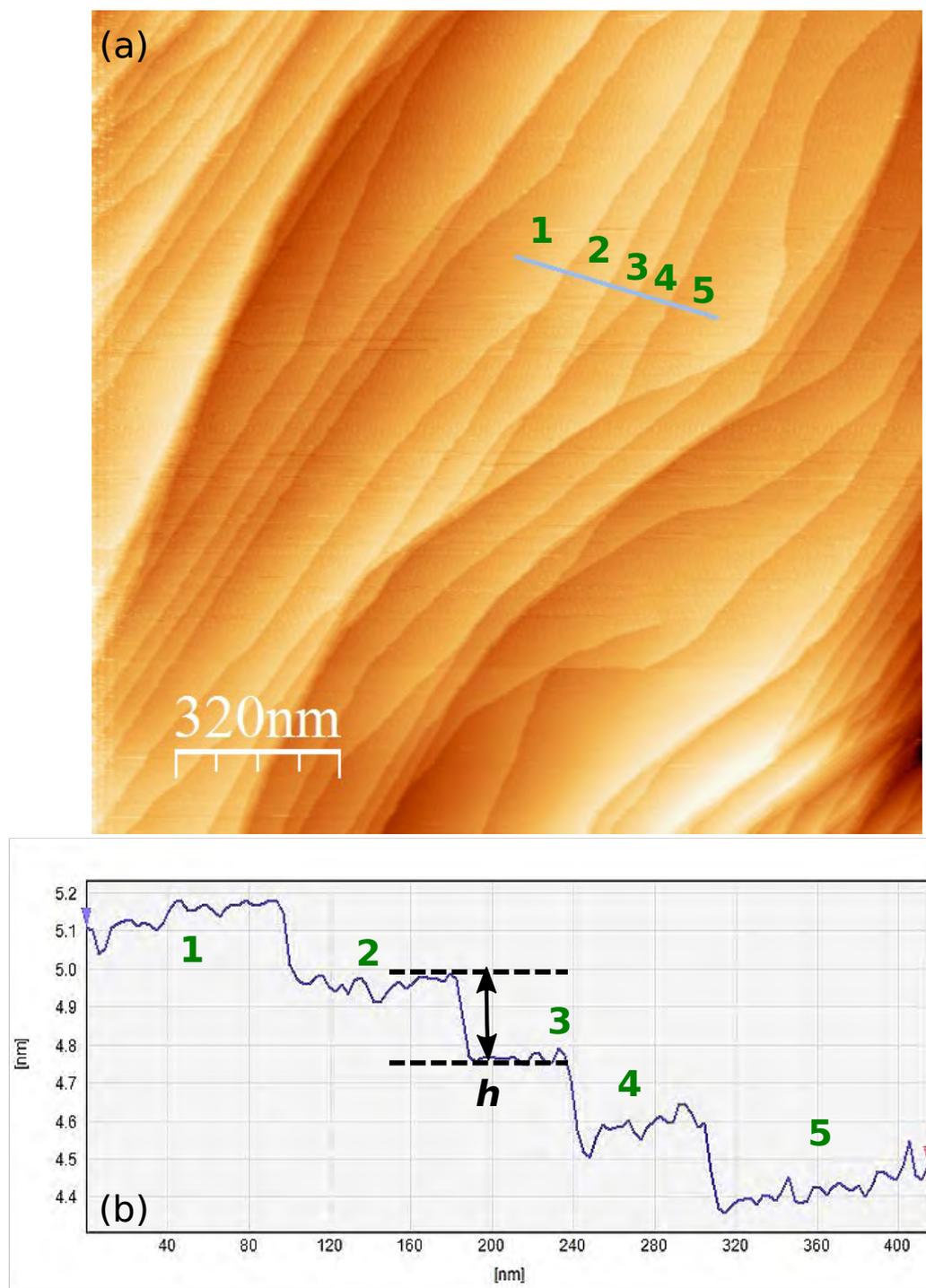


FIGURE 4.4 – Image STM obtenue sur le 4-STM à grande échelle (a). Les paramètres utilisés étaient 200 mV en tension de polarisation et 200 pA en courant de consigne. Elle démontre un exemple de stabilité du 4-STM à 4,2 K. La ligne de profil (b) indiquée en bleu sur l'image montre que la hauteur de marche $h \sim 2,4 \text{ \AA}$ (cf. texte).

courant tunnel (à un certain courant de consigne), tout en enregistrant ce dernier en

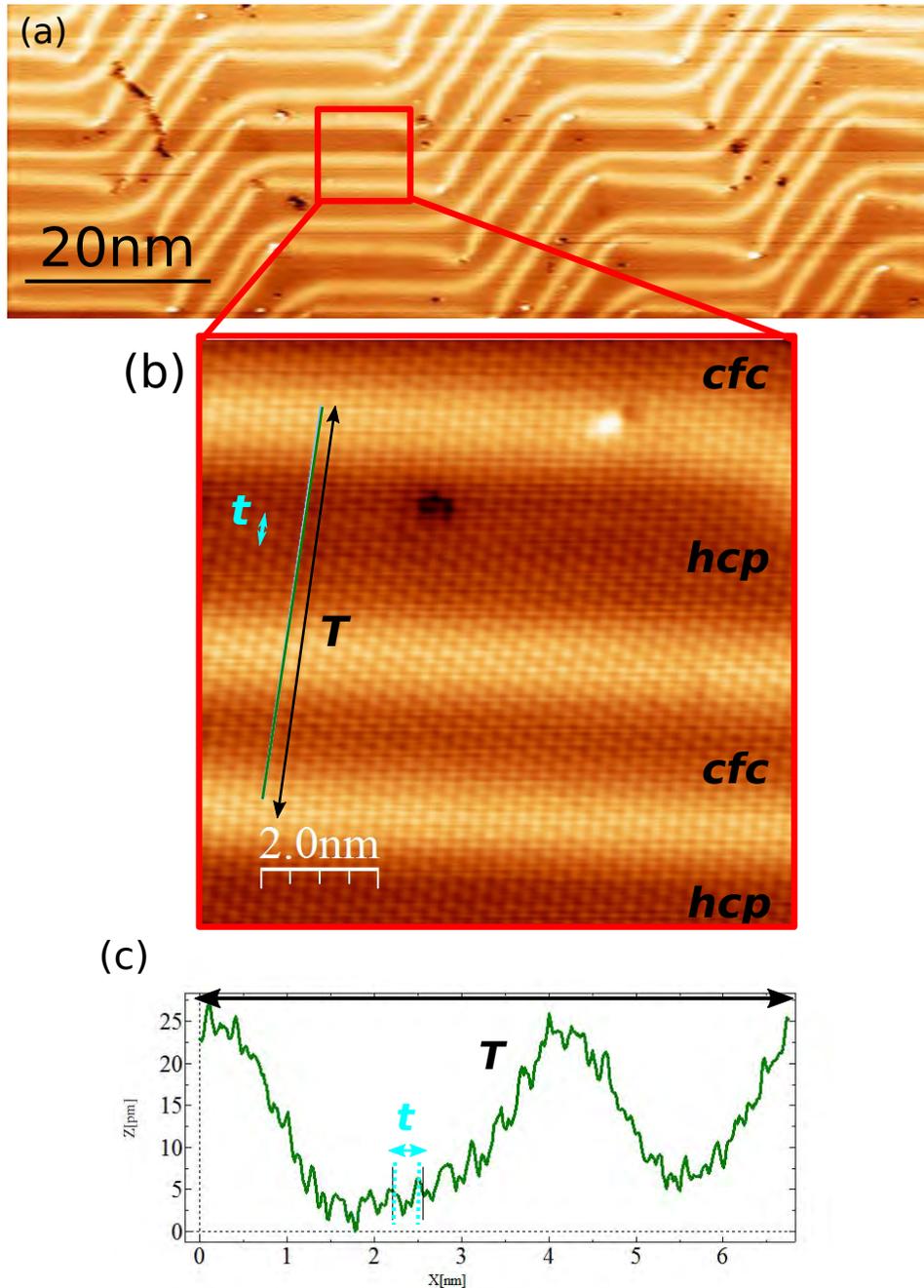


FIGURE 4.5 – Image de la surface d'au(111) obtenue avec une des pointes de notre 4-STM sur une large échelle de balayage en (a). On distingue les réarrangements de surface en chevrons mentionnés plus haut (cf. texte). En (b), image de résolution atomique de la surface d'au(111) obtenue en (a) à laquelle on a associé un profil de rugosité (c) indiqué ici par la ligne bleue en (b).

fonction du temps. On obtient la courbe de la Figure 4.6 ainsi que les valeurs de dérive, en x $9,0 \text{ \AA}/h$, en y $0,2 \text{ \AA}/h$ et en z $6,3 \text{ \AA}/h$. Cet écart dans les valeurs des dérives suivant x et y , peut être dû à la façon dont le scanner est positionné avant la mesure de dérive. Il peut en effet être en sa position de repos ou en bord de céramique.

Cela peut également être dû aux différences entre céramiques piézoélectriques. Ces valeurs sont indicatives puisqu'elles dépendent des conditions expérimentales².

La résolution atomique est ainsi obtenue sur chaque scanner (Figure 4.5). La forme de la pointe STM en son apex étant primordiale en microscopie tunnel, chaque pointe possède un apex différent et est à l'origine d'une légère différence dans la rugosité observée. La période atomique de l'Au(111) est mesurée sur les quatre scanners. Comme indiqué à la Figure 4.5, elle est donnée par l'oscillation périodique sur la courbe de rugosité, où $t \sim 2,9 \text{ \AA}$. Elle est légèrement différente sur chaque scanner. Les images ont été enregistrées pour une tension de 100 mV et un courant de consigne de 500 pA. La rugosité en z , mise en évidence ici, nous donne sur une ligne de profil 25 pm sur un scanner et un niveau de bruit, dans le cas du scanner PS3, de l'ordre de 2 pm. Ce niveau de bruit varie très peu d'un scanner à l'autre. Par ailleurs, on extrait le niveau de bruit de notre électronique par l'intermédiaire des courbes I- z . En effet, comme détaillé dans la partie précédente, nos 4 pré-amplificateurs possèdent deux calibres en courant, suivant que l'on requiert de "faibles courants" [0-3,33 nA] ou des courants plus élevés [0-333 nA]. Il suffit alors de réaliser une acquisition du courant tunnel en fonction de la distance pointe/surface et d'éloigner la pointe jusqu'à ce que le courant mesuré par l'électronique atteigne la limite de détection. La saturation basse observée provient du fait que le courant enregistré se situe dans le niveau de bruit de l'AOP. Ces caractéristiques sont représentées³ sur les Figures 4.6.

On en déduit que pour le petit calibre, la limite de détection en courant de nos 4 STM en boucle ouverte est de l'ordre de 0,2 pA, pour le calibre de courant [0 ; 3,33 nA].

4.2.2 La manipulation d'atomes

Connaissant les caractéristiques techniques de notre 4-STM ainsi que ses limites expérimentales, on peut alors utiliser un de ses STM pour manipuler des atomes à l'unité, en se servant d'une pointe verticale sur le PS3 pour cet exemple. Dans les LT-UHV-STM conventionnels, la pointe STM utilisée est toujours verticale et la manipulation atomique est facilitée par la forte probabilité d'obtenir un seul atome en

2. Les durées d'acquisitions des courbes I-V, en boucle ouverte, sont ici sur notre 4-STM de quelques dizaines de secondes (pour un balayage en tension croissant et décroissant) comme dans le cas d'un LT-STM usuel, sans observer de variations dans l'enregistrement du courant tunnel (donc de variations en z). Les durées d'enregistrement usuelles étaient typiquement de 40 ms à la fin des années 80 [67]. Ceci indique une réelle amélioration de stabilité électronique et mécanique du 4-STM.

3. Les courbes sur le graphe sont disposées en fonction de leurs valeurs de courant respectives et pour chaque courant de consigne. La valeur de DZ est relative au courant de consigne de départ.

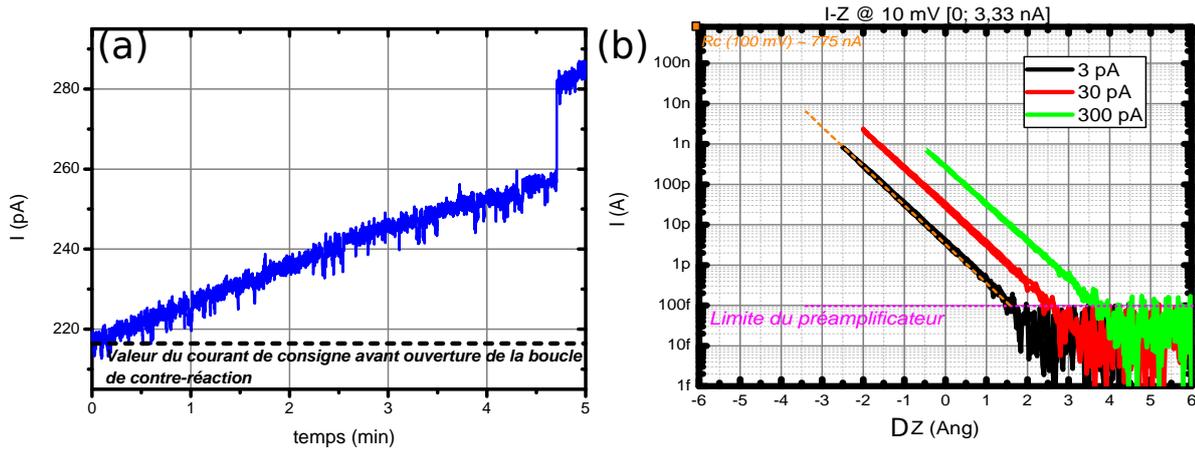


FIGURE 4.6 – Caractéristiques de bruits liés à l'électronique ScientaOmicron du 4-STM (calibre des pré-amplificateurs [0;3,33 nA]) à 4,7 K. En (a), courbe de courant tunnel prise sur une durée de 5 min en boucle de contre-réaction ouverte de laquelle on peut extraire la dérive thermique, ici en DZ, d'un des scanners. En (b), exemple de courbes d'approche-retrait pour le plus faible calibre en courant des pré-amplificateurs pour les différents courants de consignes indiqués dans la légende. Mise en évidence du niveau de bruit. La valeur du travail de sortie est d'environ 4,8 eV. La valeur du quantum de conductance $G_0 = 1/R_c$.

apex de la pointe afin de pouvoir contrôler très précisément les interactions pointe-surface. Dans le cas du 4-STM on peut utiliser les pointes à 45° ou à 90°. Les pointes à 45°, de par leur surface d'interaction plus grande avec l'échantillon, impliquent une plus grande difficulté à se reformer sur l'or à l'échelle atomique. D'où notre utilisation d'une pointe à 90° dans cette autre section.

En effet, nous avons besoin de connaître avec précision la stabilité de notre 4-STM dans le cas par exemple de la manipulation verticale individuelle d'atomes d'hydrogène sur la surface du silicium passivé. Un test sur l'or nous permet de nous référer à des résultats bien compris et obtenus antérieurement par d'autres groupes sur les meilleurs LT-UHV-STM à une pointe.

La procédure indiquée par la suite est dérivée d'une méthode détaillée en [36]. Dans notre cas, nous avons suivi les étapes [90] :

- création de groupes d'atomes sur la surface : on écrase la pointe dans la surface (-1 nm), la tension de polarisation appliquée (ici, 5 V) peut donner lieu à un taux important de recouvrement de la pointe par l'or de la surface.
- déplacement de la pointe sur un emplacement différent de façon à s'éloigner de la zone d'indentation, on rapproche la pointe de la surface et on applique une impulsion à nouveau mais opposé (-3 V, par exemple) dans le but de déposer les atomes d'or de la pointe sur la surface d'or.
- on image la surface avec précaution pour localiser un groupe d'atomes d'intérêt pour une manipulation.

S'il n'est toujours pas possible de localiser ou d'obtenir un atome isolé du premier coup sur la surface, l'opération précédente doit être répétée autant de fois que nécessaire. Lorsqu'un atome est finalement isolé sur la surface, la manipulation atomique peut être réalisée, comme présenté à la Figure 4.7. On enregistre chaque déplacement de la pointe à l'aide d'une courbe de "manipulation" durant laquelle la boucle de contre-réaction du STM est laissée active. On choisit les paramètres courant/tension et la trajectoire à suivre par la pointe. Un exemple de courbes de manipulation est montré ici en Figure 4.7. Les courbes de "pushing", "pulling" et de "quasi-sliding" ont été acquises à l'aide du PS3. Les enregistrements sont effectués dans notre cas à des résistances de jonctions-tunnel variant de 150 à 500 k Ω ⁴. Les images avant et après déplacement en (a) et (b) de la Figure 4.7 ont été enregistrées à des valeurs de consigne 20 pA et une tension de polarisation de 500 mV. On se référera à la publication [90] pour plus de détails.

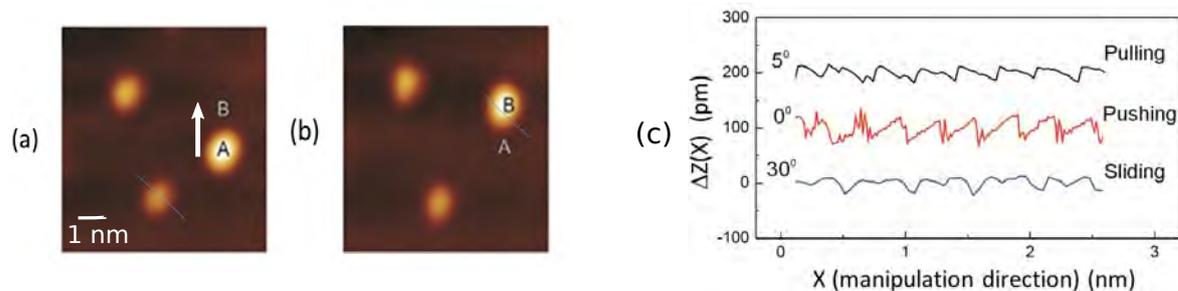


FIGURE 4.7 – Manipulation d'atomes d'or sur la surface d'or sur le 4-STM (cf. texte). En (a) et (b), imagerie d'un atome d'or avant et après manipulation (resp.) par "pushing" ici, de la position A à B comme l'indique la flèche. En (c), courbes relatives à différents types de déplacements de l'atome d'or sur Au(111) sous la pointe STM, obtenues à un autre emplacement sur notre surface d'Au(111) que les images acquises en (a) et (b).

Les manipulations atomiques précédentes ont confirmé la capacité du 4-STM à être utilisé en LT-STM à une pointe, par chaque scanner, de manière à construire des structures atome-par-atome sur une surface métallique.

4.2.3 Le contact atomique pointe-surface.

Une autre utilisation d'une des pointes du 4-STM est dans le contrôle d'un contact électronique entre l'apex de la pointe et un seul atome d'or. Nous réalisons ce contact progressivement à l'aide de la mesure du courant tunnel de consigne (I) et d'une tension de polarisation (V) de façon à fixer la hauteur Z_0 entre la pointe surface. Cette hauteur est relative et ne dépend que des paramètres courant/tension et de la

4. . Les valeurs de résistances extraites ici et dans toute la suite tiennent compte de la présence de la résistance de protection du préamplificateur de environ 20 k Ω .

surface étudiée. Nous effectuerons les caractéristiques I-V, en tension et en hauteur pointe-surface, sur la surface plane d'or puis sur un seul atome d'or.

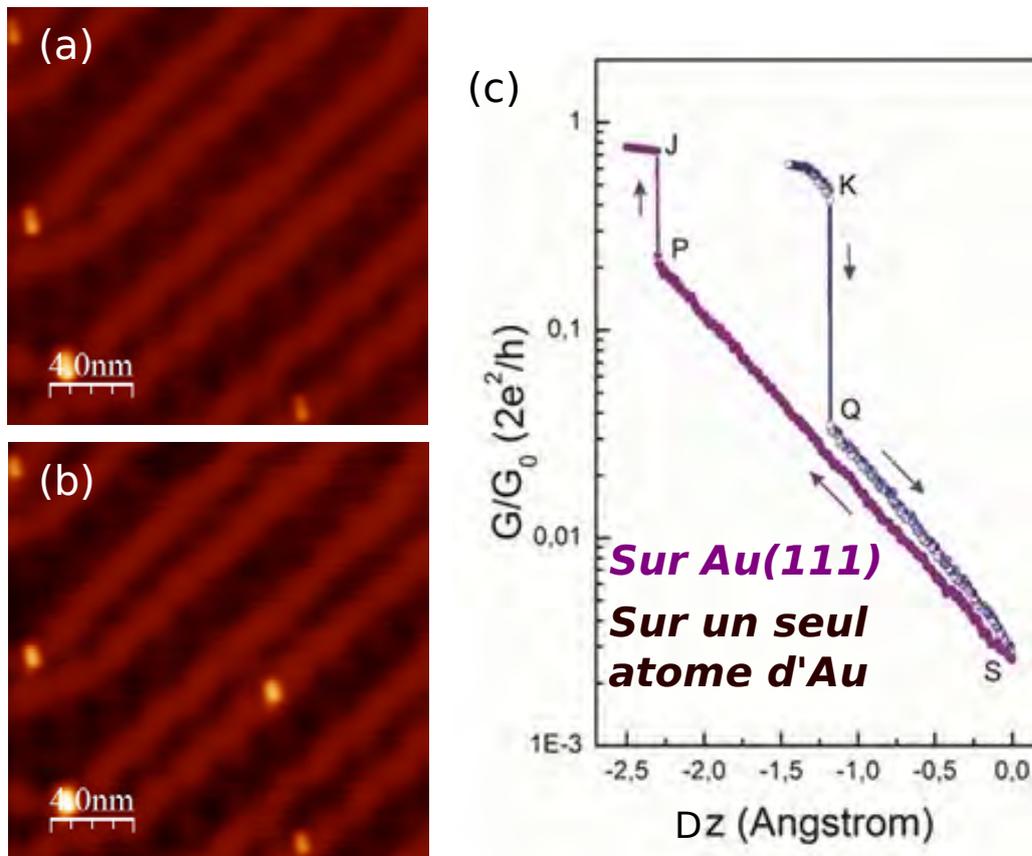


FIGURE 4.8 – Mesures de la conductance d'un atome d'or [90]. Une première image de la surface est obtenue en (a) (1nA ; 10mV). Puis, en (b) une courbe de courant d'approche (S-P-J) au-dessus de la surface est enregistrée, découvrant sur l'image suivante (b) un atome d'or sur la surface. Enfin l'approche (S-Q-K) au-dessus de cet atome est enregistrée.

Expérimentalement, on se place sur une zone atomiquement plane, sans défaut et éloignée de toute marche atomique. On stabilise la pointe et on effectue un enregistrement I-z, à l'aide par exemple du scanner PS1. À la hauteur définie par les paramètres tunnels (ici, 5 mV et 1 nA), on enregistre les courbes d'approche et de rétraction marquées par la séquence S-P-J puis K-Q-S en Figure 4.8. Le saut au contact s'identifie par une transition abrupte entre le régime tunnel et une saturation nette du courant (Figure 4.8). Lors de la rétraction de la pointe de la surface, on réalise entre la pointe et la surface un "étranglement atomique" formé par un ou plusieurs atomes d'or entre la surface et la pointe. En effet, la présence du léger hystéresis dans la courbe d'approche/retrait indique un changement dans le courant entre l'aller et le retour de la pointe sur la surface. Le travail de sortie apparent calculé à partir de ces courbes expérimentales indique une valeur autour de 4,2 eV proche de la valeur

attendue de 5 eV. Le même plateau de saturation, au "contact", reste à la même valeur après et avant chacune des deux phases. On mesure une conductance de contact de $G \approx 0.9G_0$. Cette conductance différente de la valeur du quantum de conductance G_0 peut être expliquée par le changement dans le détail des couplages électroniques aux jonctions pointe/atome et atome/surface impliquant une petite asymétrie électronique dans la jonction.

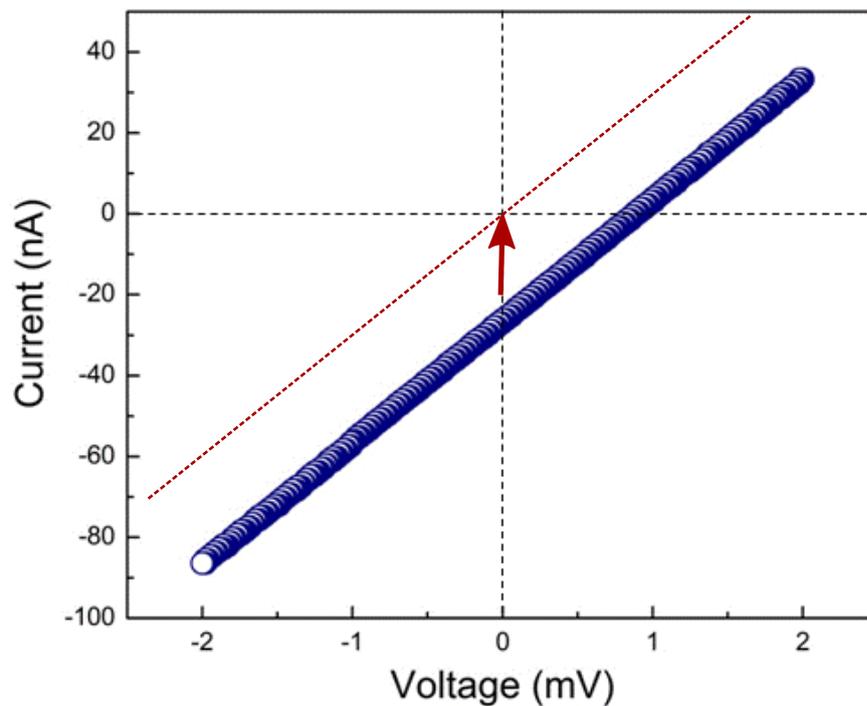


FIGURE 4.9 – Courbe courant-tension au-dessus de l'atome d'or enregistrée à 120 nA et une tension de 5 mV, ie. juste avant le "jump-to-contact" (Q sur la courbe de la Figure 4.8). La courbe en rouge montre l'emplacement où le tracé des points expérimentaux devrait se trouver en tenant compte de l'off-set du pré-amplificateur à courant nul. On note une valeur de courant de décalage de 25 nA pour le grand calibre [0-333nA].

Par ailleurs, nous avons reproduit ces étapes de courbes approche/retrait sur la surface, jusqu'à le ré-adsorption de l'atome d'or sur la surface en provenance de l'apex de la pointe (Figure 4.8). Cette étape, ne donne pas toujours lieu au dépôt systématique d'un atome d'or. On note alors que nos deux courbes d'aller et de retour ne suivent pas les mêmes valeurs en z pour un même courant tunnel, au niveau de la transition au contact. Cette différence en hauteur de pointe en z , est due à la présence de l'atome déposé sur la surface et nous mène à la rugosité apparente de : 1,1 Å.

Profitant de la stabilité de l'appareil, nous avons effectué une mesure de conductance directement à travers cet atome d'or. On se positionne en courant/tension sur la caractéristique précédente du contact de façon à se rapprocher de la transition, soit environ $0,0206G_0$ et $0,3100G_0$ (resp. avant (SP) et après (PJ) la transition). Ensuite, on enregistre le courant tunnel au cours du temps ($I(t)$) au-dessus de l'atome en augmentant progressivement le courant de consigne. Ceci nous permet de rapprocher la pointe STM de l'atome, tout en observant les variations de $I(t)$. On obtient, après une augmentation du bruit dans le courant tunnel suivant les variations en Dz de la pointe, une variation brutale du courant de 8 nA à 120nA. La courbe courant-tension est alors enregistrée pour de faibles valeurs de tensions (-2mV ; +2mV) pour ne pas perturber la jonction et ceci juste avant cette augmentation brutale du bruit dans le courant tunnel. La résistance de la jonction (le calcul nous reporte à la note⁴) obtenue depuis la courbe I-V, nous donne une valeur de $13 \text{ k}\Omega \approx 1/G_0$ ⁵, environ un quantum de conductance⁶.

La vérification expérimentale de la conductance au contact électronique (mais pas chimique) d'un seul atome d'or adsorbé, utilisant une des pointes STM de notre 4-STM, sur une surface d'or nous a démontré qu'on pouvait contrôler avec précision une jonction tunnel jusqu'au contact atomique avec un des scanners de notre instrument. Ceci est une première étape vers l'application à la surface de silicium passivée.

Pour aller plus loin dans la validation de notre instrument, nous avons procédé à l'installation et au test d'un amplificateur à détection synchrone (ou lock-in amplifier). En effet, lorsqu'on module la tension de polarisation de la jonction avec une tension supplémentaire de faible amplitude, on peut extraire le signal dérivé du courant tunnel dI/dV par filtrage avec cette technique de spectroscopie par courant tunnel (STS). Le lock-in monté comme indiqué sur le schéma de la figure 4.10 permet cette spectroscopie électronique. En effet, les états de surface de l'Au(111) à basse température [78, 17] sont bien connus et se situent autour de -460 meV en énergie par rapport au niveau de Fermi de la surface Au(111). Nous avons alors ajouté le lock-in à notre montage et injecté une modulation sinusoïdale de fréquence 500 Hz, d'amplitude 50 mV, à notre tension de polarisation de balayage tunnel. La courbe spectroscopique est présentée Figure 4.10, montrant effectivement une discontinuité dans sa dérivée dI/dV (Figure 4.10) à l'énergie -450 mV environ⁷.

5. Avec $G_0 = \frac{2e^2}{h} \approx 7,748 \times 10^{-5} \text{ S}$.

6. Sur la Figure 4.9, le léger offset apparait en $V = 0 \text{ V}$. Il est dû au réglage de la compensation des AOP qui n'avaient pas été correctement ajustée à l'époque. N'étant intéressés que par la valeur de la résistance de la jonction pointe-atome ici, la compensation n'avait pas été modifiée lors de cette expérience.

7. La boucle de contre-réaction lors de l'enregistrement doit avoir une fréquence d'acquisition plus grande que la fréquence de coupure du filtre du lock-in pour éviter la perte d'information du signal.

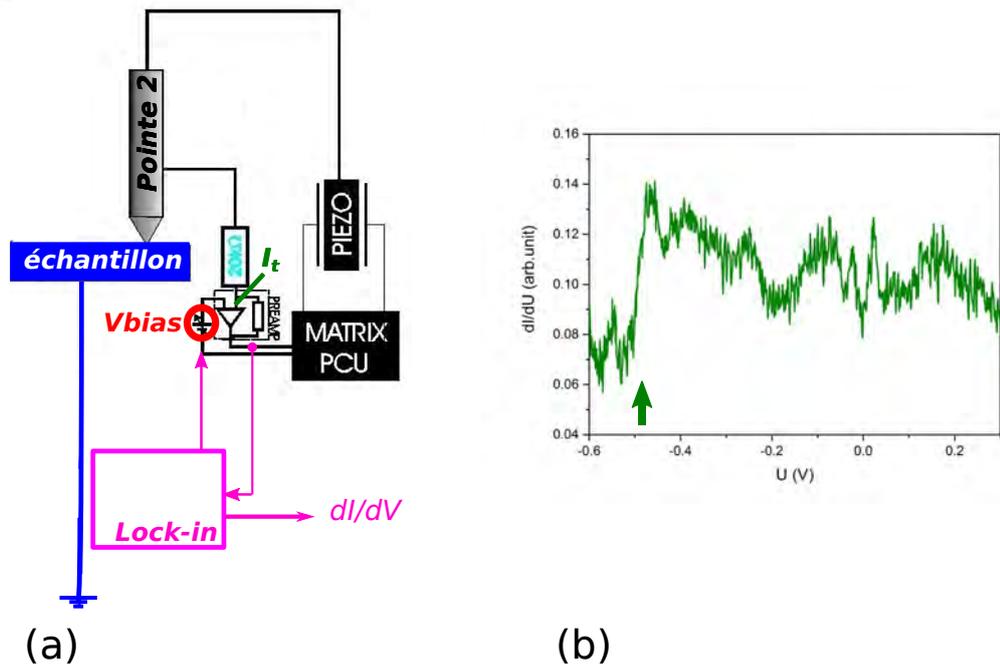


FIGURE 4.10 – En (a), schéma du lock-in ajouté au montage électronique du chapitre précédent. En (b), courbe dI/dV réalisée sur la surface d'or nous permettant d'estimer la position énergétique de l'état de surface (flèche verte).

Cette autre vérification démontre qu'il est possible de réaliser tout ce qu'un LT-UHV-STM à une pointe est capable d'effectuer, sur chaque STM de notre 4-STM, indépendamment et sur une même surface.

4.3 Mesures à deux pointes au LT-UHV-4 STM

Pour procéder à des mesures deux pointes à l'aide du 4-STM, une nouvelle méthode d'approche des pointes près de la surface a dû être mise au point. En effet, comme expliqué dans le chapitre précédent, il est difficile de localiser la position de l'apex des pointes uniquement avec le SEM à cause de la faible résolution de ce dernier en comparaison avec la résolution atomique. Par ailleurs, il est à noter que notre expérience s'inspire des travaux réalisés par Thamankar & al. [84] utilisant une première version de notre 4-STM, moins stable, sur une surface de MoS_2 durant lesquels les deux pointes ont pu être approchées jusqu'à une distance minimale de 80 nm sur cette surface.

Sur notre 4-STM de dernière génération, les pointes utilisées lors de ces mesures

sont orientées à 45° . De ce fait, il est plus simple d'observer leur forme et leur déplacement par balayage électronique. L'or est également une surface stable pour envisager une imagerie sous SEM, sans craindre de la modifier lors d'une trop longue exposition au faisceau électronique, comme ce fut le cas avec la surface de MoS₂.

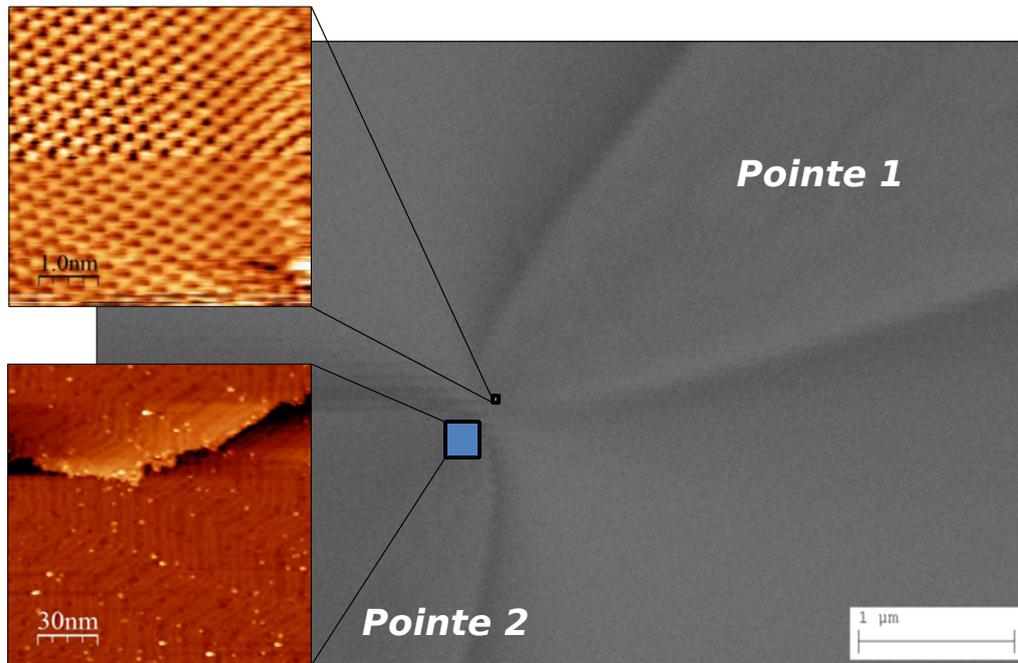


FIGURE 4.11 – Acquisition d'une image STM par pointe obtenue tout en visualisant ces dernières au MEB grâce à la configuration de notre 4-STM. La pointe 1 (1 nA ; 0,01 V) et 2 (0,1 nA ; 0,1 V) sont séparées par une distance $d \sim 250$ nm et montrent la résolution atomique.

L'approche et le repérage sur la surface d'or se déroule par l'emploi de la stratégie suivante :

- la surface est imagée⁸ avec la résolution atomique par les deux pointes choisies en procédant à leur préparation suivant la méthode du paragraphe 4.2 (ici les pointes sont montées sur PS2 et PS4, et en configuration face-à-face)
- l'approche des pointes en diagonale de l'espace d'imagerie de l'échantillon (pointes loin de la surface, pour ne pas les abîmer - à quelques centaines de nm), vues à l'aide du SEM⁹. Il est à noter que la position de l'apex réel de la

8. L'imagerie est ici en mode courant constant.

9. Pour ce premier essai sur l'or, nous avons seulement rapproché les pointes *au plus proche* selon la résolution que nous obtenions avec le SEM (~ 200 nm pour la distance inter-pointes). Cette méthode peut conduire à une exposition trop importante de la surface à une trop forte dose d'électrons ($\geq 6C.cm^{-2}$). Il n'en sera pas de même lors de l'utilisation du SEM sur la surface de silicium passivé (voir chapitre 5).

pointe n'est pas connu avec précision, puisqu'il est sous le corps de la pointe et donc invisible du SEM (voir annexes).

- l'approche des pointes sur la surface est réalisée une pointe après l'autre en utilisant le système automatique d'approche du STM concerné
- on image la surface avec les deux pointes en-même temps, avec la même fréquence de balayage, pour éviter tout bruit mécanique additionnel, en particulier lorsque l'on se trouve à de faibles distances inter-pointes ($d < 2 \mu\text{m}$). De même, sur l'or, il a été démontré (image de la figure 4.11) que l'on était capable d'enregistrer une image SEM, durant une acquisition d'un balayage tunnel par nos pointes STM, et ce, sans trop de bruit électronique parasitant (cf. Figure 4.11).
- nous approchons davantage les pointes, sans utiliser le SEM pour atteindre de plus petites distances. Nous souhaitons repérer la position spatiale des pointes. Dans ce cas, nous balayons à grand champ ($\sim 150 \text{ nm}$) avec une pointe, l'autre pointe continuant son balayage à une plus petite échelle ($\sim 5 \text{ nm}$), les préservant au maximum de la moindre collision tunnel pointe-pointe, due à l'action de la boucle de contre-réaction. On repère à chaque scan la position des pointes et on effectue de même en alternant avec l'autre pointe, jusqu'à imager un défaut (marche atomique, agrégat d'atomes, etc.) visible sur une image acquise par chaque pointe¹⁰.
- cette étape complète la précédente. Cette dernière permet de mesurer le rayon de courbure de nos pointes avec davantage de précision et ainsi savoir jusqu'à quelle distance critique il est encore possible d'effectuer des mesures avec deux pointes. Il est à noter (ceci est également valable pour le point précédent) qu'à chaque modification d'échelle de balayage par chaque pointe, nous stoppons simultanément l'imagerie par les deux pointes. Tout saut brutal dans la caractéristique temporelle du courant tunnel indiquée par notre moniteur d'enregistrement simultané, prouvera la présence de l'autre pointe à proximité. La boucle de contre-réaction étant activée durant ces étapes, la collision des pointes ne devrait pas les endommager trop irrémédiablement.

La procédure indiquée est générale. Les figures présentées ici sont une superposition d'images obtenues avec les deux pointes. Nous avons certifié cette méthode pour, dans la suite, la reproduire lors de la mesure de la conductance de la surface de Si(100) :H également avec deux pointes.

Enfin, la détection du courant tunnel pointe-à-pointe et de la corrélation des images STM, avec les images SEM, nous permet de remonter géométriquement, dans

10. Pour ce type de navigation de précision, il est impératif de recouvrir exactement les directions spatiales sous SEM et des PS les uns par rapport aux autres.

le cas présent, au rayon de courbure des pointes ($r \sim 750$ nm). Ce rayon de courbure à l'apex dépend bien sûr de la qualité de la préparation de nos pointes en tungstène.

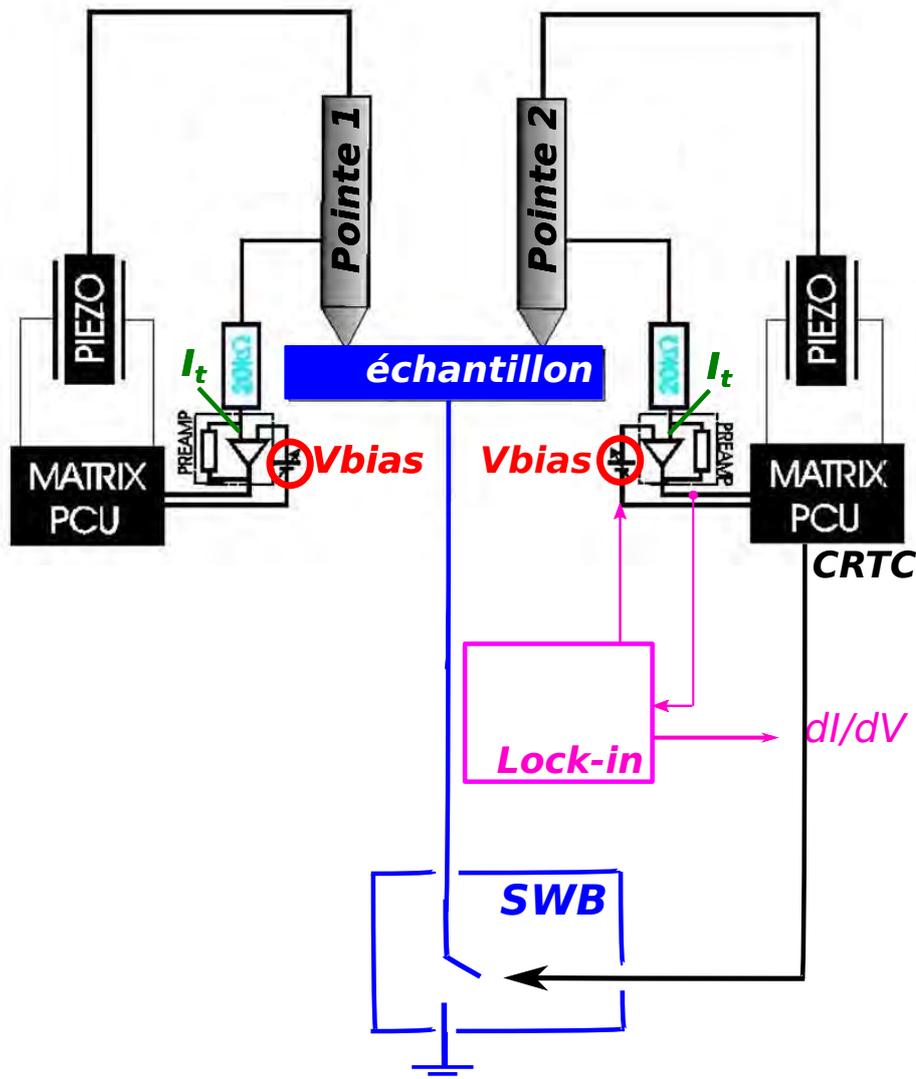


FIGURE 4.12 – Schéma du lock-in ajouté au montage électronique du chapitre précédent.

Nous pouvons à ce stade, réaliser les mesures à deux pointes de la conductance de la surface. Cette procédure demande également la mise à la masse ou non de l'échantillon. Pour cela, nous ajoutons le système de détection synchrone au circuit de la Fig. 3.8 du chapitre précédent pour obtenir celui de la Figure 4.12. Ainsi, nous accédons aux mesures de conductance de surface en flottant. Après avoir positionné nos pointes à l'endroit voulu, on réalise une spectroscopie dI/dV à l'aide de la pointe-maître PS4, de meilleure résolution puisqu'elle est positionnée par courant tunnel au-dessus de la surface. Comme expliqué plus haut, l'enregistrement de la

spectroscopie est activé avec un certain intervalle de temps, l'échantillon est déconnecté de la masse. La pointe PS2, sert d'esclave et est mise le *plus proche possible* de la surface et connectée à une masse virtuelle (cf. section 3.1.4 du chapitre 2) . La figure 4.13 a été obtenue pour $d \sim 1,2 \mu\text{m}$. Les deux spectres des états de surface de l'or (dI/dV) se superposent.

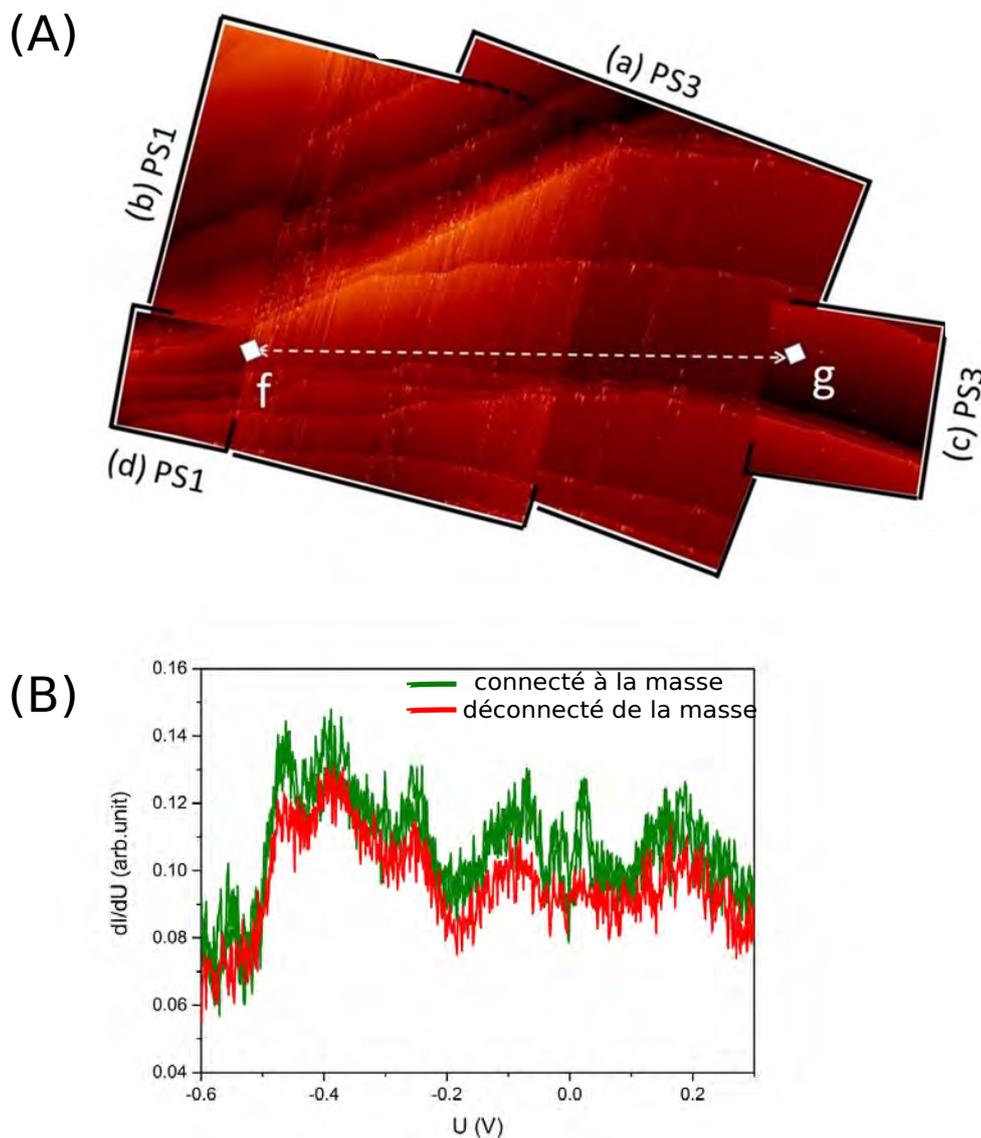


FIGURE 4.13 – Détails de la mesure de la conductance de la surface de l'or sur notre 4-STM [90]. En (A), approche des deux pointes (PS1 et PS3 (100 pA ; 100 mV)) en résolution atomique sur une même terrasse. Les lettres associées à chaque scan correspondent à l'ordre dans lequel ces derniers ont été réalisés. Les positions des mesures finales à 2 pointes sont indiquées aux position (f) et (g). En (B), mesures dI/dV à travers l'échantillon (ce dernier est connecté à la masse) vs dI/dV sur la surface de l'échantillon (ce dernier est déconnecté de la masse).

En effet, comme expliqué dans la Figure 4.14 et dans le cas de la mesure à une pointe (sur le 4-STM avec l'échantillon connecté à la masse), l'acquisition de la courbe dI/dV se fait sur une épaisseur d'échantillon d'environ $D > 1$ mm (schéma de gauche de la Fig. 4.14). Dans le cas de la mesure 2-pointes, nos deux pointes STM sont séparées de $d \sim 1,2 \mu\text{m}$. L'électron parcourt dans les deux cas une distance bien supérieure au libre parcours moyen sur la surface d'or et à travers toute l'épaisseur de l'échantillon : le libre parcours moyen d'un électron sur la surface d'or λ_{MFP} est de l'ordre de 200 \AA à basse température [8].

Nos enregistrements des courbes dI/dV suivant la distance D et la distance d (Fig. 4.13(B)), indiquent la même position en énergie de l'état de surface théorique (-450 meV). Ainsi, pour les différentes distances d'acquisition, $D > d > \lambda_{MFP}$ sur l'Au(111) et à basse température, la conductance différentielle mesurée à une pointe STM est équivalente à la conductance différentielle mesurée en surface à deux pointes.

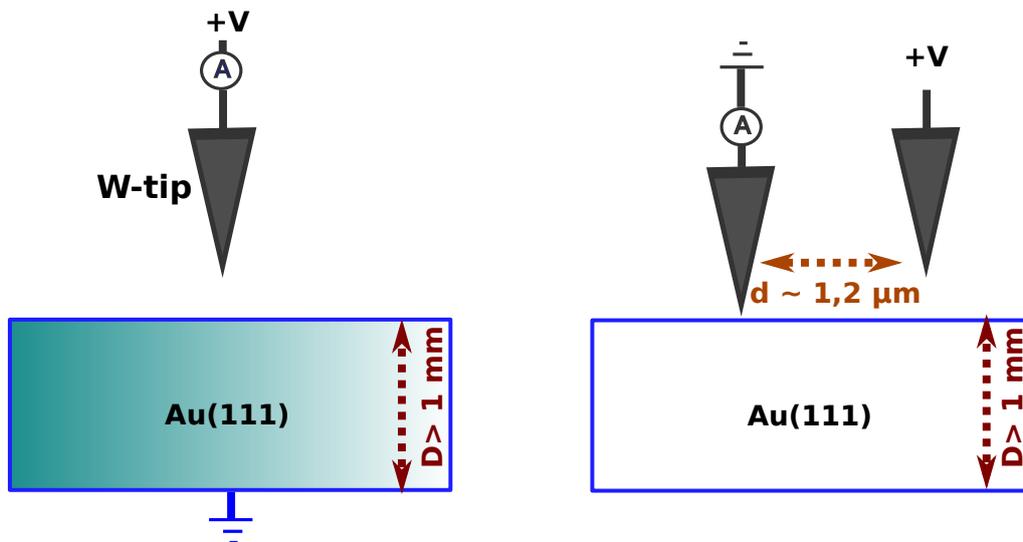


FIGURE 4.14 – Les 2 configurations expérimentales utilisées pour enregistrer le spectre dI/dV sur Au(111). À gauche, la mesure à une pointe où le courant est mesuré à l'arrière de l'échantillon. À droite, la mesure est réalisée en mode flottant par la deuxième pointe mais à une distance d suffisamment grande pour s'éloigner d'un mode de transport électronique ballistique sur Au(111) et retrouver ainsi le même spectre dI/dV que dans la configuration de gauche [90].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes servis de la surface métallique de l'Au(111), pour retrouver les principaux résultats obtenus dans des travaux précédents à l'aide des LT-UHV-STM à une pointe. Après la préparation de la surface à l'échelle atomique, nous avons balayé, avec chacune des pointes de notre 4-STM, manipulé et réalisé des mesures de conductance à la précision atomique. Nous avons attesté, de cette façon, que les quatre pointes de l'instrument se comportaient comme 4 LT-UHV-STM indépendants.

Une procédure de guidage coordonné des pointes a été testée de manière reproductible. De plus, des mesures deux pointes à l'échelle atomique ont été menées, indiquant que, dans notre cas et pour de telles distances entre pointes STM, la position en énergie des états de surface de l'Au(111) restent inchangées.

Munis de ces différentes mesures sur un métal tel que l'Au(111), on peut appliquer les mêmes procédures expérimentales à la surface Si(100) :H-(2×1) .

Chapitre 5

La surface Si(100) :H-(2×1) avec une pointe du LT-UHV-4 STM

Dans le chapitre 2 nous avons montré l'intérêt d'étudier la surface de silicium passivé, pour la construction de circuits électroniques à l'échelle atomique. Dans ce chapitre, il s'agit de démontrer comment notre 4-STM permet d'étudier la surface Si(100) :H-(2×1). Plusieurs types d'échantillons ont été utilisés dans cette thèse ; ceux provenant du CEA LETI (nommés échantillons A) préparés hors du 4-STM, et les échantillons fabriqués dans le 4-STM à Cracovie (équipe NANOSAM) (nommés échantillons B) où une partie des résultats ci-dessous ont été obtenus. En effet, ce dernier 4-STM est le jumeau de notre 4-STM de Toulouse, si ce n'est que les échantillons de silicium passivé sont directement fabriqués à Cracovie dans le système UHV.

Les échantillons encapsulés ont été étudiés en premier lieu pour déterminer dans quelle mesure la surface atomique était transférable d'un lieu à un autre sans être altérée. Cette procédure illustre parfaitement un nouveau moyen de préparer des échantillons pour l'échelle atomique de manière reproductible à partir d'un wafer de silicium de 200 mm, de dimensions industrielles [46]. Suivant ces différents types d'échantillons, nous effectuerons une comparaison et conclurons sur le type de silicium passivé exploitable en l'état actuel des connaissances techniques pour la construction de circuits atomiques dans la suite de cette thèse.

5.1 La caractérisation du Si(100) :H-(2×1)

Les critères techniques à vérifier pour réaliser toutes les manipulations de surface nécessaires à la construction de circuits électroniques atomiques sont les suivantes :

- larges terrasses de plusieurs centaines de nm de façon à construire par exemple un fil atomique et, ses plots de contacts pour la mesure de sa conductance sur une même terrasse
- une surface possédant le moins de défauts possible par rapport à longueur du fil atomique

- un silicium bulk support de la surface avec un niveau de dopage faible, principalement pour éviter les fuites de courant électronique par effet tunnel à travers la surface entre les plots de contact.

Depuis les années 1990 et face à l'intérêt porté aux semi-conductrices passivées pour les manipulations atomiques de surface, différentes méthodes de passivations ont été développées [46]. Les surfaces d'études que nous avons utilisées ont été préparées suivant deux types de méthodes : celle décrite par le CEA LETI qui consiste en un nettoyage chimique de la surface, suivi d'un recuit à haute température sous atmosphère hydrogénée, et une technique de préparation directe par recuits (*flashes* successifs) suivis du craquage d'hydrogène gazeux dans l'ultra-vide.

La reconstruction que nous exploitons ici est la reconstruction (2×1) pour un silicium passivé mono-hydrure. Comme détaillé dans la partie introductive, Boland & al. [16] ont montré expérimentalement pour la première fois que cette surface est stable en énergie et présente une structure en rangées de dimères d'hydrogènes séparées de 0,77nm (suivant la reconstruction $((2 \times 1))$ du $\text{Si}(100)$ lui-même, voir schéma 5.1) et inter-dimères de 0,38nm. Les dimères de silicium représentés ici sont symétriques, c'est-à-dire à la même hauteur.

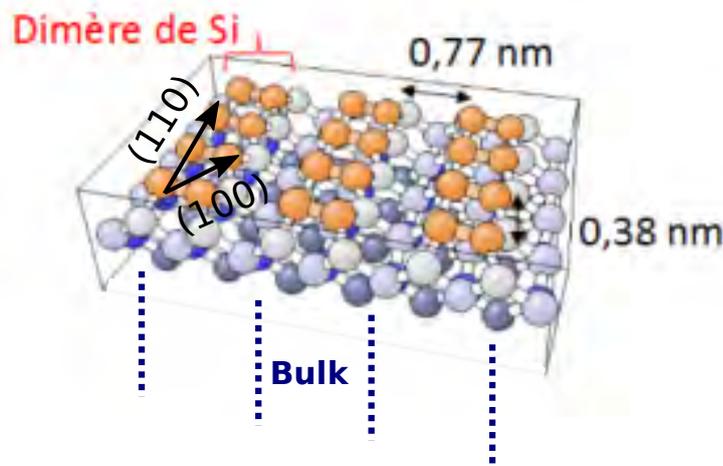


FIGURE 5.1 – La reconstruction (2×1) du silicium est suivie lorsque la surface est passivée en hydrogène. Les distances entre les dimères dans les directions perpendiculaires et parallèles aux rangées sont indiquées sur le schéma.

Le détail de la structure de bandes électroniques de la surface dans le cas du $\text{Si}(100) : \text{H}-(2 \times 1)$ a été calculé et rappelée Figure 5.2. D'une valeur de 2,1 eV, le gap électronique de surface de silicium passivé est direct [41], tandis que celui de la surface de silicium $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ est indirect et de 0,8 eV. La structure de bande de la Fig. 5.2 a été obtenue en utilisant le formalisme de l'hamiltonien semi-empirique EHMO re-paramétré par DFT. Il est à noter lorsque le calcul est réalisé pour des dimères

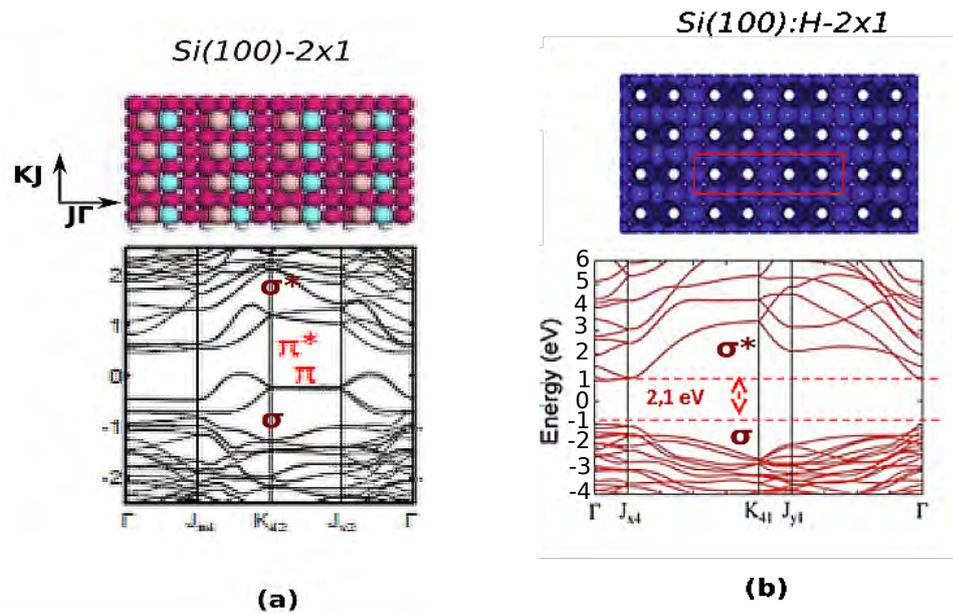


FIGURE 5.2 – Structure de bandes du Si(100)-(2×1), dans le cas de dimères asymétriques, en (a) et du Si(100) :H-(2×1) intrinsèque en (b) [41].

de silicium non-symétriques sur la surface, c'est-à-dire lorsqu'un angle apparaît par rapport à la surface, des états électroniques discrets (bandes π) apparaissent à l'intérieur du gap de surface (en bordures des bandes de conduction et de valence), élargissant davantage le gap de surface du Si(100)-(2×1) par rapport au gap de la surface Si(100) composée de dimères symétriques.

La formation de la liaison entre l'hydrogène et le silicium de surface permet de rompre les liaisons π responsables des doubles liaisons Si=Si et de ne garder que les liaisons σ liées à la formation de Si-H en suivant la reconstruction native (2×1).

Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons les méthodes de préparations liées aux deux types d'échantillons utilisés ici. La formation des terrasses dépend intimement de la température, de la durée, ainsi que de la pureté de l'ensemble du procédé de la préparation de la surface suivi. De plus, le dopage n, p ou intrinsèque de l'échantillon joue aussi un rôle important, modifiant la structure de bandes du substrat et influe sur le comportement-même de la surface face aux contaminants et à la formation des reconstructions. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur les échantillons, intrinsèques et de dopage n.

5.2 La fabrication *ex situ* - échantillon A

Ce mode de fabrication vise à rendre les échantillons, préparés, transportables hors UHV, dans le but de séparer le lieu de leur préparation du lieu de leur caractérisation et/ou de leur utilisation. Pour ce faire, ces derniers doivent avoir les dimensions requises par l'utilisateur (dans notre cas, celles d'un porte-échantillon ScientaOmicron soit 1 cm x 1 cm) et posséder un capot pour protéger sa surface [9].

Les échantillons fournis sont des substrats de silicium intrinsèques¹ produits directement à partir de wafers de silicium de 200 mm de diamètre. Ce procédé est destiné à être reproductible et à produire des échantillons de 1cm x 1cm en grande quantité. Cette préparation nécessite plusieurs étapes.

Ici, toute la surface du wafer de 200 mm doit être parfaitement passivée pour éviter les possibles contaminants de surface. La deuxième étape est l'"encapsulation" du wafer de silicium passivé, durant laquelle cette dernière est protégée de l'environnement extérieur.

La technique mise au point par le LETI et dont nous avons bénéficié emploie un procédé d'épitaxie de façon à désoxyder directement la surface par dépôt et gravure chimique.

Les étapes générales de préparation sont détaillées ci-dessous et consistent à son nettoyage, à sa passivation, puis à sa protection [46] :

- le nettoyage chimique du wafer 200 mm est réalisé en utilisant une base d'acide fluorhydrique (HF). La surface est rendue hydrophobe [70]
- la formation de la reconstruction (2×1) , l'élimination des dernières impuretés ainsi que la passivation de la surface est effectuée par dépôt chimique en phase vapeur sous pression réduite (RP-CVD) d'hydrogène. La température de dépôt de H_2 s'effectue à 1100°C pendant 2 min
- un collage hydrophobe direct mécanique ("encapsulation") est effectué à l'aide du même type de silicium hydrogéné : deux wafers de silicium passivés de 200 mm préparés de la même façon et possédant la même reconstruction sont mis en contact.
- les deux wafers contactés sont découpés suivant la dimension minimale possible (ici 1 cm^2) et sans décollage des 2 parties
- les "puces" résultantes peuvent être stockées hors bâti de préparation.

L'étape "encapsulation" du wafer est davantage détaillée dans [70]. Le temps entre la préparation des wafers et leur "encapsulation" doit être le plus court possible pour minimiser toute présence de contaminants.

1. La procédure donnée ici par le CEA-LETI quant à la préparation des échantillons hydrogénés a été réalisée pour des substrats de silicium dopés p.

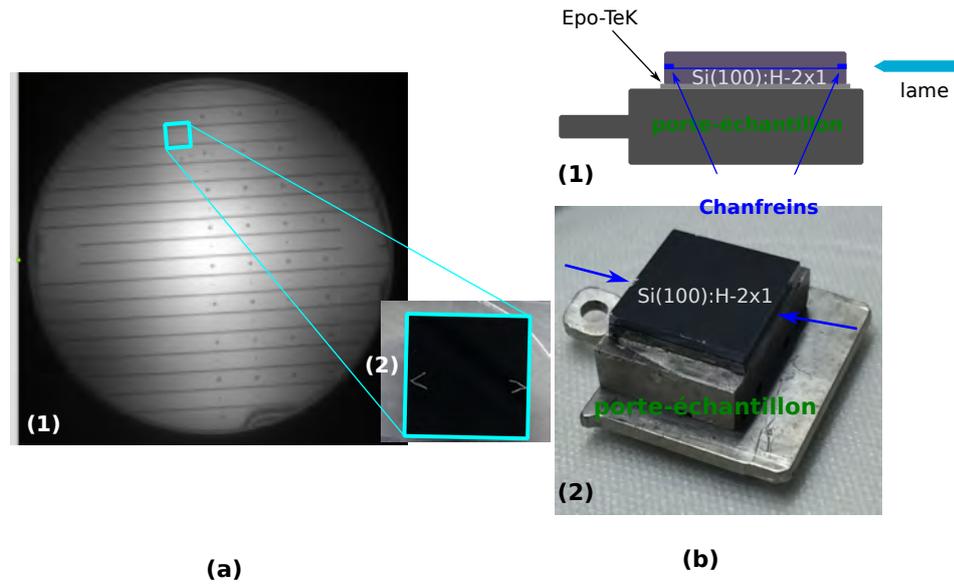


FIGURE 5.3 – En (a), l'échantillon encapsulé (10mm x 10mm), vu de dessus (2), extrait d'un wafer de silicium encapsulé de 200 mm de diamètre (1). Les flèches gravées sur le capot de l'échantillon en (b) indiquent l'emplacement des chanfreins. En (b), schéma représentant la puce extraite du wafer de silicium. Cette dernière est collée sur son support-échantillon en acier inoxydable (1) avant que le capot de protection ne soit retiré pour l'analyse. La colle servant de zone tampon entre le porte-échantillon et l'échantillon est l'Epo-teK H21D. La lame est insérée dans un chanfrein. En (2), une photographie de l'échantillon vu de côté où les chanfreins sont en bleu (cf. texte) en (1) et en (2).

Le capot de protection de chaque puce est retiré sous UHV à l'aide d'un "debonder" (cf. section 3.3 du chapitre 3) constitué d'une lame assez fine mais robuste de façon à pouvoir l'insérer dans le chanfrein, de 500 μm de profondeur, situé entre le capot de protection et la surface de travail (voir Figure 5.3) sur deux côtés opposés de l'échantillon. Ce capot s'éjecte par basculement par l'effet "poussoir" sur le capot. L'énergie nécessaire pour rompre les liaisons se situe entre 110 et 140 mJ.m^{-2} . Il est à noter que l'alignement de la lame avec le chanfrein est essentiel pour ne pas fragiliser l'échantillon par une surpression éventuelle exercée sur les bords. Le debonder utilisé est montré à la Figure 3.12 du chapitre 3. Cette configuration de la lame et du support permet une ouverture la plus reproductible possible et la moins brutale pour l'échantillon. Par ailleurs, de façon à maintenir l'échantillon sur son porte-échantillon, à la fois lors des transferts sous UHV dans le bâti du 4-STM que lorsqu'on retire le capot de protection de l'échantillon, on doit utiliser une colle particulière. Elle doit résister à la fois aux basses températures mais aussi à l'application d'une force mécanique. Nous avons testé deux types de collage : le collage à l'aide

d'une colle polymère (Epo-Tek H21D²) puis d'un métal malléable pur ne contaminant pas le substrat (Indium). Cependant, seule l'Epo-Tek a conduit à des résultats assez reproductibles en termes de tenue de l'échantillon sur son support. Il est également à noter qu'avec ce type d'échantillon, on doit optimiser le contact non-ohmique en face arrière, face directement en contact avec le porte-échantillon. Il faut éviter l'utilisation d'échantillons endommagés (examen à l'œil nu, puis à la binoculaire) avant introduction dans le bâti du 4-STM.

Étant donnée la particularité de ce nouveau type d'échantillon, nous avons d'abord réalisé une vérification générale de sa qualité de surface à grande échelle sur notre 4-STM.

5.3 Les particularités des échantillons encapsulés

Sur la photo de la Figure 5.4, on observe la qualité de la surface après avoir retiré le capot de protection et avant l'approche d'une des pointes STM. Certaines impuretés apparaissent déjà, à l'œil nu puis au SEM (voir Figure), sur la surface de l'échantillon. Elles sont dues à des défauts libérés lors de l'ouverture (provoqués par l'introduction de la lame dans le chanfrein). On note également, que l'emplacement du chanfrein apparaît sur la surface nue du silicium passivé indiquant la limite de la zone d'étude (zone non-protégée). Ce premier aperçu systématique de l'échantillon, nous permet de confirmer que notre procédure d'"ouverture" n'endommage pas significativement la puce après sa décapsulation.

Par ailleurs, bénéficiant des quatre pointes STM opérationnelles sur la même surface, nous avons identifié les zones avec le moins de défauts possible sur l'ensemble des 1 cm^2 de l'échantillon [46]. Pour la comparaison donnée à la section 5.5, nous nous sommes basés sur les zones les plus propres (au centre) de l'échantillon.

Il est à noter que les échantillons A ne sont pas toujours stables lors de leur thermalisation à basse température (à partir de 77 K). Étant donné que certains d'entre eux se disloquent dans le bâti du 4-STM, la thermalisation de l'échantillon à basse température est donc une étape-clé pour ce type d'échantillons. Les échantillons ci-dessus imagés par STM ont suivi les étapes de refroidissement suivant :

- le cryostat est refroidit soit à 4K ou à 77K. On préférera 77K pour minimiser le gradient de température subit par l'échantillon.
- une fois l'échantillon dans la chambre d'analyse du 4-STM, on le thermalise pendant 15 min progressivement sur les portes des boucliers thermiques du cryostat

2. Composés A :0,1 g et B :0,01 g mélangés de façon homogène et laissés toute une nuit à température ambiante. Cette colle se polymérise entre 80 et 90°C dans un four standard de salle blanche.

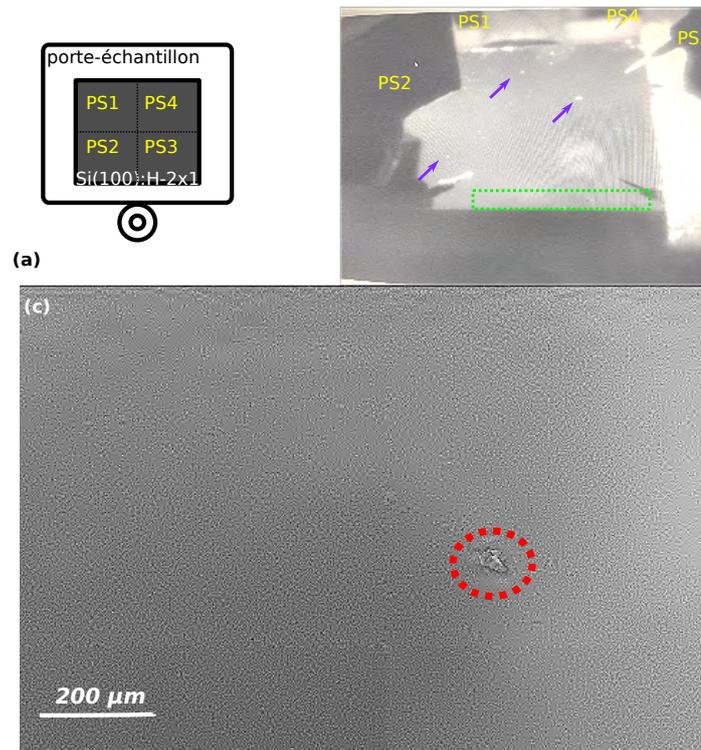


FIGURE 5.4 – Schéma (a) et photo (b) de l'échantillon sans son capot de protection, thermalisé sur la tête du 4-STM. En (a) les zones accessibles au balayage respectif de chaque scanner (PS). En (b), est reportée la position de chaque PS au dessus de l'échantillon B. L'emplacement du chanfrein est indiqué par le cadre vert et les zones d'impuretés sont fléchées en mauve. En (c), une image SEM de l'échantillon montrant un défaut encadré de rouge, au-dessus d'un emplacement situé loin des bords.

— si l'échantillon ne présente pas de dommages apparents on peut alors le transférer sur le support-échantillon du 4-STM.

Suite à ces cassures répétées des échantillons A, nous avons établi une statistique regroupant l'ensemble des tests réalisés à basse température sur 16 échantillons, hors bâti du 4-STM, en salle blanche. Les tests sur wafers de silicium non préparé (référence) ne sont pas reportés ici. Ces derniers ne se sont brisés que lors de l'application post-refroidissement de fortes contraintes mécaniques avant refroidissement à la température de l'azote liquide.

Ce récapitulatif est donné au tableau en Figure 5.5. On note que tous les échantillons implantés se sont brisés à basse température, en UHV ou pas. De même, le type de "debondeur" n'a pas modifié le taux de cassures.

En Figure 5.6, les photos réalisées montrent l'aspect général des échantillons, à la suite des tests. On remarque que l'échantillon A implanté se casse en suivant des lignes, à la différence d'un silicium préparé et reconstruit (2×1). Sur la photo 2,

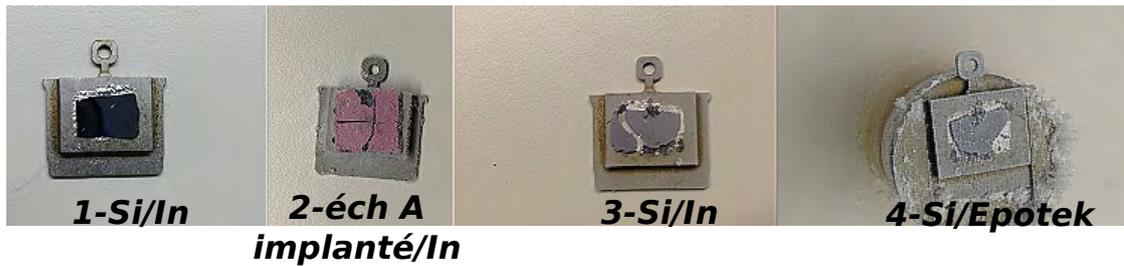
Dates	Si(100)H surface AD163P	Implanted Si(100)H	Epotek glued	Indium glued
10 Nov. 2014 (UHV)	Deb. & OK LHe		7 Nov. 2014	Wobblestick UHV Debond in UHV
7 April 2015 (UHV)		Deb. & Broken LHe	26 Nov. 2014	
22 April 2015 (UHV)		Deb. & Broken LHe	26 Nov. 2014	
13 May 2015	Destruc. in air + N2	Destruc. in air + N2	10 May 2015	
<i>18 may 2015: new batch of samples received</i>				
<i>Multiple trials with Indium (Toulouse and Grenoble)</i>				
June 2015				
C: 10 July 2015	Deb. & OK N2		9 July 2015	New Debond in air
A: 10 July 2015		Deb. & Broken LN2	10 July 2015	
B: 10 July 2015		Deb. & Broken LN2	10 July 2015	
D: 15 July 2015	Deb. & OK N2		9 July 2015	
15 July 2015		Deb. & Broken LN2	15 July 2015	Wobblestick UHV
17 July 2015	Deb. small Crack N2			Old with a cavity
23 July 2015	Deb. UHV + LN2		23 July 2015	UHV image Debond in UHV
<i>12 august 2015: new batch of samples received (samples 5)</i>				
<i>20 October 2015: new batch of samples received (samples Y)</i>				
S1: 8 October 2015	Deb. UHV + LN2		08 October 2015	UHV image New debond version in UHV
S2: 03 Nov 2015	Deb. UHV + LN2 + LHe		03 Novembre 2015	UHV image
S3: 01 Dec 2015	Deb. UHV + LN2 + LHe		01 Dec 2015	UHV image
S4: 05 Feb 2016		Deb. UHV + LHe	05 Feb 2016	
Y: 23 Feb 2016		Deb. UHV + LN2	23 Feb 2016	

FIGURE 5.5 – Tableau récapitulant le nombre de tests de cassures réalisés en fonction du type d'échantillon et de colle utilisée. En tout 5 échantillons ont pu être thermalisés sur l'étage échantillon du 4-STM sans cassures. Les cases indiquées en rouges indiquent les échantillons qui se sont disloqués dans le bâti du 4-STM. Les cases indiquées en orange correspondent aux échantillons ayant été imagés sur notre 4-STM avec succès.

l'échantillon implanté s'est brisé peu après son trempage dans le LN2. Pour ce qui est de l'échantillon en 5, l'éclatement s'est produit en UHV sur l'étage échantillon de 4-STM et à 77 K.

Étant donné le nombre de paramètres à prendre en compte pour cette étude sur la cause des éclatements d'échantillons, il nous aurait fallu au moins une centaine d'échantillons (de chaque type) pour arriver à une probable conclusion. Nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser cette étude statistique. Cependant, suite à ces quelques tests, plusieurs pistes peuvent nous guider si une étude ultérieure venait à être réalisée :

1. les substrats de silicium de base utilisés pour notre étude étaient intrinsèques et différaient de ceux employés dans les travaux précédents à Cracovie [45] ;



Disloqué à l'intérieur du 4-STM (UHV-LT) :

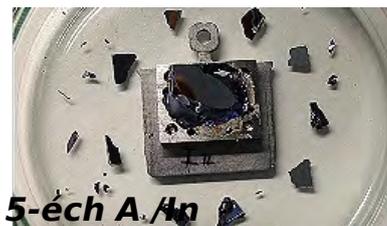


FIGURE 5.6 – Comparaison d'aspect extérieur des surfaces-test après le trempage dans l'azote liquide jusqu'à thermalisation. Les types d'échantillons ainsi que la colle utilisés sont indiqués sur chaque photo. En 1, un échantillon extrait d'un wafer de Si(100) non traité, fixé à l'indium. En 3, le même type que précédemment mais sur lequel on a appliqué une contrainte mécanique. En 4, un silicium identique aux précédents mais collé à l'Epotek. En 2 et 5, l'échantillon B resp. implanté (ou non) collés à l'indium. À noter que l'échantillon 5 a été décapsulé et thermalisé dans le bâti de notre 4-STM.

les échantillons encapsulés correspondaient à un faible dopage p et non à un silicium purement intrinsèque. Étant donné la plus faible quantité de porteurs dans un substrat intrinsèque, on peut alors envisager que les contraintes exercées lors de la préparation de surface de silicium ont pu être d'autant plus importantes que celles exercées sur un échantillon dopé (température de préparation) et induire alors une certaine fragilité dans l'échantillon intrinsèque

2. les échantillons peuvent avoir été stockés très longtemps hors du laboratoire, on doit donc prendre en compte le vieillissement du silicium. Il est possible, ne connaissant pas ce paramètre, que le délai entre la fabrication et le refroidissement soit trop important. Ceci peut engendrer un changement de structure atomique à l'intérieur du matériau et entraîner une fragilité mécanique accentuée par les changements extrêmes en température
3. le type de colle utilisée (Epo-Tek H21D³ ou Indium) pour maintenir l'échantillon sur son support de transfert. La colle étant en contact direct avec l'échantillon, elle joue également le rôle de tampon avec le support-échantillon : elle

3. Colle à base de polymères.

doit suivre la contrainte de l'échantillon lors du changement de température, c'est-à-dire être le moins rigide possible. Indicateur de cette rigidité, le CTE⁴ permet de connaître comment les deux matériaux évoluent suivant le changement de température. Ainsi les CTE du Si ($2,56K^{-1}$), de l'Epo-teK H21D ($42K^{-1}$) ou de l'Indium ($31,7K^{-1}$) et de l'Inox ($26K^{-1}$) montrent que les colles ont une forte capacité de dilatation thermique et vont effectivement suivre l'évolution des deux matériaux en contact ayant eux-mêmes de très différents CTE. La colle n'est donc pas responsable de la contrainte forte, apparemment subie par la puce silicium, au refroidissement sur le support échantillon du 4-STM.

5.4 La fabrication *in situ* - échantillon B

Le processus de préparation du Si(100) :H-(2×1) décrit ici a été employé lors des manipulations atomiques décrites dans les chapitres suivants. Cette préparation est réalisée en UHV et ne requiert pas de traitement chimique spécifique de surface. Ce procédé est basé sur une succession d'étapes de préparation de surface mises au point par Boland & al. [16]. Le substrat de silicium que nous avons employé est de dopage n et une résistivité de $5m\Omega.cm$ [13, 65], soit environ $10^{19}at.cm^{-3}$.

Nous nous assurons, d'abord, que l'ensemble des pièces en contact avec l'échantillon ait bien été dégazé en préliminaire à la préparation. Par ailleurs, l'échantillon de Si(100) lui-même doit d'abord être nettoyé dans un bain d'acétone, puis d'alcool, et enfin d'éthanol ou isopropanol⁵.

Le "cracker" à hydrogène, dont nous nous sommes servis, est constitué d'un tube d'introduction du gaz de H_2 dans la chambre, à l'intérieur duquel un fil de tungstène est placé proche de l'extrémité du tube. Le gaz d'hydrogène doit rester pur jusqu'à son crackage. En effet, la passivation est la dernière étape de préparation et la plus délicate en terme de création de défauts de surface. Pour améliorer la qualité de l'hydrogène on fait passer le tube d'amenée du gaz par un réservoir d'azote liquide de façon à piéger les éventuelles impuretés sur les parois refroidies du tube.

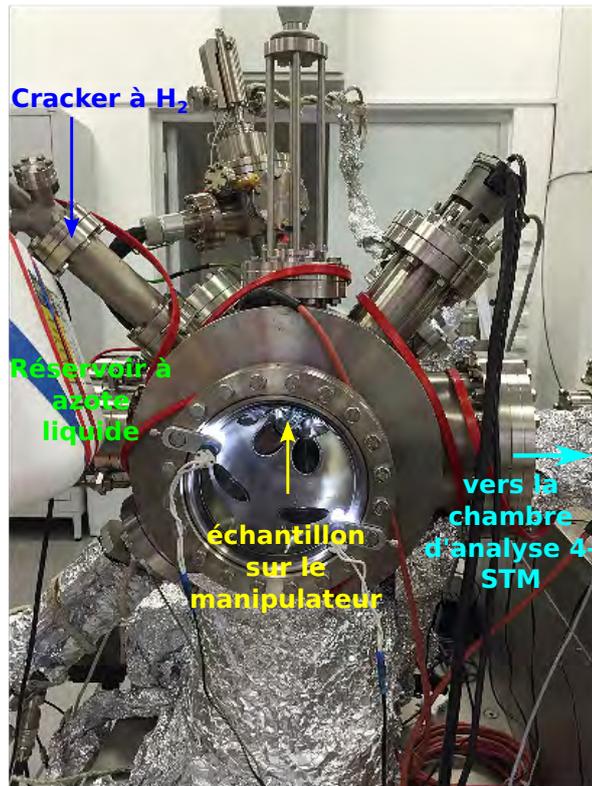
Le four est monté sur le manipulateur de la chambre de préparation, sur lequel l'échantillon de silicium est installé. Il s'agit d'une plateforme permettant le chauffage de l'échantillon par courant direct (voir chapitre 2). Le type de porte-échantillon⁶ associé à ce procédé de préparation est montré en Figure 5.7. Ce dernier

4. Coefficient de dilatation thermique, caractéristique du matériau indiquant sa modification de forme (dimensions) en fonction de la température.

5. Ces deux étapes sont suivies d'un passage par un bain à ultrasons à 40°C pour l'acétone et température ambiante pour l'alcool pendant une dizaine de minutes, et ont pour but de retirer les composés gras des échantillons.

6. Adapté à la préparation des semi-conducteurs, donc sans Nickel.

est constitué d'un contact métallique avec l'échantillon, dont seule une extrémité est en contact avec le manipulateur de façon à ne faire circuler le courant qu'à travers l'échantillon. Le courant détecté permet de contrôler la température à la surface de l'échantillon estimée à l'aide d'un pyromètre. Le vide à l'intérieur de la chambre de préparation doit être maintenu à 10^{-10} mBar pour obtenir une surface la moins contaminée possible lors des cycles de recuits successifs.



(a) Bâti de préparation des échantillons. La pression de base est de 10^{-10} mBar. Nous nous sommes servis principalement du cracker et du manipulateur équipé pour le chauffage par courant direct. Les transferts s'effectuent vers la chambre d'analyse où se situent les 4 STM (NANOSAM Cracovie).



(b) Échantillon de silicium monté sur un porte-échantillon à courant direct. Celui-ci est maintenu sur son support à l'aide de lames de Molybdène. Le contact métallique indiqué sur le schéma n'est pas en contact avec la masse.

FIGURE 5.7 – Préparation du silicium dopé n *in situ*

Les étapes énumérées ci-dessous sont illustrées Figure 5.8 en indiquant les cycles en température au niveau de l'échantillon (pour cet "échantillon B") :

— le silicium, une fois transféré dans la chambre de préparation du 4-STM de

Cracovie, subit un dégazage toute une nuit à 350°C sur son support, le chauffage résistif est suffisant. Le cracker est également maintenu à une faible puissance de façon à permettre son dégazage préalable.

- le mode de chauffage est basculé en courant direct à travers l'échantillon pour atteindre 450°C. On augmente la température autour de 1200°C⁷ ainsi maintenue pendant 1 min (I sur le schéma). Cette étape vise principalement à éliminer l'oxyde de la surface.
- on diminue la température à 460°C, période durant laquelle on attend le retour à la pression de base ($\sim 10^{-10}$ mBar).
- on flashe l'échantillon à 1150°C pendant 20 s (II).
- puis on abaisse la température de l'échantillon à 260°C
- un dernier flash est réalisé à 1150°C pendant 5 s, il s'agit du plus important (III), car il est déterminant dans la formation de la reconstruction requise pour l'étude. Pour obtenir la bonne reconstruction on diminue directement après la température à 1000°C puis on redescend la température à 350°C avec une rampe de température correspondant à $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.
- une fois la pression stable à nouveau, on peut enclencher le cracker : on chauffe le filament de tungstène autour de 1800°C puis on injecte le gaz pendant 10 min. On maintient une pression de environ 10^{-7} mBar. Cette étape est fortement liée aux cycles d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sur le silicium [46]
- on abaisse le chauffage du filament du cracker ainsi que la température de l'échantillon
- on ferme la vanne micro-fuite d'amenée de l'hydrogène
- on déplace l'échantillon loin de l'extrémité du cracker et on attend que le vide soit correct pour le transfert en pompant également le reste d'hydrogène.

Une fois ces étapes réalisées, on transfère l'échantillon sur la tête du 4-STM le plus rapidement possible pour éviter les contaminations.

On vérifie ensuite la qualité de la surface en l'imaginant à différents endroits avec une des pointes du 4-STM. L'imagerie en surface correspondante sera décrite à la section 5.5, tout en comparant nos deux types d'échantillons.

Cette préparation de surface décrite précédemment a été réalisée ici sous UHV et ne permet donc pas de transférer l'échantillon d'un bâti de caractérisation à l'autre sans contaminer irrémédiablement la surface.

7. Pendant la montée en température, la pression à l'intérieur de la chambre augmente, cette dernière ne doit pas être trop élevée car cela voudrait dire que les autres pièces à l'intérieur de la chambre sont également en train de dégazer.

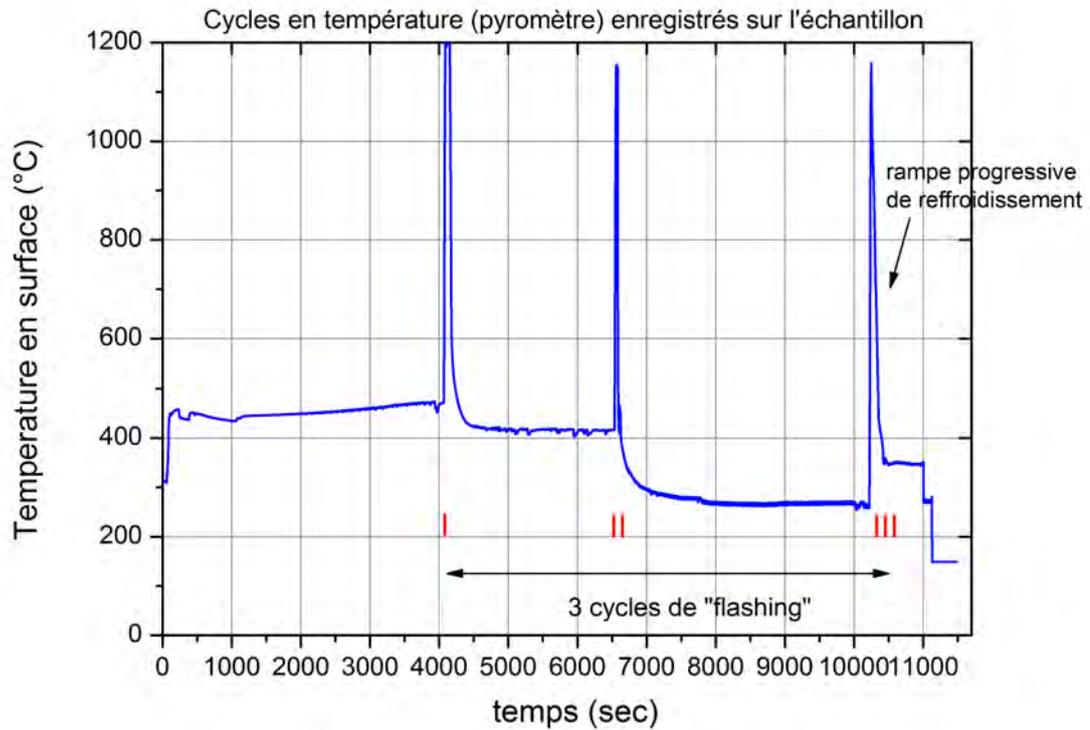


FIGURE 5.8 – Enregistrement de la température de l'échantillon par le pyromètre. L'échantillon préalablement dégazé à 350°C est chauffé en courant direct à 450°C à $t > 0$ s. On alterne trois cycles de flashing avec refroidissements rapides de façon à reconstruire et à diffuser les atomes de silicium sur la surface. I, II et III réfèrent dans le texte aux cycles de flashing du silicium.

Les étapes reconstruction et passivation du Si(100) constituent la base de nos expériences puisque la contamination superficielle dépend de la qualité de la saturation en hydrogènes de la surface. Par ailleurs, la propreté de la ligne d'arrivée d'hydrogène ainsi que celle du substrat de silicium natif en termes de défauts et de reconstructions sont des éléments essentiels pour garder dans le temps sous UHV un échantillon non dégradé. Cette préparation de surface est reproductible mais non-transférable sur un autre système, et n'est pas chimiquement ajustable mais plutôt dépend des caractéristiques techniques du bâti et de notre plateforme de chauffage. Ceci est bien sûr différent pour la préparation des surfaces de Si(100) :H mise au point par le CEA LETI.

Munis de ces deux types d'échantillons, nous sommes en mesure de comparer leurs caractéristiques électroniques de surface en utilisant le 4-STM. Cependant, du fait de la fragilité des échantillons préparés *ex situ*, il nous a été impossible de reproduire autant de fois que souhaité nos expériences pour les échantillons de type A.

5.5 Comparaisons et résultats - échantillons A et B

Les échantillons A et B possédant deux niveaux de dopage différents (resp. "intrinsèque" et p), on peut alors comparer, d'abord, les structures atomiques de surface, puis l'apparence de la surface à différentes tensions de polarisation et enfin les caractéristiques électroniques liées au dopage du silicium.

5.5.1 Structures atomiques et défauts

Sur une surface de silicium intrinsèque, une approche en courant tunnel au STM s'effectue typiquement avec les paramètres tunnels +2V et 5 pA. Concernant la surface de silicium dopé n l'approche est réalisable plus facilement à une tension négative, soit -2,5V ; 30 pA. Ceci s'explique par l'asymétrie du gap électronique du bulk en énergie relativement aux bandes de conduction et de valence qu'implique le dopage du silicium.

Nous disposons d'une fenêtre de balayage de $4,5 \mu\text{m} \times 4,5 \mu\text{m}$ à la température de l'azote liquide et $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ à celle de l'hélium liquide. Ainsi, on emploie une largeur de balayage de 50 à 500 nm pour obtenir une vue d'ensemble de l'échantillon (Figure 5.9).

Dans le cas de la préparation chimique (échantillon A), les terrasses ont une largeur moyenne comprise entre 200 et 400 nm. On note la présence de zones non-reconstruites sur les terrasses, de même les marches mono-atomiques n'ont pas de bordures régulières. Ces structures pourraient être dues [46] aux traitements chimiques de surface utilisés, introduisant des défauts atomiques empêchant la complète reconstruction des marches. Des études ultérieures seront menées par le CEA LETI pour diminuer le nombre de défauts.

Concernant la préparation par craquage d'hydrogène (échantillon B), nous avons constaté la présence récurrente d'une accumulation de terrasses de moins de 100 nm formant des structures circulaires autour de larges terrasses de plus de 200 nm de largeur. Ce type de structure peut être dû à la présence de défauts sur la surface, ajoutés lors de la fixation de l'échantillon de silicium ou encore dûs à des défauts sur l'échantillon d'origine. En effet, les terrasses se forment sans zones non-reconstruites, contrairement au cas de la préparation du LETI, mais leur largeur est limitée par des défauts de plus grande taille (échelle des terrasses). La différence de hauteur de marche apparente obtenue sur les deux types d'échantillons peut être expliquée par l'imagerie en états vides en Figure 5.9 (a) qui met en évidence davantage certaines structures électroniques à la différence de l'imagerie en états pleins.

Lorsqu'on se place sur une terrasse à l'échelle atomique, on note les différents types de défauts présents. Dans le cas de l'échantillon B, notre étude a montré que

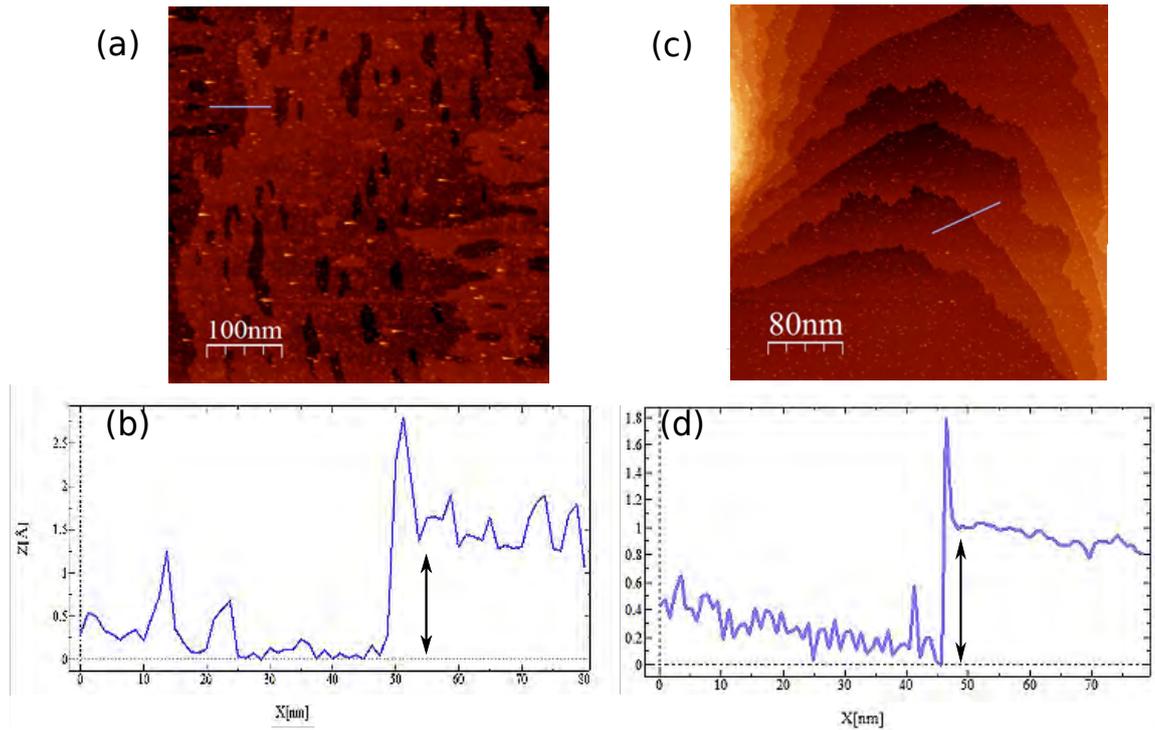


FIGURE 5.9 – (a)-(c) Images à grande échelle des échantillons A et B (resp. 500nm x 500nm et 400nm x 400nm), enregistrée resp. +1,9V ; 5pA et -2,5V ; 30pA, associés à leur ligne de profil resp. (b) et (d). La rugosité associée (b) est inférieure à 100 pm et indique une hauteur de marche (flèche noire) de 150 pm. De la même façon, pour un silicium "intrinsèque (en réalité faiblement dopé n) (échantillon A), la hauteur de marche est de 100 pm pour une rugosité à 80 pm.

les défauts de surface étaient plus fréquents sur les bordures de la puce avec une moyenne de 0,5 par nm^2 et répartis aléatoirement d'une terrasse à l'autre.

Détaillant davantage les structures présentes sur l'échantillon A, nous avons observé différents défauts :

- zones marquées aléatoirement par des agglomérats de défauts de haute rugosité entourés d'un halo sombre en imagerie en états pleins, de même que des zones sombres parsemant les marches mono-atomiques (cercle bleu sur la Figure 5.10), ces derniers ne sont pas manipulables par la pointe STM mais sont cependant électriquement instables lors d'un changement de tension de polarisation. Par ailleurs, on distingue des défauts mobiles sous le passage de la pointe STM (cercle vert). L'ensemble de ces défauts n'existent pas sur des échantillons préparés *in situ*. Ils pourraient être dus au processus de préparation ou à la rupture de liaisons chimiques lors de l'éjection du capot de

protection. Par exemple, ces défauts pourraient constituer une accumulation de lacunes de silicium ou d'espèces atomiques chargées telles que des dopants et du silicium. Ce type de défauts est malgré tout assez rare (0,02 par nm^2)

- lorsqu'on se place à la température de l'hélium liquide, on obtient la résolution atomique (Figures 5.12 et 5.11). Les défauts sont alors repérés en référence aux précédents travaux sur le même type de surface ici par des cercles rouges. Ces derniers sont dus, la plupart du temps, au choix des paramètres durée/température de reconstruction de la surface d'origine de Si(100). Ces défauts cerclés de rouge correspondent à une mauvaise hydrogénation du dimère. Les défauts cerclés de vert correspondent à des lacunes d'un ou plusieurs atomes de silicium sur la surface de Si(100)
- les liaisons pendantes pouvant se présenter sous formes de dimères (en bleu sur la Figure 5.12). Une liaison pendante (cf. chapitre 6) s'identifie en général, en imagerie en états pleins, par une protubérance asymétrique à la rangée de dimères et en états vides, par une protubérance plus petite entourée d'un halo sombre. De la même façon, un dimère de silicium nu sur une rangée a l'apparence d'une protubérance symétrique à la rangée de dimères quant à l'apparence du dimère en états vides il s'agit de deux lobes séparés par une ligne sombre.

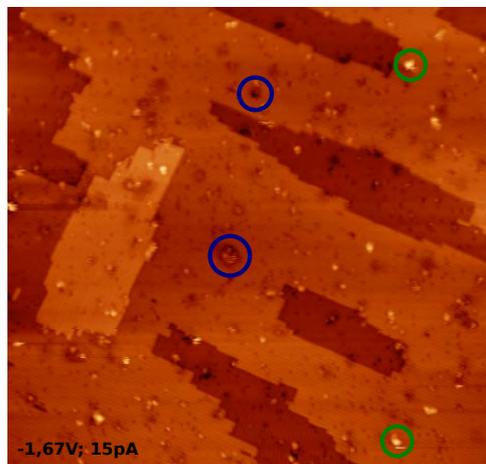


FIGURE 5.10 – Image enregistrée à la température de l'hélium liquide, à l'échelle de 100nm x 100nm montrant les défauts présents sur la surface de l'échantillon A. La correspondance des cercles est indiquée dans le texte. Les paramètres d'acquisition sont (-1,67V ; 15pA).

Les défauts présents sur l'échantillon A sont reportés, par comparaison en Figure 5.11, sont en général, similaires à ceux de l'échantillon B, à l'exception des défauts de

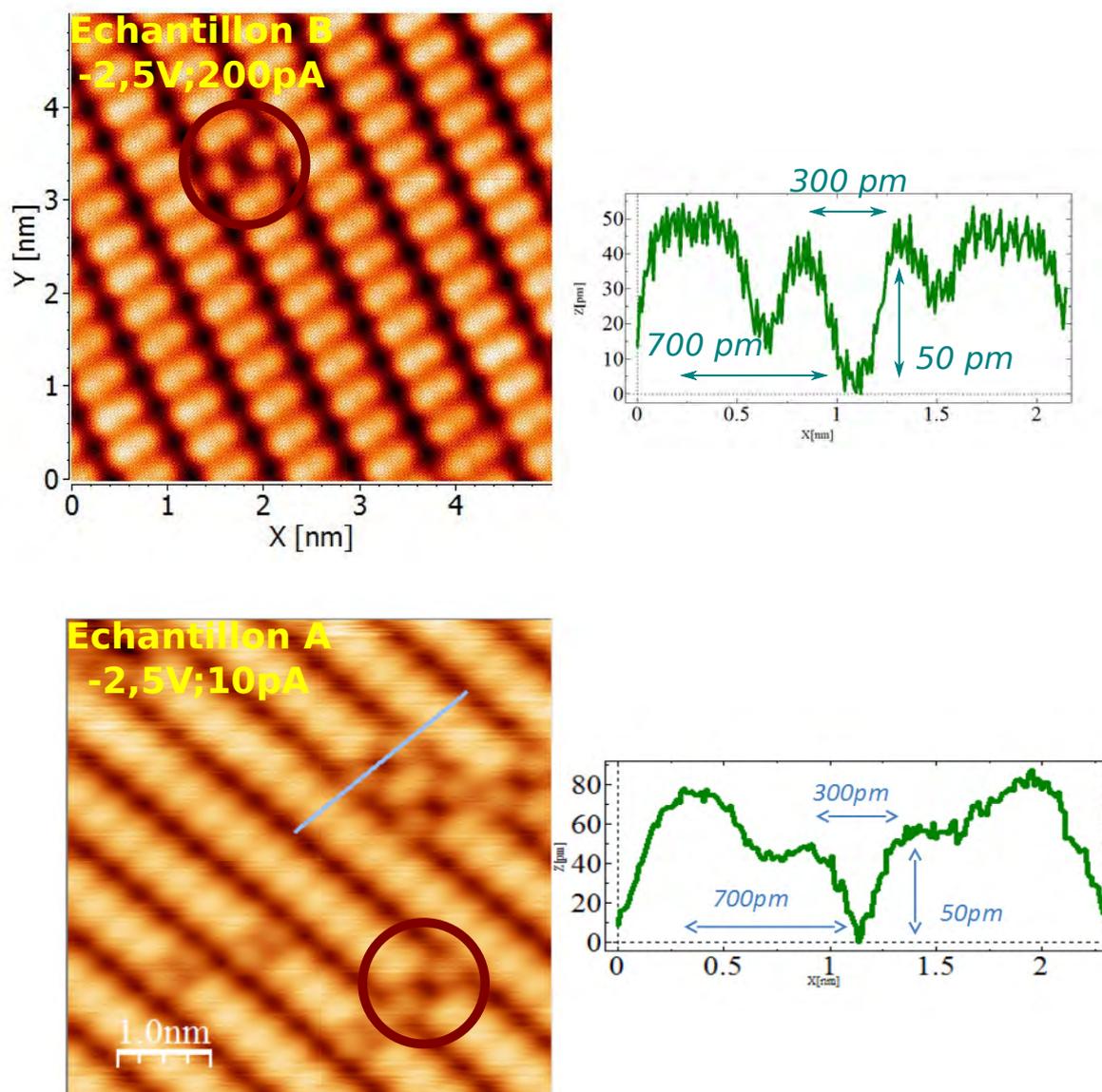


FIGURE 5.11 – Défauts atomiques présents sur la surface $\text{Si}(100) : \text{H}-(2 \times 1)$, sur l'échantillon A et B.

taille conséquente (cercle bleu) et de grande rugosité. L'étude détaillée de ces défauts n'était pas l'objet de cette thèse. Cependant, il est à noter que les défauts montrés sur la Figure 5.11 correspondraient à deux atomes de silicium doublement hydrogénés sur le même dimère. En effet, Bellec & al. [14] ont observé de façon reproductible et à basse température ces structures formant une zone sombre (imagerie en états pleins) en centre d'un dimère, le long d'une rangée de dimères. Les calculs ont montré que les configurations les plus stables en énergie correspondaient aux dimères dihydri-dés le long de la même rangée de dimères, ces derniers auraient donc tendance à

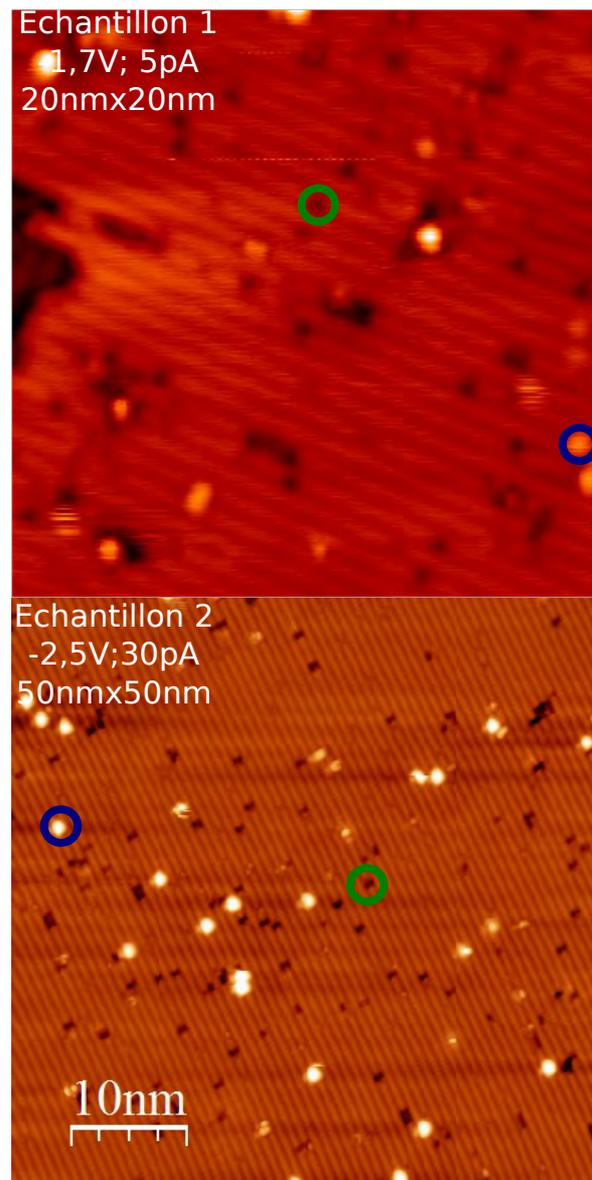


FIGURE 5.12 – Comparaison de la surface des 2 échantillons.

se propager le long des rangées, comme on peut le voir sur l'échantillon A (Figure 5.11). Ce type de défauts, liés à une hydrogénation partielle des dimères de Si, pourrait être dû à une inhomogénéité dans la température de chauffage de l'échantillon ou à la présence d'eau résiduelle dans le bâti lors de la passivation de la surface.

Notre comparaison montre que les différents types de défauts observés sont similaires pour les deux types d'échantillons. Notre étude a permis de retrouver les caractéristiques de surface liées à la préparation du $\text{Si}(100) : \text{H}-(2 \times 1)$. Cependant, on remarque que certains défauts n'apparaissent pas sur l'échantillon A. Or, différentes études avaient été menées au sujet de l'influence du dopage (n ou p) du substrat de

silicium sur l'apparence de la surface et les propriétés électroniques du Si(100) :H-(2×1) : les types de défauts sur la surface apparaissent comme différents. Dans le cas d'un dopage n, en effet, l'hybridation des liaisons pendantes de silicium de surface tend vers sp^3 [40]. Cette hybridation implique un angle d'inclinaison de la liaison de dimères de silicium dû à la minimisation de la répulsion électronique au niveau de la liaison pendante. Il en est de même dans le cas d'un dopage p où l'hybridation tend vers sp^2 . Ceci implique une différence d'apparence électronique pour les types de défauts composés de liaisons pendantes d'une surface de silicium hydrogéné à l'autre suivant le dopage.

Il a également été constaté que la préparation des deux types d'échantillons peut être modifiée avec la température nécessaire à la reconstruction et le nettoyage de la surface [50]. En modifiant de 200°C le cycle de flash (dans le cas des échantillons dopés n), on obtient une forte migration des dopants loin de la surface. Ceci implique un changement, par exemple, dans l'apparence du halo sombre autour d'une liaison pendante de silicium. Les charges seront moins localisées sur le DB dans le cas d'un flash à 1250°C. Ainsi, dans nos échantillons de dopage n et intrinsèque, on a la possibilité d'observer des variations d'apparence également à cause de conditions de préparation des échantillons.

5.5.2 Imagerie atomique

En balayant une zone d'échelle atomique sur le silicium passivé, nous avons retrouvé l'inversion de contraste observée dans des travaux précédents avec un LT-UHV-STM à une seule pointe [91]. La Figure 5.13 a été obtenue en balayant une zone montrant les rangées de dimères caractéristiques à la tension de $\pm 1,6V$. Cette image a été obtenue sur l'échantillon A⁸. Puis, durant un même balayage, la tension de polarisation est basculée exactement à la fin d'une ligne de balayage, de l'imagerie en états pleins (-1,6V) à l'imagerie en états vides (+1,6V). Les pointillés rajoutés sur le schéma mettent en évidence le fait que les rangées sont décalées en apparence d'une-demie rangée d'une tension à l'autre. Ceci met à l'évidence le fait que l'imagerie STM de la surface de silicium passivé peut être rendue difficile, notamment en ce qui concerne la localisation des atomes d'hydrogène sous la pointe, par le choix des tensions de polarisation à appliquer entre la pointe et l'échantillon.

En effet, proche du bord de la bande de valence, on obtient expérimentalement les rangées de dimères suivant les états de surface correspondant aux liaisons Si-Si. Ces dernières sont couplées aux états du bulk. Par ailleurs, les calculs indiquent que

8. Une image a été également obtenue sur l'échantillon B et a été reportée en annexe. Ce type d'inversion de contraste étant très dépendant de l'apex de la pointe, l'image n'a pas montré le décalage de rangée escompté, à tension positive.

la transmission électronique tunnel pointe-surface est plus élevée entre les dimères et la pointe, que par les vallées. Ceci implique une plus forte contribution des résonances liées aux états correspondant aux dimères (qui apparaissent alors en forte rugosité) qu'aux vallées, lorsque la pointe balaye la surface en imagerie en états pleins. Concernant les états proches de la bande de conduction, les états de surface correspondent aux liaisons anti-liantes Si-H de la surface. Les contributions associées à ces derniers sont plus importantes dans le cas de l'imagerie en états vides. Il y a alors l'apparition d'un décalage apparent des dimères en imagerie STM.

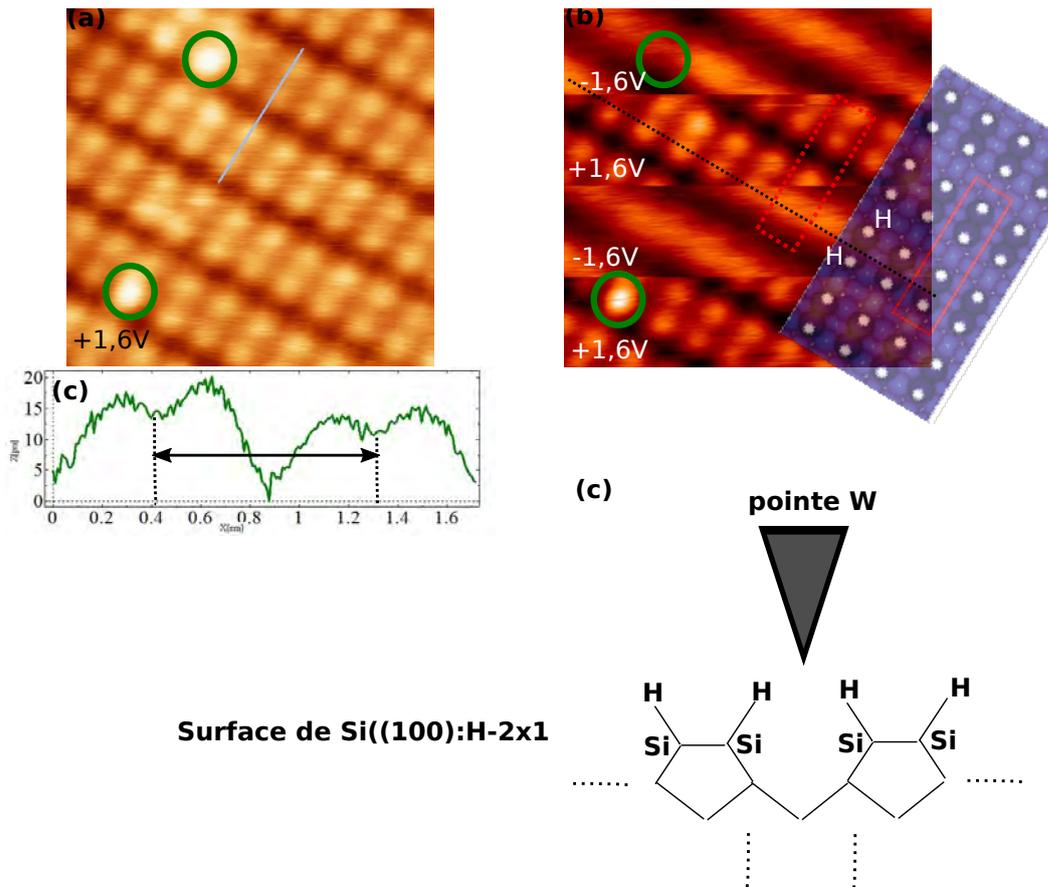


FIGURE 5.13 – Même image $4\text{nm} \times 4\text{nm}$ enregistrée à 35 pA en états vides à $+1,6\text{V}$ (a) et en alternant avec celles en états pleins $-1,6\text{V}$ (b) obtenues sur l'échantillon A où l'on a superposé la structure atomique de surface. On a également ajouté la ligne noire en pointillés et le rectangle rouge de façon à guider le lecteur sur l'emplacement des rangées de dimères. Les cercles verts repèrent les défauts sur les 2 images de façon à montrer qu'il s'agit bien de la même zone de balayage. Le profil de rugosité indique une distance inter-rangées de dimères de 700pm . Le schéma en (c) indique la position de la pointe sur la surface de $\text{Si}(100) : \text{H}-(2 \times 1)$ (vue de côté).

Ce type de décalage a également été observé sur le $\text{Si}(100)$ [95, 93]. Dans ce cas,

une étude détaillée, montrant l'imagerie STM d'une marche monoatomique terminée par une rangée de dimères de silicium en fonction de différentes tensions de polarisation, a prouvé un décalage apparent de la rangée de dimères lors de l'imagerie vers les tensions élevées (-2 V et -4 V). Ce mécanisme de changement de rugosité apparente a été ici expliqué par les répartitions complexes des densités de charges sur les 7 premières couches atomiques de silicium, en fonction de l'énergie appliquée au système (pour plus de détails voir [93]). De même, sur le MoS₂ [1], on observe une inversion de contraste en fonction de la distance de la pointe au-dessus des atomes de soufre de surface, liée au couplage électronique entre la pointe et les atomes de Mo au travers de la surface d'atomes de soufre.

5.5.3 Mesure du gap apparent à la surface

Pour la surface de Si(100), on rappelle que sa structure électronique est caractérisée par l'apparition de bandes π et σ séparées par un gap électronique de surface de 0,8 eV. Après hydrogénation, les états π disparaissent et un gap électronique de surface plus large apparaît de 2,1 eV.

Pour compléter l'étude de la surface de silicium intrinsèque hydrogéné, on sonde les états électroniques de la surface en mesurant une caractéristique courant-tension sur la zone atomique sélectionnée. Notre échantillon A étant supposé de dopage intrinsèque, on s'attend à ce que le niveau de Fermi se positionne au milieu du gap électronique.

À l'aide d'une seule des pointes du 4-STM, on enregistre une courbe I-V, l'échantillon connecté à la masse, et on obtient alors une mesure de gap électronique de surface. En Figure 5.14, chaque courbe I-V a été obtenue au-dessus d'un atome d'hydrogène gardant la boucle de contre-réaction ouverte pendant un peu moins d'une minute en utilisant une rampe croissante, puis décroissante, de tension de -1,6 V à +2 V et (et de même pour l'échantillon A en (b) de la Figure 5.14 entre -2,5V et +1,4V). La boucle est ensuite directement refermée de façon à continuer le balayage en courant constant et vérifier ainsi que la surface n'a pas été modifiée. La valeur du gap de surface est ici dans les deux cas de 1,7 eV. Ce gap est apparent, car la valeur mesurée dépend :

1. du seuil de détection du courant tunnel lié au convertisseur courant-tension correspondant à la pointe STM choisie
2. de la hauteur de la pointe lors de l'acquisition de courbes I-V (Figure 5.14).

Tout d'abord, les bords de la bande de valence ($V < 0$ V en Figure 5.14) sont moins abrupts que dans le cas d'une pointe proche (courbes en $DZ < 0$ ang). Ceci peut être dû (premier point précédent) au niveau de bruit de l'amplificateur qui ne permet pas

d'atteindre les valeurs de courant correspondant aux états sondés lorsque la pointe est plus loin de la surface (flèches bleues et grises).

De plus, on note que la valeur du gap ne correspond pas à la valeur théorique attendue pour le gap de surface (2,1 eV) mis en évidence ici par la courbe (c) de la Figure 5.14. Cette dernière est dépendante de la hauteur de la pointe au-dessus de la surface. En effet, lorsque la pointe est éloignée de la surface, elle a tendance à se coupler électroniquement beaucoup plus aux états liés après passivation de la surface, qu'à ceux du bulk en-dessous de la surface. Le gap mesuré est alors proche de celui de la surface passivée (2,1 eV). Inversement, lorsque la pointe se rapproche de la surface, les états électroniques de la surface sous Si(100) :H et du bulk deviennent plus accessibles aux électrons tunnels de la pointe. Les états électroniques liés à cette dernière se couplent donc davantage à ceux du bulk. Ainsi, on réduit le gap mesuré à celui correspondant finalement pratiquement à la contribution des états électroniques du bulk en-dessous de la surface Si(100) :H, soit entre 2.1 eV et 1.1 eV.

Enfin, on remarque que le gap électronique entre la bande de valence et la bande de conduction de l'échantillon (a) est légèrement asymétrique par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon. Il semble donc avoir un faible caractère de dopage p. Un phénomène de courbure de bandes n'est ici pas à exclure complètement lors de l'approche de la pointe métallique de la surface. Il est à noter, cependant, que cet effet de courbure de bandes se produit sur de grandes distances à l'intérieur du semi-conducteur pour un échantillon faiblement dopé. Ceci implique que les changements visibles sur les I-V au niveau des bords de bandes seraient visibles sur quelques nm. Nous ne pouvons pourtant pas complètement exclure cet effet.

Étant donné que le courant traverse verticalement l'ensemble de la surface (cf. chapitre 7) suivant la direction du vecteur d'onde k_z , le seul moyen de connaître la valeur du gap de surface est de réaliser une mesure à 2 pointes du type de celle déjà réalisée sur la surface d'or (cf. chapitre 4).

5.6 Conclusions

En utilisant le même type de 4-STM pour deux types d'échantillons différents, nous avons retrouvé des résultats fondamentaux liés à l'aspect général du Si(100) :H-(2×1). On citera par exemple, les défauts de surface et les caractéristiques électroniques telles que le gap électronique. Nous avons pu ainsi comparer deux types d'échantillons A et B avec une pointe et en conclure leur similarités topologiques à l'échelle atomique comparées aux précédentes études réalisées avec les STM à une pointe. Dans la suite, nous utiliserons le silicium passivé de dopage n préparé *in situ*

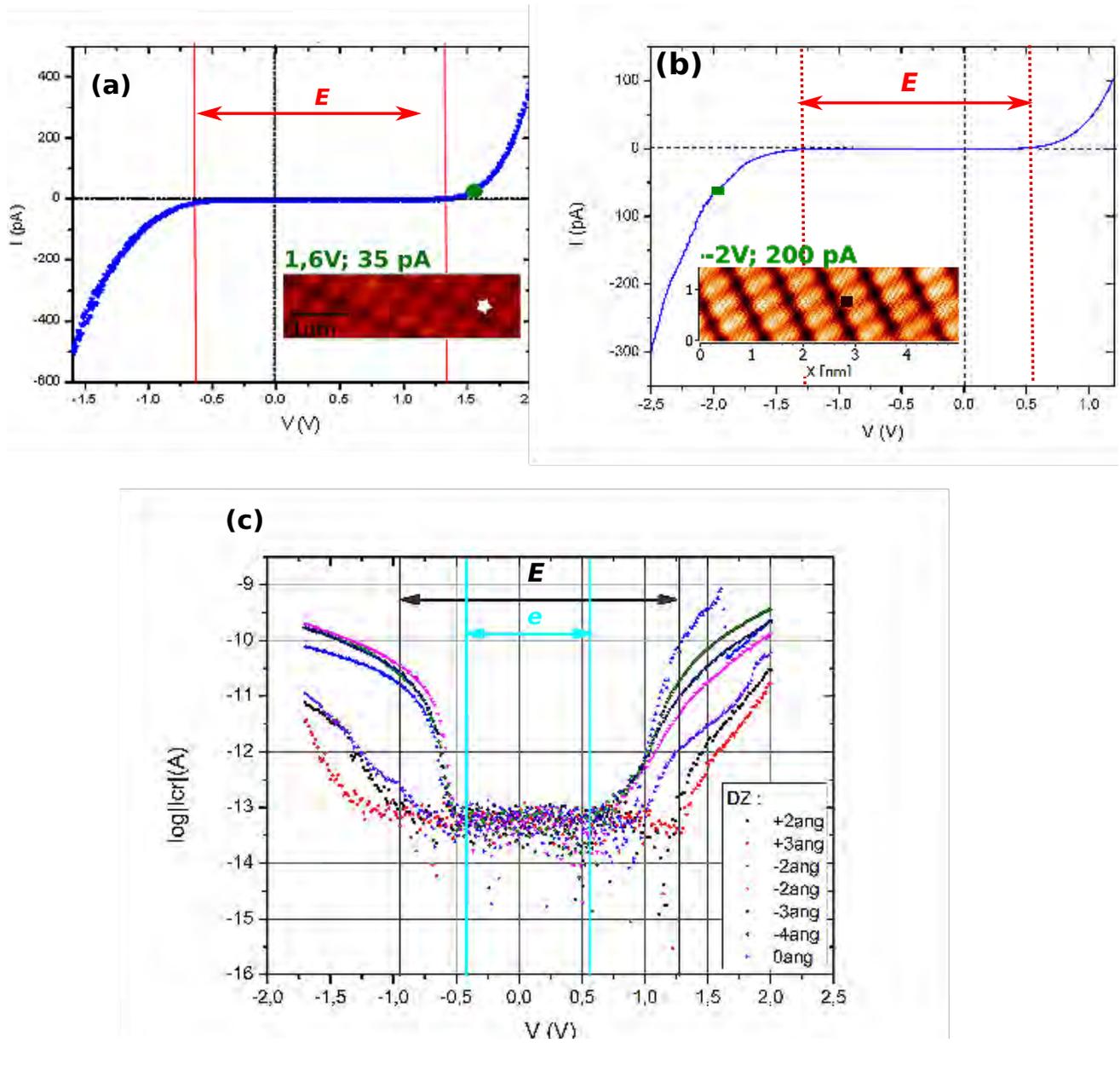


FIGURE 5.14 – Courbes courant-tension enregistrées à une pointe sur la surface Si(100)H. En (a) l'I-V est extraite sur le silicium "intrinsèque" (échantillon A), en (b) l'échantillon B dopé n. Les I-V sont mesurées au niveau de chaque étoile de couleur sur l'image enregistrée pour les paramètres de la jonction tunnel indiqués en vert. En (c), les courbes I-V réalisées sur l'échantillon A à différentes hauteurs de pointes (légendes); les valeurs positives (négatives) correspondent à une pointe éloignée (resp. proche) de la surface de l'échantillon. Les flèches, bleue et grise, mettent en évidence les deux types de gap apparent que nous avons obtenu⁹.

ces échantillons ayant posé moins de problèmes lors de leur thermalisation à basse température.

Chapitre 6

Écriture atome-par-atome sur la surface de Si(100) :H-(2×1) avec une des pointes du LT-UHV 4 STM

Dans le chapitre 3, nous avons vu que notre 4-STM permettait la manipulation atomique sur une surface de Au(111) suivant les modes de déplacements d'atomes utilisés traditionnellement avec un LT-UHV-STM sur une surface métallique à savoir latéralement (pushing, sliding, pulling) et verticalement lors du dépôt d'un atome d'or sur la surface d'Au(111). Nous allons ici utiliser un mode de manipulation verticale électronique par l'application d'une impulsion de tension tout en rapprochant la pointe de la surface. On peut ainsi induire la désorption d'un seul atome d'hydrogène par excitation électronique des états vibrationnels de la liaison Si-H.

Becker *& al.* [12] ont été les premiers en 1990 à exploiter la faible réactivité de surface du silicium passivé en hydrogène à température ambiante et sa faible teneur en défauts de surface, pour réaliser des manipulations à l'échelle atomique, en appliquant une différence de potentiel entre la pointe STM et la surface de 2 à 10 V pour désorber les atomes d'hydrogène et retrouver, aux endroits sans hydrogène, une surface Si(100) reconstruite (2×1). Par la suite, en 1995, Shen *& al.* [80], ont étudié plus en détail la surface de silicium reconstruite 3×1, (2×1) ainsi que la 1×1, sur lesquels les hydrogènes pouvaient être désorbés de façon contrôlable à différents régimes en tension (émission de champ ou tunnel).

De la même façon en 1992, à la surface du MoS₂ [37], et à température ambiante il a été possible de désorber un-par-un des atomes de soufre de manière contrôlée et à l'échelle atomique par émission de champ à une tension de -5,5 V appliquée entre la pointe STM et l'échantillon.

Puis, dans [26] il a été étudié la désorption des atomes d'hydrogènes sur Ge(111) :H. Ici, deux types de désorptions ont été obtenues : en émission de champ (5 V) et avec un courant tunnel (3 V). Cette désorption atome-par-atome a alors été généralisée à

la surface de Ge(100) :H dans [44], où les atomes d'hydrogènes sont désorbés un-par-un de la surface par l'application d'une impulsion de tension de -0,5 V en maintenant ouverte la boucle de contre-réaction du STM.

Enfin, dans le cas de la surface de Si(100) :H-(2×1) , il existe différents modes de désorption des atomes d'hydrogène de la surface utilisant la pointe du STM et ayant été détaillés par L. Soukiassian & *al.* dans [81] : le mode statique et le mode en balayage ou lithographie STM. Pour connaître le comportement des deux types de surface Si(100)H décrites au Chapitre 5 lors de ce type de manipulation atomique, nous avons expérimenté ces deux derniers modes en appliquant une tension de polarisation sur une des pointes du 4-STM. Par ailleurs, nous avons observé le mécanisme inverse : la ré-adsorption d'un atome d'hydrogène sur un site localisé constitué d'une liaison pendante à la surface du silicium. Enfin, nous concluons cette section par l'élaboration de nano-structures de surface relativement étendues, telles que des "plots", pseudo-2D, de liaisons pendantes (DB) en surface du Si(100)H..

6.1 La construction atome-par-atome

Ce processus de fabrication emploie les effets inélastiques induits par le courant tunnel suivant certaines conditions de distance pointe/surface et de tension de polarisation. La pointe est placée à proximité de la surface et une différence de potentiel est appliquée [80, 81].

Nous utilisons ici le même échantillon B que dans le chapitre précédent, soit un silicium passivé dopé n (As à 5 $m\Omega.cm$). La pression à l'intérieur de la chambre du 4-STM est de base maintenue à $10^{-10}mBar$ et la température est celle de l'hélium liquide (4,2 K). Les pointes employées, dans un premier temps, sont en PtIr affinées sous FIB *ex situ*. Nous nous focalisons dans cette partie sur le mode statique de manipulation verticale.

Pour ce mode opératoire, l'apex de la pointe est positionné au-dessus d'un atome d'hydrogène au préalable repéré par le changement de tension de polarisation de la pointe (cf. chapitre 5). Puis, la boucle de contre-réaction est ouverte et on applique une impulsion en tension pendant un certain intervalle de temps. On observe une désorption effective lorsqu'une zone localisée claire apparaît après l'application de l'impulsion sur le même emplacement le long de la rangée de dimères d'hydrogénés.

Dans notre cas, en utilisant les valeurs de tensions appliquées dans les études précédentes sur un échantillon dopé n, nous avons utilisé une impulsion en tension à + 2 V pour un courant tunnel de 100 pA. Lorsque la surface est dénuée de défauts, l'hydrogène est désorbé. En effet, lorsque des défauts sont présents en périphérie de la zone à désorber, les électrons vont être davantage transmis par effet

tunnel à travers ces derniers que par les zones parfaitement hydrogénées, ce qui a pour effet de diminuer l'intensité du courant tunnel au travers de la liaison Si-H concernée. Il est à préciser ici que, dans cette thèse, nous n'avons pas effectué une étude approfondie concernant, par exemple, les taux de désorption des hydrogènes en réalisant statistiquement des tests de reproductibilité de désorption en fonction des paramètres courant/tension choisis. Pour davantage de détails, on se reportera aux travaux [80, 81].

L'image STM enregistrée en Figure 6.1, montre la création d'une liaison pendante à la surface du silicium. Les images présentées ont été enregistrées dans les états électroniques pleins de la surface. Pendant l'impulsion à la tension critique de désorption d'un atome d'hydrogène, les électrons sont transférés de la pointe à la surface lorsque la jonction est polarisée en tension positive. La liaison Si-H est alors excitée et la liaison σ correspondante se rompt : une liaison pendante est alors créée. La liaison pendante se distingue alors le long d'une rangée de dimères comme n'étant pas symétrique à la rangée-même [45].

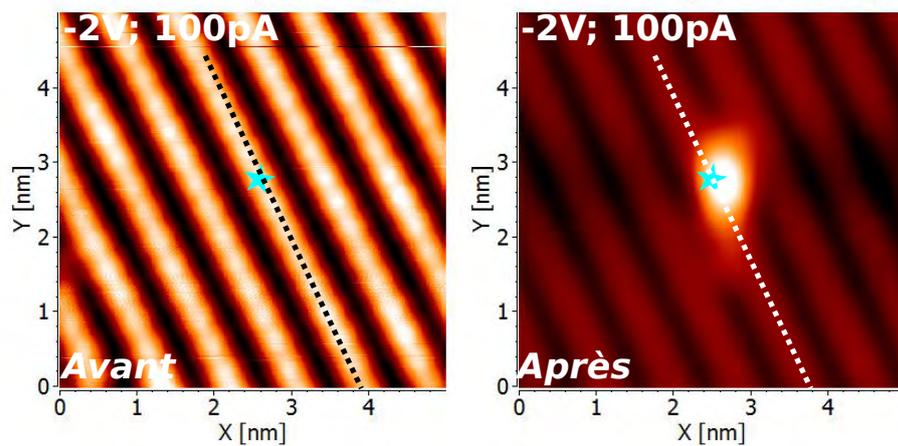


FIGURE 6.1 – Images STM avant et après la création d'une DB de Si, en mode statique de manipulation STM verticale avec une des pointes du 4-STM. Ces topographies ont été réalisées à -2V et 100 pA à la position indiquée par l'étoile bleue, tandis que le pulse de tension appliqué est de + 2 V pour 100 pA. La ligne en pointillés guide le lecteur sur la position de la rangée de dimères de Si hydrogénés de la surface, avant et après la création du DB.

La liaison pendante ainsi créée a été imagée suivant différentes polarisations (Figure 6.2) de façon à en observer les différents états électroniques¹ contribuant au contraste. Comme reporté par les précédentes études [53, 77], on observe un halo

1. On observe un léger décalage de la DB vers la gauche dans l'imagerie, notamment entre la série A et B et la série B et C. Étant à basse température et le décalage n'ayant lieu que sur une série d'images successives, ceci peut être dû à un effet de charge sur le dernier atome de l'apex de la pointe. Ce dernier va alors se déplacer à l'extrémité de la pointe.

foncé entourant la liaison pendante sur les images en états vides (tension positive) et un halo formant une zone dépressionnaire sur les images en états pleins. Ces structures s'étendent sur quelques nm de large, comme on peut le voir sur la ligne de profil obtenue sur la Figure 6.2.

Ce halo est attribué à la charge de la liaison pendante pendant le balayage en états vides par la pointe STM. Cette charge localisée induit un écrantage des porteurs autour de la liaison pendante [40].

Comme discuté au chapitre 5, ces topographies confirment également que, la localisation des liaisons pendantes sur la rangée de dimères d'hydrogènes n'est pas intuitive. Un passage d'une tension de polarisation positive à une tension négative permet cette localisation.

Nous avons également mesuré la conductance différentielle de la jonction tunnel "pointe - DB - surface Si(100)H - bulk Si" de ce nouvel état. Ces courbes sont à chaque fois comparées à une spectroscopie au-dessus d'une surface passivée (les positions des mesures sont indiquées sur la figure par des étoiles de couleurs). Comme expliqué dans les chapitres précédents, on rappelle que le gap électronique de la surface de silicium passivé est de 2,1 eV et que la création d'états sur la surface introduit de nouveaux états électroniques à l'intérieur ou aux bords de ce gap.

Les courbes correspondantes dI/dV sont présentées à la Figure 6.3. On voit apparaître une série de pics situés, au bord du gap de valence, entre -0,8 eV et -1,2 eV dans le cas d'une spectroscopie effectuée au-dessus d'une liaison pendante alors que ces derniers sont inexistantes sur les enregistrements réalisés au-dessus d'un atome d'hydrogène. Un pic à -1,6 eV apparaît également sur la surface passivée de même que légèrement décalé à -1,5 eV en ce qui concerne la spectroscopie sur la liaison pendante. Il a été montré dans [13], que l'état de surface correspondant à une liaison σ est situé autour de l'énergie - 1,5 eV par rapport au niveau de Fermi pour une spectroscopie au-dessus d'un hydrogène. L'état anti-liant σ^* devrait se situer quant à lui vers + 1,6 eV pour le même type d'échantillon (même niveau de dopage). Ces liaisons ne sont pas sondables lorsque la liaison Si-H est formée, car la présence de l'atome d'hydrogène masque la contribution des liaisons σ entre atomes de silicium (sous la couche de passivation).

On note cependant que la courbe rouge extraite au-dessus de la liaison pendante présente des irrégularités autour de -1,2 à -0,7 V contrairement aux spectroscopies effectuées sur les rangées d'hydrogènes. En effet, la résonance tunnel liée aux liaisons π (autour de -1,5 eV) n'est pas apparente systématiquement sur les spectroscopies réalisées dans des travaux précédents [13], à basse température. Cependant, sur la courbe de spectroscopie sur une liaison pendante dans [40], on observe ce dernier pic bien découplé des états de la bande de valence, dans le cas d'un échantillon

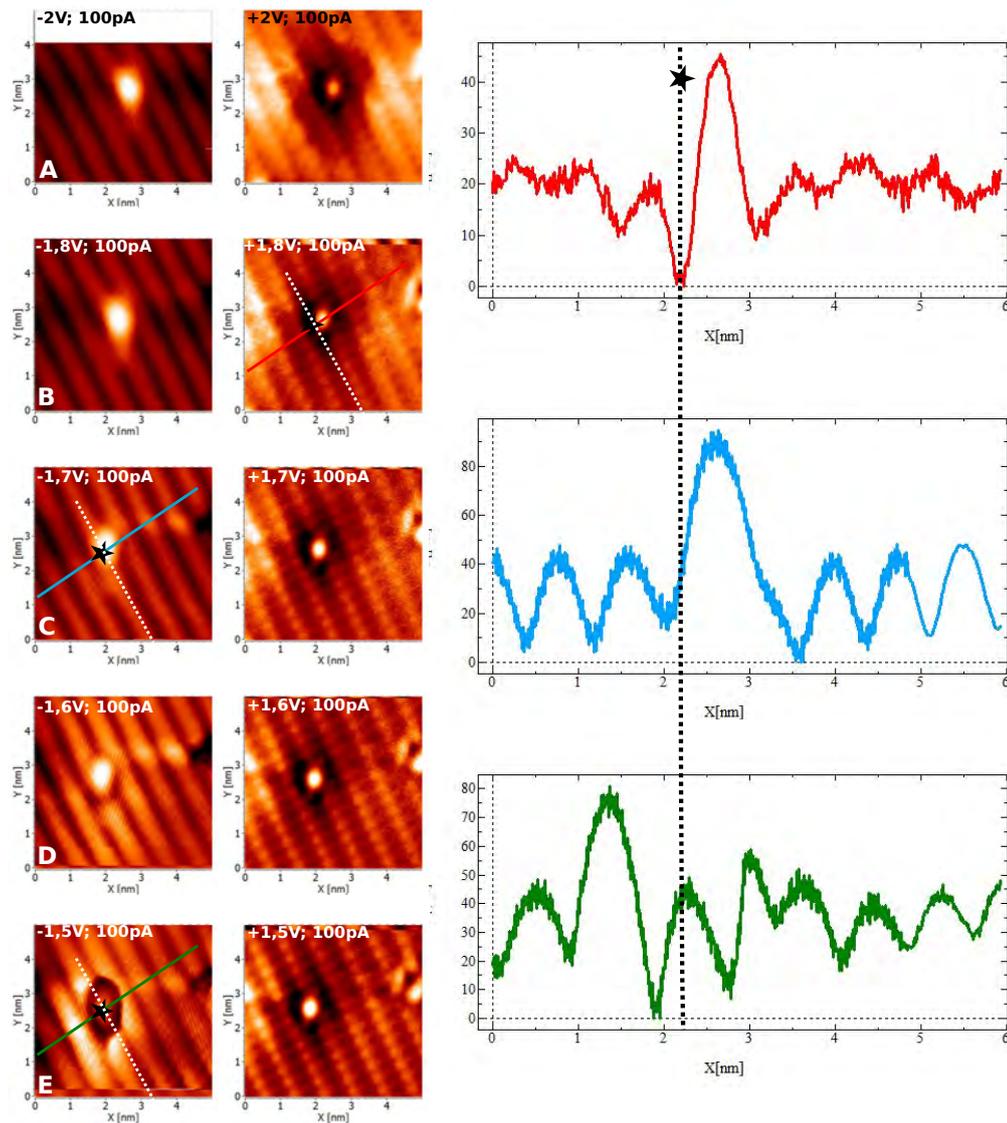


FIGURE 6.2 – Topographie d’une même liaison pendante (repérée par le défaut à droite de l’image) imagée à différentes tensions de polarisation. La série d’images a été réalisée en augmentant progressivement la tension de polarisation. Les lignes de profil indiquées à droite ont été tracées sur le même graphique et les couleurs correspondent à différentes tensions de polarisations. Ces lignes sont reportées sur les images correspondantes. On repère la rangée de dimères indiquée en pointillés sur les images et sur les lignes de profil.

dopé n . On peut attribuer cette résonance à des états électroniques nouveaux situés dans le gap apparent ($-1,2$ eV) sur la courbe rouge de spectroscopie en Figure 6.3. L’apparition des états de surface étant très dépendant du couplage entre l’apex de la pointe et la surface, l’apparition de cette résonance peut être dû à la géométrie de l’apex de la pointe. Il peut être également dû à la préparation de notre échantillon

qui pourrait induire des défauts sous la surface provoquant alors des instabilités électroniques visibles au niveau liaisons pendantes [53].

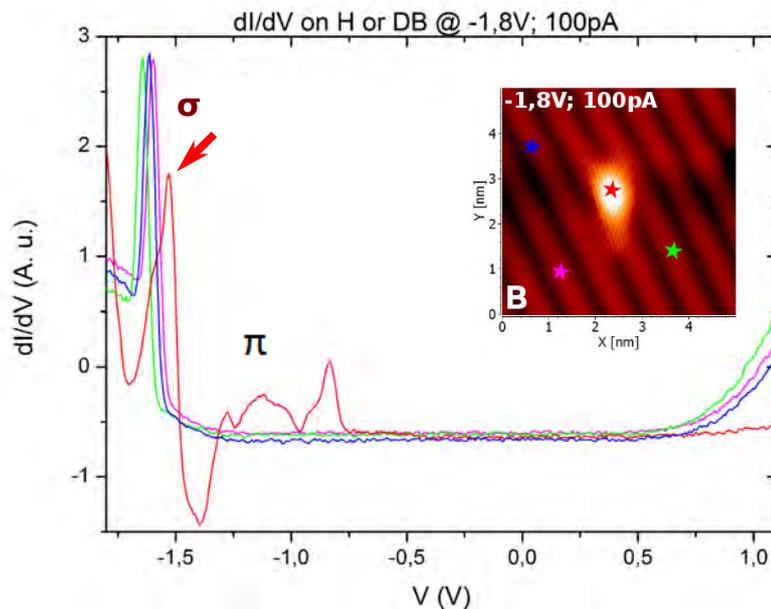


FIGURE 6.3 – Courbes de spectroscopie dI/dV réalisées sur la liaison pendante créée et sur les H alentours (étoiles de couleurs) pour plusieurs tensions de polarisation différentes. Les résonances tunnel sur les caractéristiques signalent la présence d'un état électronique à la valeur de tension correspondante. La flèche rouge indique le pic décalé de la liaison σ correspondant à la spectroscopie sur liaison pendante.

Dans la perspective de la construction de longs fils atomiques, il faut maintenant appliquer une série d'impulsions de tension, en conservant les mêmes paramètres que précédemment, tout en se plaçant au-dessus de l'atome H juste à coté de la liaison pendante créée et le long de la rangée de dimères. Cependant, avec nos conditions expérimentales, il nous a été impossible de désorber un autre hydrogène, à l'endroit voulu, de façon à obtenir un fil atomique. En effet, le courant tunnel est, en général, plus enclin, avec la pointe STM que nous avons utilisée, à passer par la liaison pendante déjà créée plutôt qu'à travers l'atome d'hydrogène voisin. La séquence chronologique de figures de A à G indiquées sur la Figure 6.4 est un des exemples visant à obtenir un fil monoatomique en mode statique. Les pointillés rajoutés respectivement sur les figures en états vides et pleins indiquent la position d'une même rangée de dimères. Lors de l'application du premier pulse de tension en 1 (Figure 6.4), l'état électronique créée change d'apparence au cours des balayages successifs (cercle vert) pour les états pleins et pour les mêmes paramètres d'imagerie. Nous référant à l'étude des défauts sur la surface de silicium hydrogéné [18] et à l'apparence caractéristique des liaisons pendantes [13] il nous a été possible d'identifier ce

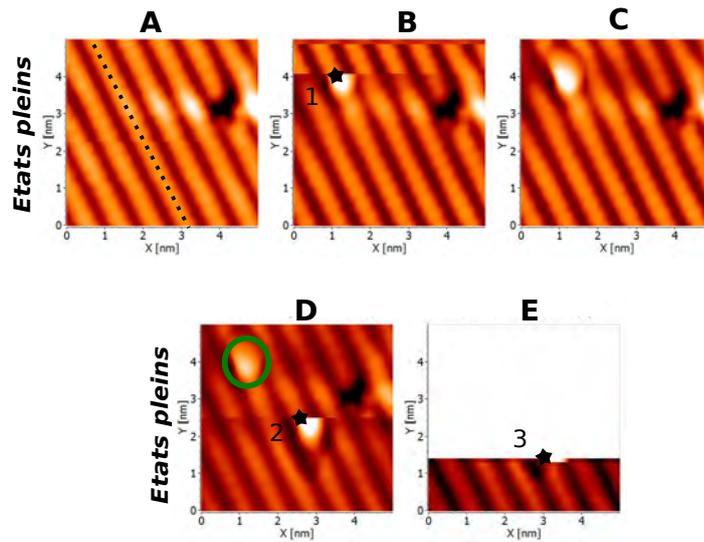
défaut comme n'étant pas une liaison pendante de silicium. À l'application d'un dernier pulse, une liaison pendante a quand même créée. Les deux liaisons pendantes, ainsi construite l'une après l'autre, sont séparées d'environ 1,4 nm, ce qui correspond à quatre fois la distance inter-dimères sur une rangée.

Nous avons déterminé, par contact tunnel (cf. chapitre 3), que le rayon de courbure de nos pointes était de 30 nm. Ceci implique que la distance minimale entre 2 apex de pointes STM pour contacter un fil atomique serait de 60 nm. Le fil atomique à construire devra alors avoir une longueur de plus de 60 nm. Il faudrait donc enlever 70 atomes d'hydrogène. Les fils atomiques construits atome-par-atome ici, dans nos conditions expérimentales, ne pourrions pas être suffisamment longs pour effectuer une mesure de conductances. Nous nous sommes, de ce fait, orientés vers le mode lithographie STM de construction des fils atomiques de liaisons pendantes.

6.2 La lithographie STM

Le deuxième mode de constructions de fils atomiques par désorption STM est appelé mode dynamique par désorption. Dans ce cas, la pointe est déplacée de manière rectiligne le long d'une rangée de dimères d'hydrogènes tout en gardant la boucle de contre-réaction active. Le but ici est de garder le courant constant le long du chemin choisi pour ne pas soumettre la zone à un courant tunnel trop intense. On sélectionne d'abord, une zone de la surface avec le moins de défauts possible de façon à ne pas altérer le futur fil atomique. On doit, ensuite, choisir la vitesse de balayage pour le passage de l'apex de la pointe au-dessus de la rangée de dimères. Cette vitesse est liée au temps optimum que doit passer la pointe au-dessus de chaque atome d'hydrogène pour assurer une bonne efficacité des effets inélastiques induits. Si la vitesse de balayage est trop faible, alors les électrons de la pointe du STM vont exciter une zone déjà désorbée pendant une durée plus longue. Les électrons injectés vont alors être perdus dans le substrat et influencer sur l'apparition de nouveaux défauts liés à l'excitation électronique de toute la zone située autour de l'apex de la pointe. On doit, de ce fait, limiter les pertes électroniques, liées à la durée d'exposition de chaque atome d'hydrogène au courant tunnel sous la pointe. Inversement, si la vitesse est trop grande, alors les atomes d'hydrogènes ne seront pas soumis au même taux d'électrons incidents et ne seront, par conséquent, pas tous désorbés [81].

Dans les exemples qui suivent, nous avons choisi d'optimiser les paramètres d'extraction pour construire un fil atomique d'une longueur de 15 nm en utilisant notre programme Matrix de manipulation atomique pour ajuster la durée de balayage. Par simplicité, nous n'avons fait varier que la durée de passage de la pointe au-dessus de la rangée. De plus, les paramètres de courant/tension sont amenés à



Imagerie après le dernier pulse en tension :

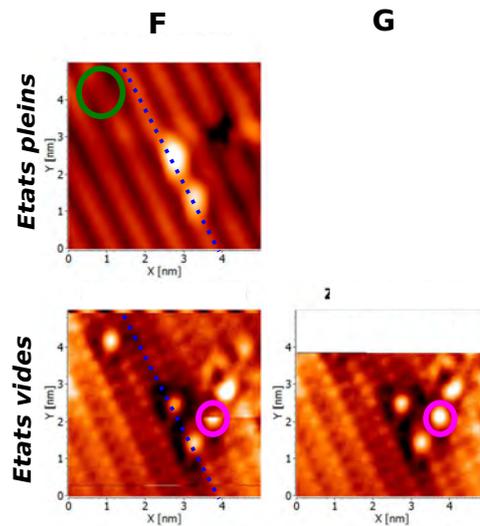


FIGURE 6.4 – Tentative de création d’un début de fil atome-par-atome sur un même emplacement de balayage. Les séquences d’images (A-E) sont enregistrées ici à -1,7V et 100pA (états pleins). On positionne la pointe à côté de la liaison pendante tout juste créée et on applique le pulse aux mêmes conditions (+2 V ;100 pA). La deuxième liaison pendante apparaît seulement deux dimères plus loin. La dernière impulsion en tension a, par ailleurs, crée un troisième défaut un peu plus loin sur une autre rangée de dimère (cercle rose). Les séquences finales après la dernière impulsion en tension sont également données pour +1,7V pour 280 pA (états vides) mettant en évidences les nouveaux défauts apparus.

être modifiés par rapport à la désorption atome-par-atome en gardant la pointe relativement proche de la surface.

Après plusieurs tests de paramètres, le fil obtenu à la Fig. 6.5 n’est pas continu

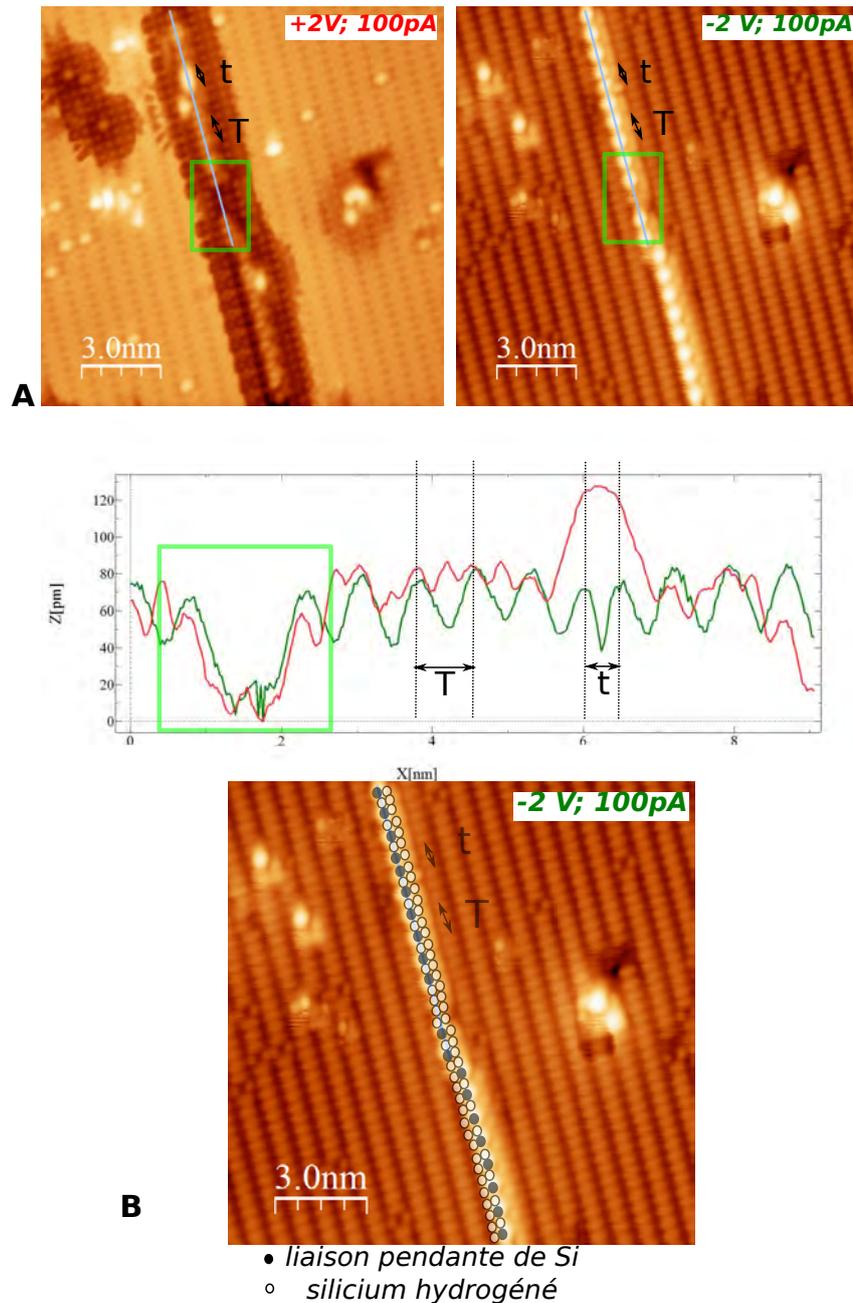


FIGURE 6.5 – Fil monoatomique créé en balayant la rangée de dimères une seule fois à une vitesse de 3 nm.s^{-1} pour une tension de $+2,5 \text{ V}$ et un courant de 2 nA . Le fil ainsi obtenu n'est pas homogène sur une seule rangée de dimères. En A, l'image en états vides à gauche a été enregistrée à $+2 \text{ V}$ pour 100 pA , tandis que celle en états pleins -2 V pour 100 pA . Une interprétation possible de la structure atomique du fil est représenté sur la figure B superposée à l'image en états pleins en A.

en son milieu. La discontinuité apparaissant ici par le changement d'une rangée de H à l'autre au cours de la construction du fil peut être due à un changement d'état atomique de la pointe au cours de la désorption des hydrogènes. Chaque liaison pendante est séparée de $T = 0,77$ nm ce qui correspond à deux fois la distance inter-dimères sur une rangée. Par ailleurs, on distingue sur l'image en états vides, une zone de forte rugosité (80 pm localisée en t sur la figure 6.5), dont la largeur correspond à une distance inter-dimères de $t = 0,4$ nm en états pleins. Le fil atomique obtenu en états vides apparaît entouré d'un halo sombre de 2nm de largeur environ, comme dans le cas de la liaison pendante du paragraphe précédent (figure 6.2). Ce halo est parfaitement homogène en raison de la régularité de structure du fil sur les deux parties continues et laisse apparaître les hydrogènes situés en directe proximité avec le fil. On repère la discontinuité du fil (indiquée par le cadre vert sur la figure) en imagerie en états vides et en imagerie en états pleins. Ce fil correspond à 20 atomes de H désorbés et à 4 défauts, soit une longueur totale de 15 nm.

Pour obtenir des fils parfaitement monoatomiques, nous avons reproduit plusieurs fois le passage de la pointe sur le même chemin de construction utilisé lors du premier passage. Cependant, la pointe n'étant jamais complètement stable on enlève toujours au minimum et aléatoirement un des deux hydrogènes des dimères de la rangée.

Le fil atomique de la Fig. 6.5 est relativement simple à construire dès lors que la surface-support d'étude contient peu de défauts et que la pointe reste stable. Cependant, les paramètres ajustables sont plus nombreux à connaître que dans le cas de la désorption atome-par-atome. De plus, la surface employée dans cette section n'étant pas exempte de défauts. Et, les balayages successifs de la pointe pour construire complètement ce fil se succédant, ce dernier finit par se modifier au cours du temps.

6.3 Ré-adsorption d'un atome d'hydrogène

Pendant nos expériences de construction de fils atomiques par manipulations STM verticales, nous avons également observé le phénomène inverse : la ré-adsorption d'un atome d'hydrogène sur la liaison pendante préalablement créée sur la surface. Ce phénomène est donc très localisé.

Nous avons reproduit plusieurs fois la séquence qui suit :

- création d'une liaison pendante de silicium par l'application d'un pulse (+2V ; 100pA) pendant 1s (cf. section 6.1)
- positionnement de la pointe au-dessus de la liaison pendante et réalisation d'approches progressives (enregistrement des courbes I-Z) en diminuant la

tension approche après approche de façon à ne pas saturer le pré-amplificateur du STM correspondant

- observation d'un saut en courant à une certaine tension
- imagerie de vérification de la même zone

Une telle expérience a été reportée sur la Figure 6.6 avec les courbes I-Z correspondantes.

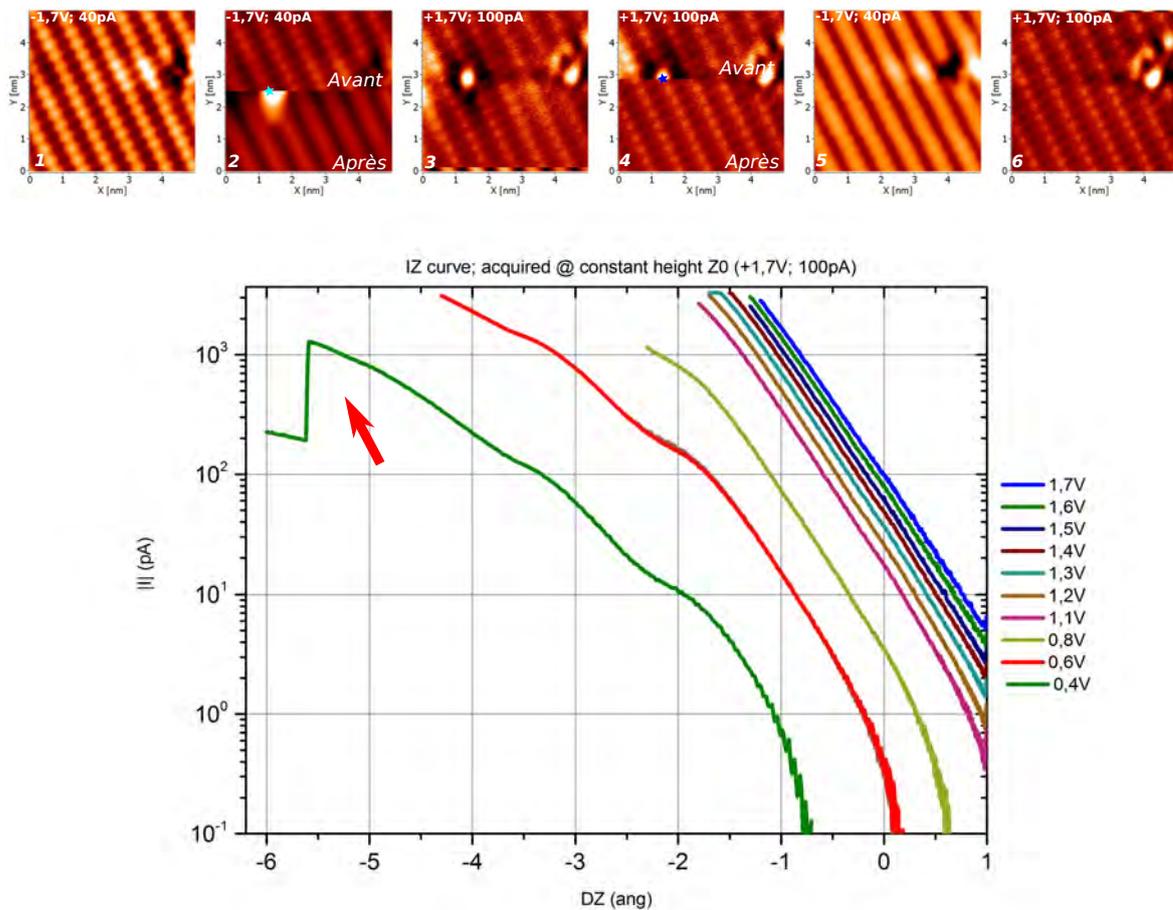


FIGURE 6.6 – Séquence de création et de suppression d'une liaison pendante sur la surface de Si(100) :H-(2×1). L'ordre de création est de 1 jusqu'à 6 et l'étoile bleue indique la localisation de la pointe lors de manipulation de la surface. En 1-2, une désorption en appliquant un pulse créant ainsi une liaison pendante aux paramètres (+2V ;100pA) en 2. Les courbes I-Z ont été extraites à l'emplacement de l'étoile bleu-foncé (4) depuis une hauteur pointe/surface correspondante (+1,7V ;100pA). La tension de polarisation appliquée lors de chaque enregistrement d'une courbe I-Z est reportée directement dans la légende du graphique. Le saut en courant est indiqué par la flèche et met en évidence le changement de la jonction pointe/surface et nous confirme la re-déposition de l'atome d'hydrogène.

La désorption a lieu aussi bien à des tensions négatives que positives. On obtient

ainsi en moyenne pour nos ré-adsorptions à différentes hauteurs de pointes, une adsorption systématique autour de -1,4 V, pour les approches en tensions négatives et autour de 0,5 V, pour les approches en positives. Les niveaux de courants atteints avant désorption sont autour de 2nA. Ces valeurs de tensions de polarisation pointe-surface se situent autour des bords de bandes de valence et de conduction du gap électronique apparent, mesuré avec une seule pointe STM, déterminé pour l'échantillon B au chapitre 5. On obtient à ces tensions un courant tunnel non nul, puisque les bords de gap ne sont pas abrupts.

L'approche de la pointe vers la surface tout en appliquant une tension relativement faible dans la jonction pointe-DB (+0,5 V) permet donc de créer une liaison covalente σ Si-H.

Pour expliquer le re-transfert de l'atome d'hydrogène de sa position stable, supposée à l'apex de la pointe (W-H), vers son autre position stable en énergie sur la surface (ce DB de silicium), on doit considérer la liaison chimique W-H et la liaison pendante de silicium, prises face-à-face (voir Figure 6.7).

On identifie les deux positions stables en énergie que l'atome d'hydrogène peut occuper dans cette jonction pointe-liaison pendante. La première donnant le puits d'énergie potentielle de la liaison W-H, et la deuxième correspondant au puits d'énergie potentielle de la liaison chimique Si-H. Une barrière de potentiel sépare ces deux puits (flèche verte en (a) sur la Figure 6.7).

Dans ce type de modèle, les grandeurs à connaître sont l'énergie de rupture des liaisons chimiques ainsi que les distances d'équilibre de ces deux liaisons. L'énergie de rupture de la liaison W-H (E_{W-H}) est de l'ordre de 3,0 eV [2] et la profondeur du puits de la liaison Si-H (E_{Si-H}) de l'ordre de 3,5 V.

L'énergie d'activation pour former la liaison Si-H est indiquée par E_a sur le diagramme 6.7. L'énergie nécessaire pour désorber un atome d'hydrogène de la surface de silicium hydrogéné correspond à la somme de, l'énergie d'activation E_a , l'énergie d'adsorption E_q et de la tension de polarisation E_{bias} appliquée éventuelle.

Le diagramme simplifié en (b) de la Figure 6.7, montre la formation du double-puits lors de l'approche de la pointe vers la surface. À faible courant tunnel, la barrière à franchir est trop grande à basse température pour que la ré-adsorption ait lieu de la pointe vers la surface. Deux possibilités existent alors pour permettre un abaissement de la barrière et finalement le transfert de l'atome d'hydrogène de la pointe vers la surface :

- le rapprochement spatial de la pointe et de la surface, donc des deux puits de potentiel (diminution de dz)

- l'application d'une tension de polarisation entre la pointe et la surface en gardant la même distance dz .

Ainsi, pour des hauteurs de pointes différentes, il est possible d'ajuster la hauteur de barrière à franchir, donc pour permettre le transfert de l'atome d'hydrogène vers la surface, son adsorption, par l'application d'une différence de potentiel entre la pointe et la surface. Dans notre cas, la combinaison de, l'approche de la pointe et d'une variation de la tension de polarisation pointe-surface permet le transfert d'un atome d'hydrogène de la pointe à la surface.

Étant à basse température (4 K), l'excitation thermique est négligeable et ne peut provoquer un franchissement direct de la barrière².

Un autre processus peut également être pris en compte dans notre étude. En effet, on ne peut pas tout à fait exclure la présence d'hydrogène moléculaire (H_2) dans la chambre du 4-STM, malgré le fait que la préparation de la surface passivée ainsi que son étude s'effectuent dans deux chambres UHV séparées par une vanne UHV. Dans [49], Labidi & *al.* ont démontré qu'il était possible d'adsorber des atomes d'hydrogène uniques sur une surface de Si(100), en appliquant une différence de potentiel sur la pointe STM, lorsque le bâti de leur STM basse température était préalablement rempli d'hydrogène moléculaire. La dissociation de l'hydrogène moléculaire avec un atome de tungstène étant de l'ordre de quelques centaines de meV de même que la formation de la liaison H_2-Si , ceci indiquerait que la pointe se recouvrirait d'hydrogène moléculaire et que ce dernier se dissocierait lors de l'application de la tension de polarisation pour créer la liaison Si-H. Les énergies de dissociation étant plus faibles dans le cas de l'hydrogène moléculaire que dans le cas de l'atome d'hydrogène isolé, la probabilité que ce processus ait lieu reste, dans notre cas, non nulle.

6.4 Application à la construction de plots de liaisons pendantes

Concernant la construction de nano-structures plus importantes en dimensions et dans le but d'envisager une possible connection électronique planaire à nos fils atomiques, il est important de démontrer la construction STM d'îlots de liaisons pendantes. Dans ce cas, il suffit de balayer avec la pointe du STM une zone de la largeur souhaitée pour l'îlot, dépendante de la dimension de l'apex de la pointe,

2. On assume que les liaisons Si-H sont dans leur état fondamental à l'imagerie, au vu de leur apparence similaire de la zone après re-déposition de l'atome d'hydrogène sur la liaison pendante (voir Figures 6.6).

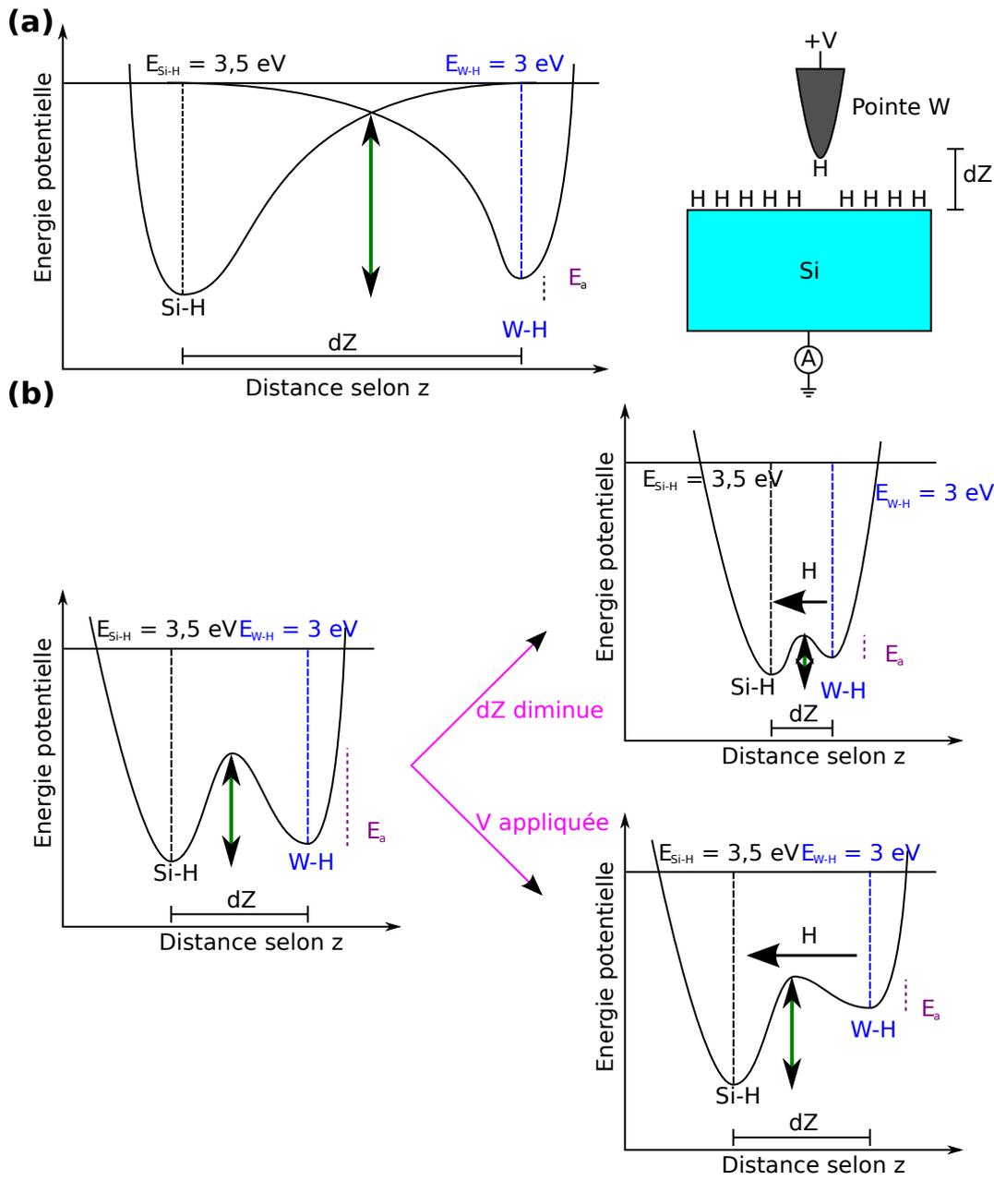


FIGURE 6.7 – Séquence schématisée de la ré-adsorption d’un atome d’hydrogène sur l’emplacement d’une liaison pendante de silicium. Les deux puits de potentiel 1 D représentent l’énergie de dissociation d’une liaison de Si-H et de W-H (notée resp. E_{Si-H} et E_{W-H}). En (a), les deux puits de potentiels sont éloignés et en (b), ces derniers sont rapprochés dans les conditions d’imagerie tunnel. La ré-adsorption de l’atome d’hydrogène peut se produire des 2 façons indiquées par les flèches mauves : la barrière de potentiel à franchir par l’atome d’hydrogène est abaissée.

aux valeurs de courant/tension critiques déterminées lors de la désorption atome-par-atome précédente. Pour être sûr de la désorption maximale dans la zone choisie nous avons appliqué une tension de 3 V bien supérieure à celle utilisée précédemment. Dans notre cas, la zone de désorption étant large, la sur-exposition d’électrons

de cette zone due à une forte tension n'a pas grande importance, du moment que cette tension reste inférieure au seuil de désorption d'un Si de la surface. Il en est de même pour la vitesse de balayage.

La figure 6.8 ci-dessous montre la construction d'îlots résultant de cette technique. On distingue la reconstruction 2×1 de la surface de Si(100) à l'intérieur de ces îlots. Les Figures 6.8 montrent le même îlot imagé respectivement en états vides et pleins.

Les deux plots construits ici sont séparés de 80 nm de distance sur une terrasse monoatomique et constituent donc deux très beaux plots de contact pour un fil atomique qui pourra ultérieurement être construit atome-par-atome entre ces 2 plots. En imagerie en états pleins, on remarque en (b) les rangées de dimères d'hydrogènes apparaissant de part et d'autre du plot de liaisons pendantes, avec une faible rugosité. À l'emplacement du plot, les rangées de dimères de silicium apparaissent séparées de 0,77nm, inversement, avec une plus forte rugosité en topographie de surface. Ceci est dû au fait que les états proches de la bande de conduction sont moins présents dans le cas de dimères de liaisons pendantes de silicium et pour ces mêmes niveaux d'énergie, que dans le cas de dimères d'hydrogènes pour ces niveaux d'énergie. Ces différences sont mises en évidence sur les courbes STS de la Figure 6.9 par la flèche, indiquant des états autour de 0,6-1 V. Ces courbes (Figure 6.9) de spectroscopie ont été enregistrées avec une pointe STM positionnée directement sur le plot puis sur la surface hydrogénée. La deuxième pointe du 4-STM est placée de façon à être assez éloignée de la surface, pour ne pas causer de perturbation dans la mesure effectuée au niveau de la première pointe.

Il est à noter également que le gap mesuré ici est inférieur à celui du gap électronique de surface théorique pour un Si(100) :H-(2×1) (1,7 eV contre 2,1 eV). Ceci est dû, comme déjà mentionné plus haut au fait que lors de la mesure en STS (échantillon connecté à la masse) on ne peut pas séparer les contributions des états appartenant au bulk de ceux appartenant à la surface (liaisons pendantes ou non).

Enfin, le tracé des profils de la Figure 6.8 montrent toujours la présence d'un halo sombre autour du plot de liaisons pendantes en imagerie en états vides et non en imagerie en états pleins. Le plot étant de dimension plus importante sur la surface, l'écrantage des porteurs paraît plus faible à cause de la plus faible proportion de périphérie de la liaison pendante individuelle en contact avec la surface passivée. En effet, une liaison pendante est davantage entourée par les liaisons pendantes du plot lui-même, que par les atomes d'hydrogènes environnant le plot.

Ces mesures de conductances différentielles sur ces plots individuels de liaisons pendantes, nous mènent à déterminer l'influence de l'ajout de ces plots sur surface de Si :H. Les mesures précédentes seront, dans ce but, comparées à celles associées à

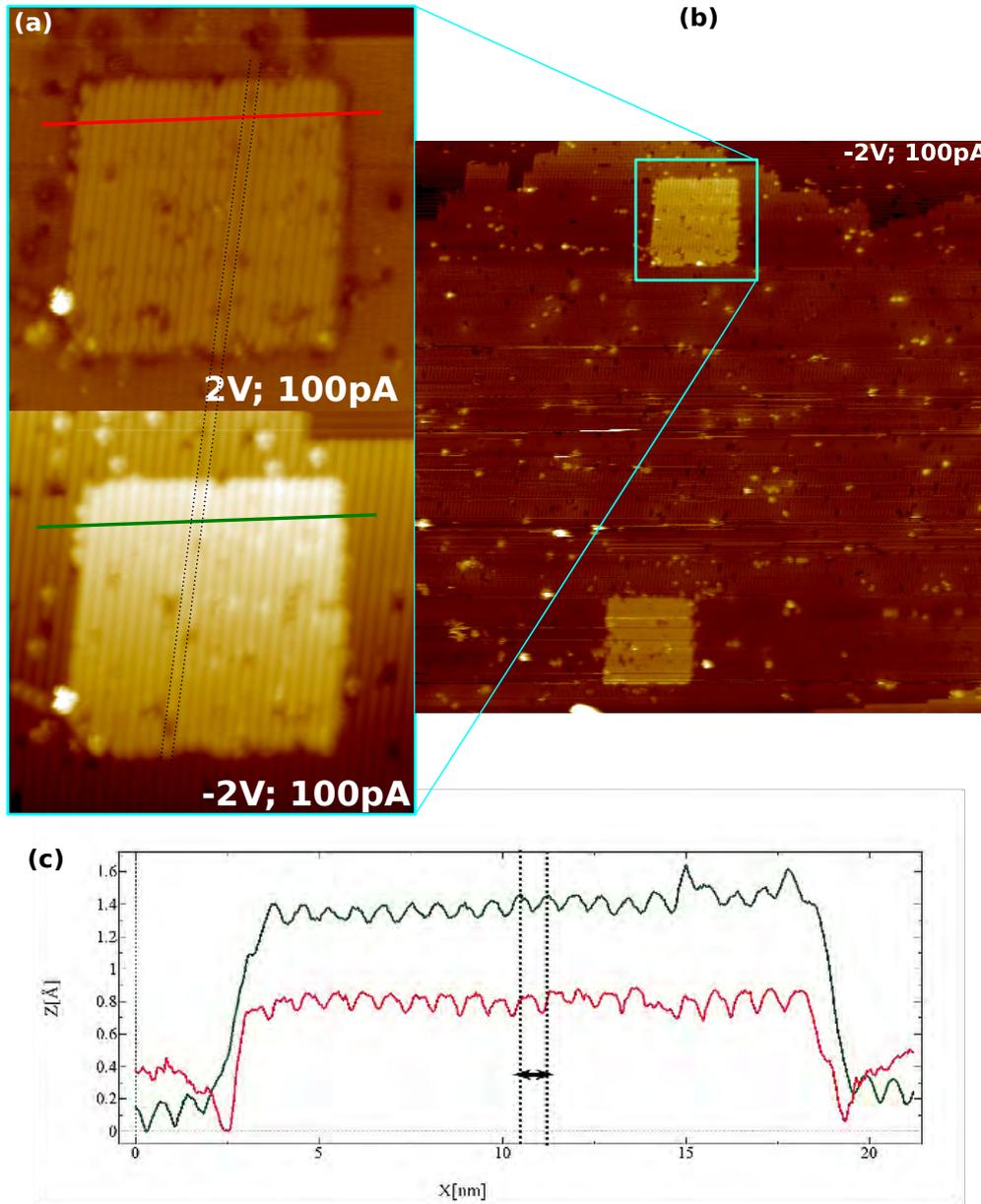


FIGURE 6.8 – Image STM à basse température de deux plots de liaisons pendantes (a) réalisée à une tension +3V pour un courant de 2nA sur une fenêtre de 15nm x 15nm. Les deux plots ont été construits ici sur la même terrasse monoatomique de silicium (b) (image de 110nm x 110nm). Les images en (a), en haut et en bas, ont été obtenues resp. à +2V et -2V pour un courant de consigne de 100pA. La ligne de profil (c) enregistrée sur le même emplacement indique une distance inter-rangée de dimères de 0,77 nm.

la mesure du gap de la surface de silicium passivée.

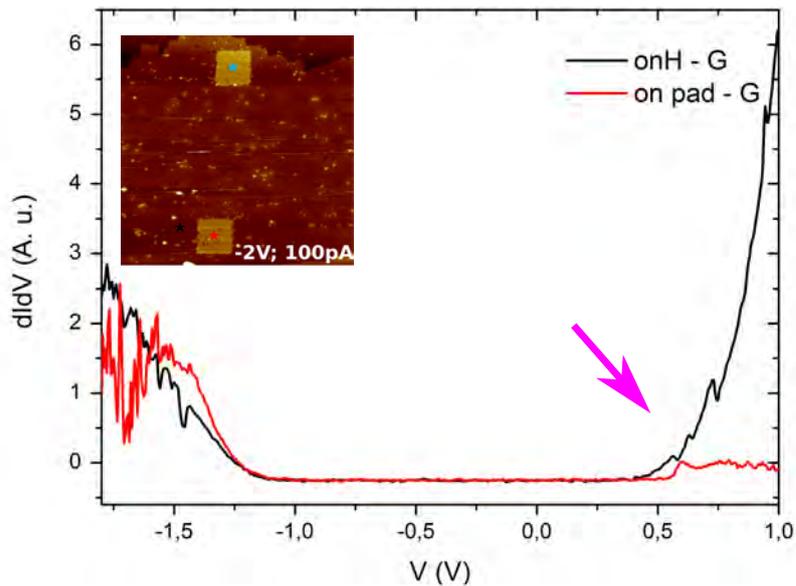


FIGURE 6.9 – Courbes de spectroscopie dI/dV à une pointe STM réalisées à l’emplacement des étoiles, noire et rouge : sur et à gauche du plot de liaisons pendantes de silicium. L’étoile bleue indique la position d’une deuxième pointe STM positionnée loin de cette première pointe, et non polarisée, dans la perspective du dernier chapitre afin de réaliser une mesure 2 pointes.

6.5 Conclusions

La désorption atomique pour réaliser des structures atomiques ou nanométriques peut être pratiquée de deux manières : par désorption atome-par-atome ou par lithographie STM. Dans ce chapitre nous avons pu démontrer ces 2 modes de construction sur le 4-STM. Par ailleurs, la ré-adsorption d’un atome d’hydrogène a pu être observée, de façon reproductible, au-dessus d’une liaison pendante, également préalablement créée par manipulation STM verticale. Puis, finalement, des nano-structures de dimension plus grandes ont pu être construites : des plots de liaisons pendantes. Nous avons observé les états de surface associés à une liaison pendante de silicium situés autour de -1 eV dans le gap apparent du silicium passivé. Pour comprendre le contact électronique d’un fil atomique de liaisons pendantes, il est maintenant essentiel de définir la notion de contact électronique avec une liaison pendante. Ce sera le sujet du prochain chapitre.

Chapitre 7

Contacter une liaison pendante de silicium sur Si(100) :H-(2×1) avec le LT-UHV-4 STM

Nous savons qu'il est possible de construire atome-par-atome une structure atomique sur la surface Si(100) :H, à l'aide d'une des pointes du 4-STM. La prochaine étape serait donc de mesurer, avec au moins 2 pointes du 4-STM, la conductance d'un fil atomique de liaisons pendantes de silicium sur Si(100) :H. On doit donc, d'abord, se demander ce que l'on sait exactement sur le mode de contact entre une pointe atomique STM et l'une des extrémités de ce fil ?

L'objectif de ce chapitre est de déterminer si possible les limites entre différents régimes de contact tunnel, chimique et électronique entre la pointe métallique du STM et une liaison pendante de silicium, comme modèle expérimental simplifié de l'extrémité d'un fil atomique. La détermination de ces différents régimes est, en effet, primordiale si l'on veut préserver le système atomique de toute modification lors de la prise de mesure. Cette première mesure sur une liaison pendante de silicium permettra de placer au mieux les pointes au-dessus de la surface lors de la future mesure en masse flottante.

Nous effectuerons un parallèle avec des systèmes atomiques étudiés expérimentalement, et théoriquement connus en STM portant sur les travaux d'adsorbats déposés sur une surface métallique. Résumant, les définitions du contact électronique, par la comparaison des valeurs de conductances, de la jonction pointe-surface, à la valeur du quantum de conductance nous rappellerons les premières études de contacts atomiques métalliques dans une jonction, entre une surface compacte et une pointe STM, puis entre un atome ou une molécule adsorbés sur une surface métallique et la pointe du STM.

7.1 Rappels sur les types contacts

Les premières mesures de transport électronique à travers des jonctions atomiques ont été réalisées en 1987 par J. K. Gimzewski et R. Möller [31] sur des jonctions métalliques entre une pointe d'iridium et une surface d'argent fabriquée par le dépôt d'une couche épaisse d'argent sur un substrat de silicium. Grâce à leur STM, les auteurs ont réalisé un contact localisé sur la surface d'argent. Ils ont obtenu une caractéristique de courant, en fonction de la distance pointe-surface en mode approche-retrait, montrant clairement une transition abrupte ou "jump-to-contact", avant un contact électronique complet avec la surface. Une caractéristique courant-tension a été acquise, une fois ce contact atteint prouvant la forte dépendance entre les caractéristiques de l'apex de la pointe et la conductance du contact. La conductance au contact, i.e. après la transition abrupte, se rapprochait du quantum de conductance $G \approx G_0$ (voir chapitre 4), démontrant le contact quasi-atomique ce qui correspond à l'ouverture d'un canal de conduction, pour un régime de transport balistique. En effet, et au niveau atomique, un contact électronique optimum correspond à la mise en action du nombre maximum de canaux de conduction définis par la structure atomique de la jonction. Il y a donc, avec un métal noble, une correspondance entre le contact électronique (maximum de courant pour un minimum de déformation de la structure atomique de la jonction) et le contact chimique (transformation de la structure chimique de la jonction lorsque la pointe approche de la surface).

Par ailleurs, l'imagerie, à l'endroit de la surface où la courbe I-Z a été enregistrée, montre la "plasticité" de ce contact, lorsque la pointe est parfaitement conductrice, dure et que la surface est un métal "mou". La compréhension des déformations mécaniques de la pointe et de la surface nous permettent donc de comprendre l'évolution du courant enregistré sur une courbe approche-retrait entre une pointe STM et la surface d'étude. Par la suite, différentes surfaces telles que Au(111) ou Cu(111)[90, 52, 63] ont été étudiées par cette méthode de contact local de surface par STM, mettant ainsi en lumière les différents types de transitions du régime tunnel jusqu'au contact à la fois électronique et chimique à l'échelle atomique. Dans le cas d'une pointe STM métallique contactant une surface métallique, on extrait de manière récurrente le même type de tendance. À l'approche de la pointe, à partir d'une certaine hauteur (Z_0) sélectionnée par l'opérateur (donnée par le courant tunnel et la tension de polarisation appliquée sur la pointe ou l'échantillon), on obtient une courbe caractéristique I-Z montrant un saut brutal en courant. Dans toutes les caractéristiques, comme mentionné un peu plus haut, on distingue deux régions suivant la distance z pointe/surface :

- région tunnel : étant donnée l'expression du courant tunnel, ce dernier est exponentiel en z . Il est possible d'extraire la pente de cette caractéristique et de remonter

à un travail de sortie moyen apparent entre la pointe et la surface $\overline{\Phi_{app}}$ (voir chapitre 4) [63, 52]

- point de contact chimique : zone appelée "jump-to-contact", plus ou moins abrupte suivant la rigidité (ou la faible relaxation) de la surface ou de la pointe. Il y a, ici, transformation locale de la structure atomique du contact
- région de contact électronique : suivant la nature de la jonction, le couplage électronique entre la pointe et l'atome de la surface peut conduire à une liaison chimique, c'est-à-dire à un mélange des orbitales entre, les orbitales de la pointe, et celles de la surface. Lorsque le contact est parfaitement métallique, on atteint un plateau de conductance G_0 et la pente de la caractéristique devient plus faible.

En ce qui nous concerne, comme vu dans le chapitre 4, nous rappelons ici la courbe d'approche sur un seul atome d'or (Figure 7.1) que nous avons pu reproduire avec notre 4-STM.. Dans le cas du contact métallique avec un seul atome, on a toujours un quantum de conductance G_0 , mais le plateau atteint est moins abrupt que dans le cas du contact sur une surface métallique compacte. Sur une surface atomique d'Au(111) plane, toujours dans notre cas, voir Figure 7.2 reportée plus bas [90] en bleu et cyan, une courbe approche-retrait a été enregistrée. On peut observer un petit hysteresis sur la courbe approche-retrait, comme déjà montré par d'autres groupes [30, 52]. Ce dernier est expliqué par la formation d'un "étranglement atomique" à caractère métallique entre l'apex de la pointe et la surface (donc une modification de la structure chimique du contact) dû à un déséquilibre entre les forces d'adhésion et de rétraction de la pointe. On retrouve la même pente après le point de rupture, indiquant le même travail de sortie pointe-surface : la jonction n'a pas changé.

Modifiant toujours un peu plus les jonctions atomiques, certaines équipes se sont intéressées à contacter une seule molécule sur une surface métallique par la même technique précédente. En effet, le STM permet un grand contrôle du contact mécanique et une précision spatiale dans la localisation de la pointe. Ainsi, se rapprochant davantage de la compréhension du comportement de la surface à l'approche d'une électrode atomique, l'enjeu était de comprendre où le contact mécanique prenait naissance au vu de la hauteur de la pointe cherchant le contact électronique, pour en déduire les frontières entre les contacts tunnel, électronique puis chimique avec un seul atome. Remarquons ici, que, dans le cas des courbes approches-retraits mentionnées plus haut, il est difficile de distinguer expérimentalement les contacts mécaniques, électroniques et chimiques. La transition brutale observée, dans les caractéristiques I-Z, est une signature à la fois, d'une action mécanique de la pointe,

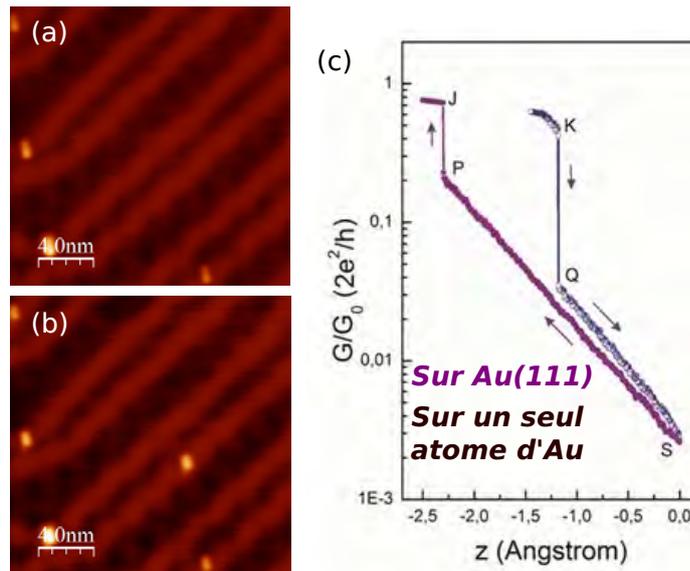


FIGURE 7.1 – Courbe d’approche retrait enregistrée au chapitre 4 sur l’Au(111). On distingue les différentes phases observées par le courant tunnel de la jonction lors de l’approche de la pointe sur la surface.

d’une grande augmentation de l’intensité du courant quittant le régime tunnel et, d’une transformation de la structure chimique du contact (par la formation d’un étranglement de taille atomique souvent constitué de plusieurs atomes en provenance de la surface). En 1994, pour mesurer la conductance d’une molécule C60, Joachim & al. [39] étudient la déformation d’une molécule de C60, adsorbée sur une surface d’Au(110), en extrayant une courbe d’approche et de conductance sur un point local du C60. Leur comparaison entre les calculs et l’expérience ont montré que, arrivés en-dessous d’une distance z , on quitte le régime de conduction tunnel à travers la jonction pointe-molécule-surface, sans déformation de la jonction. Il y a, tout d’abord, une légère attraction de la molécule par l’apex de la pointe, lorsque les forces de van der Waals entrent en action. Ensuite, on atteint le seuil du contact électronique avant toute contrainte mécanique déformant le système. À cette distance pointe-surface, on obtient alors le maximum de courant tunnel, tout en préservant intacte la structure électronique et la conformation de la molécule C60. Le contact mécanique van der Waals vient donc d’être franchi en z pour atteindre le contact électronique. Enfin, lorsque la pointe continue sa descente vers le C60, ce dernier sous contraintes, répond mécaniquement en se déformant. Cette déformation mécanique est très importante et la structure électronique du C60 est, de ce fait, complètement modifiée : son gap électronique commence à se fermer, c’est le contact chimique. Ce dernier type de contact est mesuré en fin de compression du C60 et, avant que celui-ci ne s’extrait de la jonction (transformant encore davantage la structure chimique

de la jonction). Ce dernier contact est parfois attribué, à tort, au contact électronique de la pointe STM sur la molécule de C60. Ce n'est pourtant pas le cas puisque sous cette forte compression, le régime ballistique apparaît et la molécule C60 n'a plus de gap. Par la suite, Eigler & al. [92], mesurent la conductance pour un canal de conduction tunnel à travers un atome de xénon sur Ni(110). Ils obtiennent ainsi G_0 dans le cas du contact atomique, quand l'atome de Xe quitte la jonction, et $G < G_0$ dans le cas du fil composé de deux atomes de Xe, juste au seuil du contact électronique (avant la déformation mécanique de cette jonction à 2 atomes de Xe). Par ailleurs, il a également été calculé la conductance au contact [23] dans le cas d'une molécule de CO chimisorbée sur une surface de Cu(311). Le CO va se relaxer sous la pointe sous l'effet, d'abord, des forces de van der Waals puis, d'une forte répulsion de cette molécule vers la surface sous l'effet de l'approche en z de l'apex de la pointe.

Avant de pouvoir positionner la pointe STM, au-dessus d'une liaison pendante et en mesurer la conductance au contact par cette technique d'approche-retrait, avec le plus d'efficacité possible, on doit cerner les zones de tensions de polarisation dans lesquelles se situent lors de nos acquisitions de ces courbes $I - Z$. On se servira de nos mesures de gap électronique vu par la pointe STM à travers toute la surface et de nos mesures 2 pointes.

7.2 Les courbes I-z sur la surface de silicium passivée en hydrogène

Comme indiqué précédemment, les caractéristiques courant-distance pointe/surface permettent de définir les différents régimes de contact pointe-surface d'interaction pointe/surface afin de déterminer la distance z du meilleur contact électronique. Ce contact optimal est donc donné par le z amenant le maximum d'intensité du courant à travers la jonction, pour un minimum de déformation mécanique et de déformation de la structure chimique de, la liaison pendante, l'atome, la molécule ou du fil atomique de surface à sonder. Il est important de pouvoir identifier, la distance pointe-surface pour laquelle on observe une jonction tunnel et la distance après laquelle le "meilleur" contact électronique est réalisé.

7.2.1 Sur un dimère d'hydrogène

Le gap électronique de notre silicium passivé, comme vu dans les chapitres précédents, est supposé être, en surface de 2,1 eV et à l'intérieur du silicium (bulk) de 1,1 eV. Le gap électronique apparent mesuré est de 1,7 eV.

En effet, notre étude des spectroscopies ou des caractéristiques I-V à une pointe en STM traditionnel, nous permet de mettre des valeurs sur les bords de gaps apparents des bandes de conduction et de valence de notre semi-conducteur.

Nous rappelons ici, les courbes I-V enregistrées en régime tunnel i.e pour une grande distance z pointe-surface, sur un dimère d'hydrogène sur les échantillons A (cf. chapitre 5). En terme de prise de contact, cette grande distance signifie que même le régime van der Waals attractif n'a pas été atteint. Concernant l'échantillon B, les courbes sont détaillées dans le dernier chapitre, puisque ces caractéristiques I-V ont été obtenues pour cet échantillon, en mesures flottantes à deux pointes de surface.

En ce qui concerne les caractéristiques I-Z, présentées ci-après elles ont été réalisées, sur l'échantillon "intrinsèque" de Grenoble (échantillon A) puis, sur l'échantillon B préparé *in situ*.

Comme développé dans les chapitres précédents, après avoir balayé la surface avec une des pointes de notre 4-STM, nous nous focalisons sur les zones sans trop de défauts, pour ne pas modifier notre pointe et ne sonder que la surface d'intérêt. Nous nous plaçons sur une rangée de dimères perçue comme claire (forte rugosité) en tension de polarisation (V) négative.

Les courbes I-Z ont alors pu être enregistrées à différentes valeurs de consigne de départ (donc de hauteur de pointe). Cependant, ayant montré leur forte reproductibilité (voir annexes) dans leur comportement à l'approche de la pointe de la surface, pour différentes hauteurs initiales, seules quelques unes seront présentées ici. Sur les courbes en vert clair 7.2, nous avons gardé les courbes enregistrées à une tension proche du bord de la bande de valence et donc à faible courant tunnel mesuré. Nous avons utilisé la procédure suivante pour enregistrer ces courbes :

- nous ajustons la hauteur de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon (courant de consigne, tension de polarisation de la pointe)
- à boucle de contre-réaction désactivée, on réalise une courbe I-Z jusqu'à atteindre la limite de la saturation en courant du pré-amplificateur
- toujours à boucle de contre-réaction désactivée (la même hauteur initiale de pointe) on abaisse la tension et on enregistre une courbe I-Z en approchant davantage la pointe de la surface (augmentation de Z)
- on observe le potentiel saut en courant sur la courbe, dans ce cas on réactive la boucle de contre-réaction de façon à vérifier la zone de "contact" par imagerie STM
- on réitère la procédure.

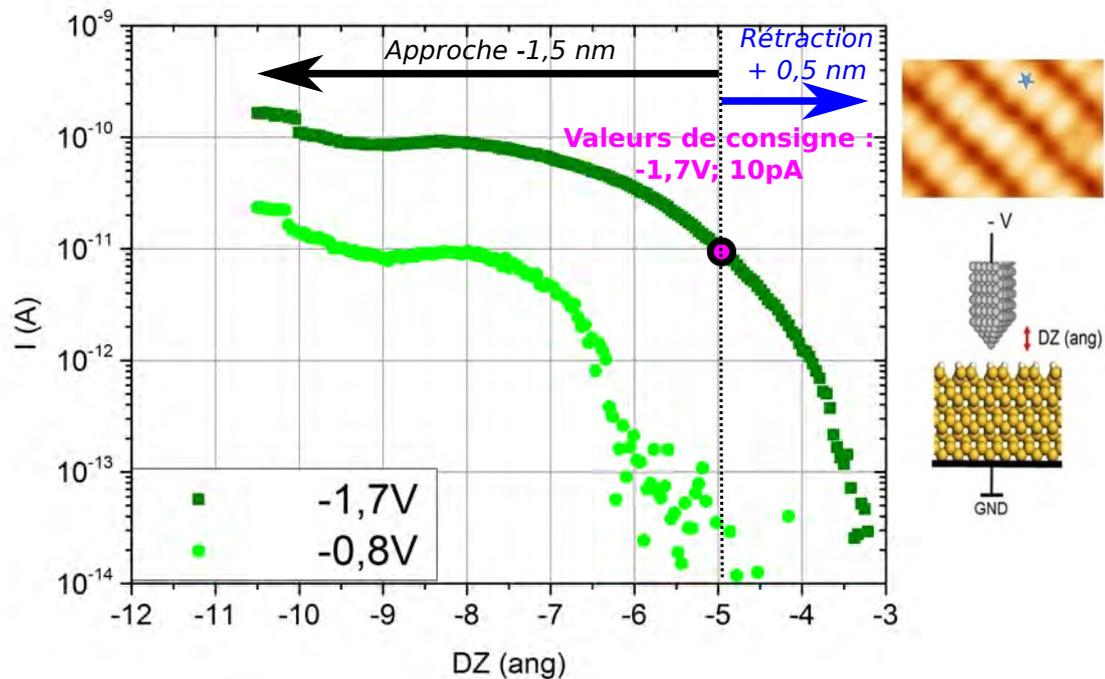


FIGURE 7.2 – Courbes d’approches I-Z au-dessus d’un dimère d’hydrogène à partir de la hauteur définie par les paramètres tunnels (-1,7V ; 10pA). La boucle de contre-réaction étant ouverte, pendant la série d’acquisition des courbes à différentes tensions de polarisation indiquées sur la figure, la hauteur initiale reste la même. L’image est enregistrée aux mêmes paramètres de consigne (-1,7V ; 10pA).

Les acquisitions approche-retrait sont réalisées, pour l’échantillon A, en positionnant la pointe à la hauteur définie par le courant de consigne (10 pA) et la tension de polarisation entre la pointe et la surface (-1,7 V). En observant les courbes caractéristiques I-V, déjà commentées au chapitre 6 en Figure 7.3, on obtient les 2 gaps liés, à une pointe très rapprochée de la surface de Si(100) :H-(2×1) et, à une pointe très éloignée : un gap correspondant au gap minimal accessible (i.e le bulk de silicium) et le gap maximal mesurable avec une seule pointe STM (i.e la gap apparent). On estime que les états de surface se situent entre ces deux mesures de gap, c’est-à-dire, dans le cas de la bande de valence entre -0,5 eV et -1 eV (voir Figure 7.6), relativement au niveau de Fermi de l’échantillon¹. Nous avons reporté les tensions d’acquisition des courbes I-Z de la Fig. 7.2 sur les courbes I-V de la Fig.7.6, de façon à montrer que l’on sondait bien les états électroniques situés entre la surface passivée et le bulk de

1. Ce même type de spectroscopies I-Z a été acquis sur l’échantillon B, dopé n (annexes). Cependant, le niveau de Fermi est inconnu lors de la mesure deux pointes (comme déjà mentionné au chapitre 6). Ceci implique le décalage des deux courbes I-V de la Figure 7.2 et le fait que l’on ne peut pas connaître avec précision les états de surface par ce type de mesure, excepté le fait qu’ils se situent à une énergie (bande de valence) autour de -1,2 eV.

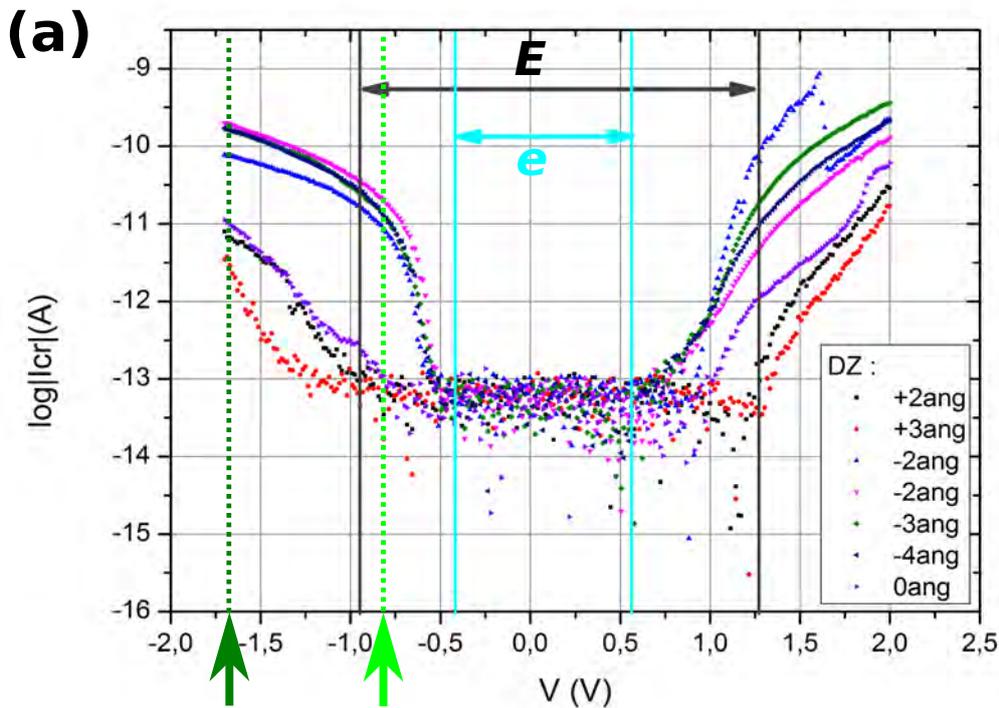


FIGURE 7.3 – Courbes I-V enregistrées en fonction de la hauteur de la pointe STM au dessus de la surface (dimère d'hydrogène), obtenues dans le chapitre 5, à une pointe et reportées ici. Les flèches ajoutées font apparaître les énergies d'enregistrement des courbes I-Z présentées en Figure 7.2; la flèche vert foncée(clair) correspond à la courbe I-Z enregistrée à la tension de polarisation -1,7V(-0,8V).

silicium.

Sur ces courbes I-Z on remarque que, lorsque la pointe s'approche du dimère, le courant atteint une première saturation en courant, indépendante de la saturation liée aux caractéristiques du pré-amplificateur. Si la pointe continue à s'approcher du dimère, le courant continue à augmenter atteignant une nouvelle saturation, à un niveau de courant plus élevé.

Ces séries de courbes approche-retrait sont reproductibles, à différentes tensions de polarisation de la pointe entre chaque nouvelle approche, depuis la même hauteur de pointe au-dessus du dimère d'hydrogène. Elles suivent toutes parfaitement le même comportement, excepté le fait que la conductance, au niveau de la première saturation en courant diminue avec la diminution de la tension, lors de l'approche de la pointe vers la surface.

La valeur de la conductance à la saturation finale (avant l'observation d'un "saut" en courant), à la hauteur de contact apparent, se situe aux alentours de $10^{-6}G_0$.

7.2.2 Au-dessus d'une liaison pendante de silicium

Les défauts, comme les liaisons pendantes, étant relativement nombreux sur la surface de SiH, il est difficile de faire la distinction entre un défaut du type, adsorbat, double DBs ou simple DB (voir chapitre 5). Nous avons choisi de créer nous même une liaison pendante, comme démontré au chapitre 6, pour la sélection de la liaison pendante de spectroscopie. Nous procédons à la création par désorption d'un atome d'hydrogène, à l'aide d'une des pointes du 4-STM sur l'aire d'étude. On choisi, pour ce faire, une zone atomiquement sans défaut (imagerie en tension de polarisation positive et négative) et on réalise le même protocole que celui effectué dans le cas précédent du dimère d'hydrogène lors de l'enregistrement des courbes d'approche-retrait.

Nous utiliserons ici, les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie STS sur une liaison pendante isolée, détaillée dans le dans le chapitre 6. Nous sommes susceptibles de sonder les états de surface correspondants à la présence d'une liaison pendante autour de -1,7 eV (bord de la bande de valence) et le bords de la bande de conduction est situé à 0,5 eV (pour plus de détails, voir le chapitre 4). Nous en déduisons que nous devrions nous placer proches de la bande de conduction (environ 0,6 eV), autour des possibles états de surface extraits des courbes dIdV. Les courbes présentées en (b) on été enregistrées en suivant exactement la même procédure que dans la section précédente. L'exploration d'autres intervalles d'énergie sont reportés en annexe, conduisant toujours au même comportement dans les courbes I-Z (saturation basse de la valeur de la conductance).

Il arrive fréquemment, comme détaillé dans le chapitre précédent, qu'un atome d'hydrogène se ré-adsorbe à l'emplacement de la liaison pendante, lorsque la pointe est très proche de la surface et à faible tension de polarisation. Dans ce cas, on constate un saut significatif en courant dans la courbe I-Z.

Comme dans le cas du contact avec un dimère d'hydrogène, lors de l'approche de la pointe de la surface, on observe une saturation en courant. De la même façon que pour le contact du dimère, le comportement du courant à l'approche de la pointe de la DB est reproductible pour différentes valeurs de consignes (hauteurs de pointes initiales). La conductance au "contact" diminue également avec la diminution en tension de polarisation de la pointe. On atteint une conductance au contact(saut en courant) de l'ordre de $10^{-5}G_0$, cette dernière est, cependant plus élevée que sur un dimère hydrogéné.

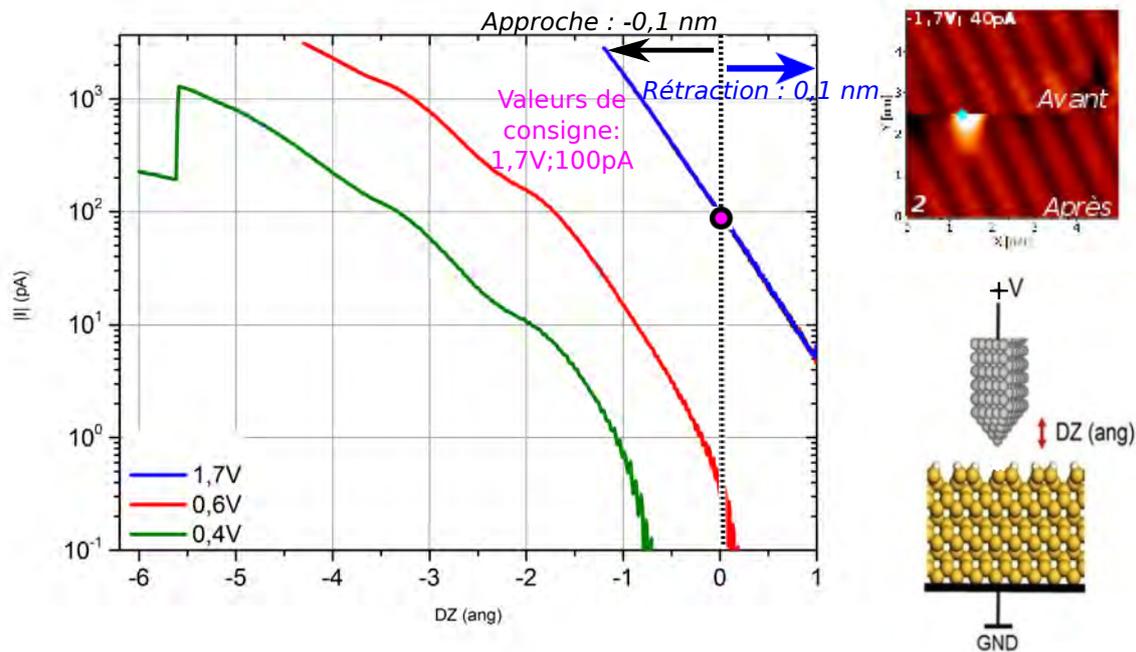


FIGURE 7.4 – Courbes d’approches I-Z sur une liaison pendante de silicium, obtenues pour l’échantillon B, réalisées après la création de la liaison pendante (chapitre 6). L’image de la liaison pendante sondée est présentée ici associée à ses paramètres d’imagerie.

7.3 Discussion

Les résultats précédents nous rapprochent des travaux effectués sur d’autres types de surfaces-support, non purement métalliques. Expérimentalement, Steurer & al. [83] effectuent les mêmes types de mesure de courbes I-Z sur des lacunes de chlore sur des films de NaCl dont ils contrôlent l’épaisseur de croissance sur du cuivre (111) ou (100). Ils montrent que, plus l’épaisseur du film augmente, plus la lacune est découplée chimiquement du substrat ce qui a pour effet d’abaisser la saturation du courant à l’approche de la pointe vers la surface, conduisant ainsi à de très faible valeur de conductance de contact, même avec une surface métallique.

Ainsi, lorsqu’on utilise, comme surface support pour la mesure d’un contact atomique, une surface non métallique telle que notre surface Si :H, le comportement à l’approche de la pointe métallique ne va pas être tout à fait identique que pour une surface métallique. Certains travaux réalisés sur de telles surfaces, telles que Si(111) ou Si(100) [7] indiquent généralement une conductance de saturation au "contact" plus faible que G_0 et un plateau observé pour cette saturation davantage accentué. Avouris & al. ont en effet exposé une surface de Si(111), à du dioxygène. Puis, ils

ont comparé les conductances différentielles respectives d'un Si(111) non-exposé à un Si(111) exposé, puis à un Si(100). Les saturations au "contact" sont toujours inférieures d'un ordre de grandeur au minimum (soit $G \approx 10^{-6}$ S) mais le Si(111) exposé voit sa valeur de saturation en courant se rapprocher de celle d'un Si(100) (soit $G \approx 10^{-8}$ S), davantage semi-conducteur. S'assurant que le substrat de silicium (111) ne soit pas endommagé par des états de surfaces (DBs) avant ou pendant l'exposition au dioxygène, uniquement la présence de la couche d'oxyde sur la surface du Si(111) implique l'augmentation de la résistance au contact.

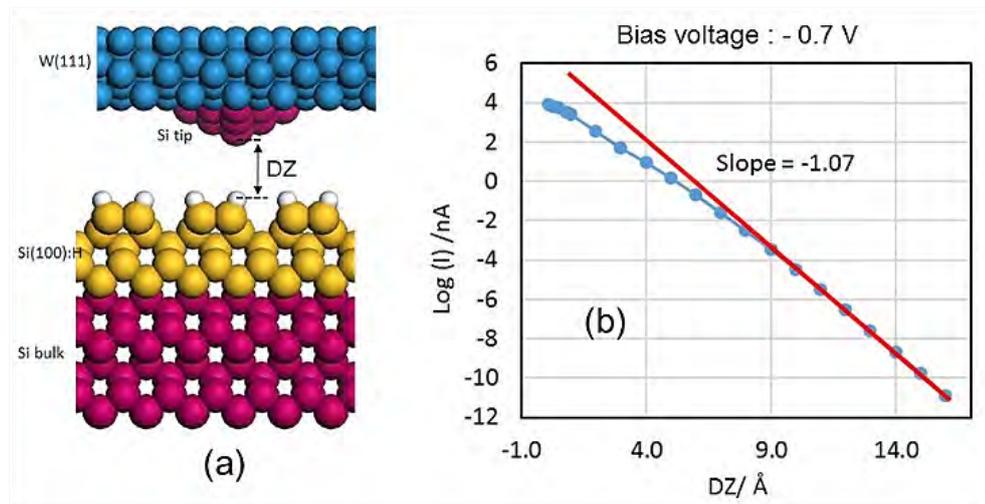


FIGURE 7.5 – I-Z théorique calculée sur un dimère de H de la surface de Si(100) :H-(2×1) .

On résume les différentes valeurs du rapport G/G_0 des différents travaux précédents dans le tableau 7.1. Sur Si(100) :H, nous n'atteignons jamais le quantum de conductance, même à des approches de plus de 5 Å de la pointe STM vers la surface (Fig.7.6), ce qui n'est pas le cas pour la surface d' Au(111).

Adsorbat	Xe [92]	CO [23]	C_{60} [39]	H/Si*	Si(100) et Si(111)+ O_2 [7]	Cl^- /NaCl [83]
G/G_0	0,129	6×10^{-4}	$2,3 \times 10^{-4}$	$\approx 10^{-7}$	$\approx 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-8}$

TABLE 7.1 – Tableau récapitulatif des différentes conductances G au "contact" obtenues sur un adsorbat ou une surface. G_0 est le quantum de conductance. La valeur indiquée dans le cas des lacunes de NaCl correspond à 6 couches de NaCl sur Cu. Dans les cas en (*), il s'agit des travaux présentés dans cette thèse.

Les précédentes études ont démontré l'influence de la première couche atomique de surface, sous l'apex de la pointe, et les premières sous-couches. En effet, selon la

structure physicochimique des liaisons entre cette première couche et les premières sous-couches de la surface, le couplage électronique sera plus ou moins important entre ces deux dernières, ce qui va déséquilibrer les couplages électroniques, surface - atome de surface et atome - apex de la pointe. Lorsque le couplage surface-atome devient très faible, il n'est alors pas possible de le compenser par le couplage pointe-atome. Il en résulte une jonction tunnel très déséquilibrée. Pour décrire cette saturation et cette faible valeur de conductance au contact, nous avons utilisé le modèle de calcul de courant tunnel permettant de prendre en compte la structure électronique - toute valence du bulk de la surface, de la surface, de l'adsorbat (ou liaison pendante) et de la pointe. Il s'agit d'étudier la transmission électronique à travers une zone de défaut constituée par la jonction pointe/surface. On construit un système constitué d'une pointe STM dont le corps est décrit en un bulk de tungstène. Cette pointe est en approche d'une surface composée de 5 couches de silicium saturée par une couche d'une couche d'hydrogène au-dessus d'un silicium bulk. La zone de défaut est donc constituée par la surface de silicium hydrogénée elle-même (en jaune sur le schéma). Les paramètres de couplages entre la pointe et la surface sont ajustables en contrôlant la distance pointe-surface, pour la surface de Si :H, seuls les paramètres donnant les structures de bandes du bulk et celle du silicium hydrogéné le sont. Ces calculs donnent la courbe I-Z présentée à la en Figure 7.5 sur laquelle on obtient une saturation. À une tension de polarisation de -0,7 V, on obtient une conductance de $10^{-1}G_0$ au "contact" et cette saturation basse de la conductance au contact n'est pas aussi accentuée que celle mesurée expérimentalement. Cela montre que l'effet de très basse saturation de la conductance de contact observée expérimentalement provient d'une modification de la couche Si-H de surface, et, certainement plus en profondeur pour que cette couche devienne beaucoup plus isolante électroniquement que ce qui est décrit dans le modèle ESQC. Par comparaison avec les mesures sur NaCl, on peut estimer que la saturation basse de la conductance de contact que nous avons observé expérimentalement est équivalente à une épaisseur de 5 à 6 couches de NaCl sur un métal. Une interprétation possible, pour qu'une seule couche Si :H (et quelques couches de Si en dessous) deviennent isolante comme 5 à 6 couche de NaCl, est le phénomène de courbure de bande induit par l'approche d'une pointe métallique de la surface de Si(100)H.

Il est à noter que le modèle ESQC ne prend pas en compte les courbures de bandes qui peuvent avoir lieu à l'approche de la pointe métallique de la surface Si(100)H. métal/semi-conducteur, ni les effets de relaxation de la surface sous la pointe.

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons positionné la pointe STM au-dessus de la surface de Si :H et d'une liaison pendante de silicium, de façon à déterminer par

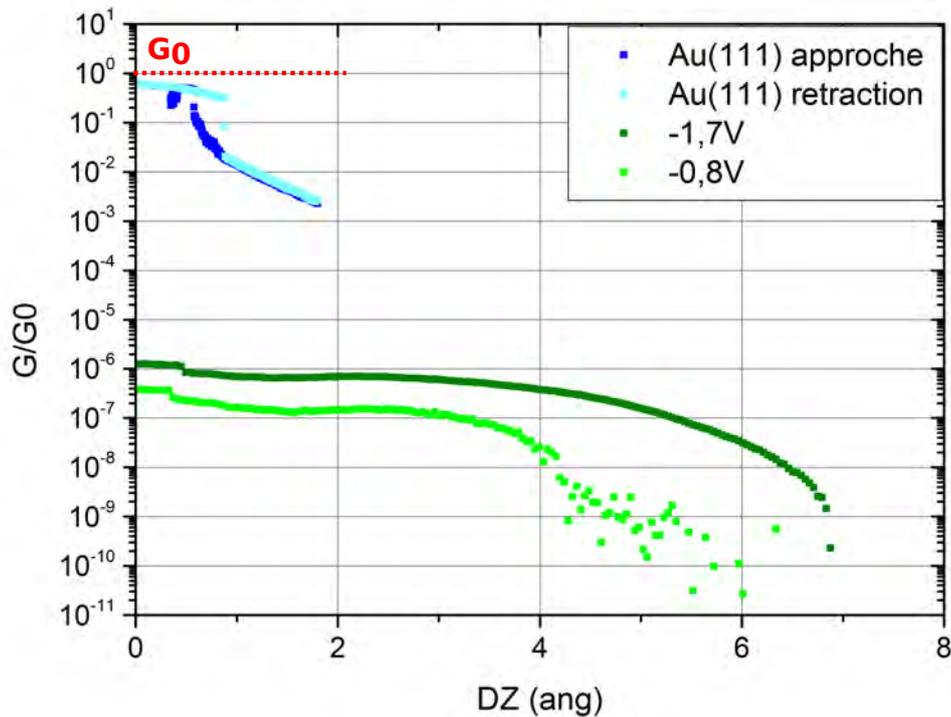


FIGURE 7.6 – Comparaisons des courbes de conductances relatives (G/G_0) en fonction de la distance z pointe STM-surface, en approche, obtenues sur l'échantillon A, superposées à celles obtenues au chapitre 4 sur l'or en approche-retrait.

une procédure expérimentale d'approche -rétraction de la pointe les différentes distances pointe-surface de contact tunnel, chimique ou électronique comme dans le cas de la surface métallique. Cependant, aucune zone de transition franche n'a pu être constatée à l'approche. Nous avons pu observer que la couche d'hydrogène rajoute un caractère plus isolant électroniquement à la jonction tunnel, en maintenant une barrière tunnel entre la pointe et la surface : le quantum de conductance ne peut donc pas être atteint même à fort contact mécanique. Le déséquilibre de la jonction tunnel, en terme de couplage électronique surface-liaison pendante et liaison pendante-apex de pointe, est beaucoup plus important que ne le laisse prévoir des modèles ne prenant pas en compte le phénomène de courbure de bande à l'approche de la pointe. Par ailleurs, ce possible phénomène de courbure de bande à l'approche de la pointe devra donc être pris en compte, car il abaisse significativement la conductance de contact, pour un objectif final de faire passer un courant d'intensité raisonnable à travers un fil atomique de surface.

Chapitre 8

Mesure de la conductance de surface avec des plots de liaisons pendantes

Des mesures sur un nano-fil, en configuration planaire, construit sur la surface Si(100)H décrits par Fuhrer *& al.* dans [29] en utilisant une lithographie STM, et bénéficiant de la bonne conductivité de méso-plots de contact faits de zones de dopants enterrées sous du silicium, ont déjà été réalisées. Une valeur de résistance pour ces nano-fils de 1,5 nm de large a été mesurée (environ $80k\Omega$) pour une longueur de 100 nm. Le contact ohmique entre l'électrode (aluminium) et un méso-plot est réalisé en partie par lithographie STM. Il en est de même pour la construction du nano-fil. Les micro-électrodes métalliques sont directement réalisées par lithographie optique et évaporation d'aluminium. Cette architecture de contacts est adaptée à des systèmes de taille nanométrique. En ce qui nous concerne, nous nous plaçons à des échelles atomiques, ce qui implique le choix d'autres types de contacts fil atomique-électrode, toujours en configuration planaire.

Dans ce chapitre, nous présentons nos études sur l'utilisation des plots de liaisons pendantes du chapitre 6 en tant que nano-plots de contacts d'un fil atomique de surface.

Or, dans les chapitres précédents, il a été démontré que la mesure à une pointe STM ne permettait d'obtenir qu'une estimation du gap apparent de la surface Si(100):H-(2×1). Les mesures deux pointes, en utilisant la technique développée au chapitre 4 sur l'Au(111), permettent de pallier ce problème en extrayant le gap de surface. De plus, nous avons démontré expérimentalement, dans le chapitre précédent, que le contact électronique entre la pointe et la surface dépendait de la distance et des paramètres courant-tension de la jonction tunnel pointe-surface. Nous nous sommes servis ces résultats pour établir la jonction "optimale" pour notre mesure de conductance de surface.

Enfin, nous réaliserons une série de comparaisons entre les mesures de conductances de la surface de Si(100):H-(2×1) et celles concernant les conductances liées

aux plots. Cette étude a pour objectif, la mesure des courants de fuite entre le plot et le bulk. Nous chercherons, dans ce chapitre, à savoir si un nano-plot de liaisons pendantes, comme fabriqué au chapitre 6, et sans ajout de dopants en surface, est un bon candidat pour connecter, en configuration planaire, le fil réellement atomique à des électrodes métalliques davantage macroscopiques.

Nous pourrions alors nous servir des plots de liaisons pendantes créés au chapitre 6 comme connecteurs entre les électrodes de mesures et le fil atomique de surface, en configuration planaire. Leur étude est le but de ce chapitre.

8.1 Mesures 2 pointes sur Si(100) :H-(2×1)

Sur Si(100) :H-(2×1) , en particulier dans le cas de l'échantillon B, nous avons réalisé des mesures 2 pointes de surface que nous avons comparées à des mesures à une seule pointe, l'échantillon connecté à la masse. Cette étape, comme dans le cas de l'or dans le chapitre 4, nous permet d'extraire une valeur du gap de surface, sur des distances de l'ordre de quelques dizaines de nm.

La démarche que nous avons suivie pour connaître la position de l'apex de nos pointes lors de ce type de mesure est la même que celle décrite au chapitre 4 pour la mesure 2 pointes avec le 4-STM sur la surface d'Au(111).

Pour rappel, une première approche latérale des pointes, rapide et grossière, est réalisée rapidement au SEM. Il est important dans le cas du silicium passivé de ne pas appliquer une dose électronique trop importante lors des balayages SEM car, comme indiqué dans [33], le taux de désorption d'hydrogène est relié à la dose électronique reçue par la surface. Il a été montré que même à une faible dose électronique de $3,4 \text{ C.cm}^{-2}$, on obtenait un taux de 0,1 ML de liaisons pendantes de silicium sur une surface parfaitement passivée. Dans notre cas, nous nous sommes placés à une dose de $1,5 \text{ C.cm}^{-2}$, pour minimiser ce taux de désorption. De ce fait, lors de l'approche tunnel des pointes, un changement de localisation de la zone de balayage est nécessaire.

Les pointes sont approchées de façon à recouvrir leur fenêtre de balayage respective, soit une distance inférieure à $2\mu\text{m}$ en diagonale (Figure 8.1).

Ensuite, nous balayons la surface sous chaque pointe à grande échelle successivement en rapprochant chaque pointe de façon à repérer une caractéristique commune visible sous chacune d'elle. En recoupant les positions des deux pointes en fonction des images de topographie, on extrait le type de carte montré en Figure 8.2. Le contact tunnel entre les deux pointes permet de déterminer la taille des apex ces pointes qui est ici de l'ordre 30 nm de rayon de courbure.



FIGURE 8.1 – Image SEM réalisée sur le 4-STM avec les paramètres indiqués (5kV ; 20pA). La distance inter-pointes ici est de 1,1μm, sur Si(100) :H-(2×1) .

Les deux pointes sont, alors, positionnées sur une terrasse plane à l'échelle atomique dont la largeur permet leur atterrissage sans rencontrer de bord de marche ou d'impuretés. On balaye à l'endroit sélectionné simultanément avec les deux pointes de façon à obtenir la résolution atomique (Figure 8.3). Les deux pointes sont placées à une *certaine* distance tunnel de la surface. On renverra le lecteur au chapitre 3 en ce qui concerne la mesure 2 pointes de surface, technique utilisée également ici. Nous avons placé la pointe "esclave" en "contact" avec la surface, tandis que la pointe "maître" est gardée à la même hauteur que pour une imagerie. On extrait la conductance différentielle à l'aide du lock-in. Il s'agit ici de positionner la pointe 2 en régime tunnel au-dessus de la surface alors que la pointe 4 est supposée être en "contact" avec la surface. Ce contact pointe 4/surface hydrogénée a, au préalable, été vérifié par l'enregistrement d'une série de courbes approche-retrait I-Z entre la pointe et la surface (voir chapitre précédent). On enregistre la courbe I-Z et on suit la saturation en courant à l'approche de la pointe vers la surface, cette dernière indique la limite entre le régime tunnel et le contact électronique. On se place alors à une hauteur Z correspondant à ce niveau de couplage électronique pointe - surface. La pointe est alors dite en "contact" avec la surface.

En Figure 8.3, les courbes de spectroscopie dI/dV enregistrées dans le cas des deux pointes séparées de 80 nm pour un échantillon à la masse ou pas sont superposées. La pointe "maître" est rapprochée de 5 Å de la surface. Pour une mesure de conductance de surface à 2 pointes, la pointe "esclave" est conservée en boucle de

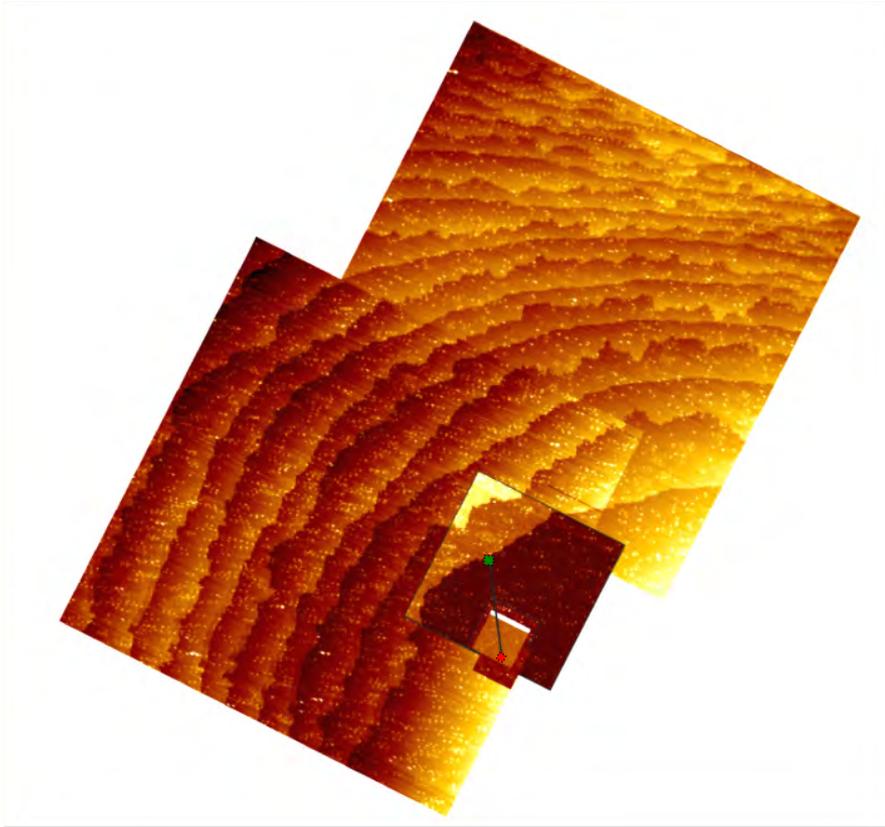


FIGURE 8.2 – Superposition d'images réalisées par le scanner (PS4) en parallèle avec le scanner PS2. Seuls les balayages relatifs à PS2 sont montrés ici, puisqu'un même bord de marche est repéré de la même façon sur les deux scanners. Les pointes sont positionnées à l'endroit des carrés de couleurs (en vert, PS4 et en rouge, PS2). Les deux pointes sont séparées de 160nm.

contre-réaction ouverte de même que la pointe "maître". La pointe "maître" applique la tension de polarisation tandis que la pointe "esclave" joue le rôle d'électrode de surface, connectée à la masse virtuelle. Dans notre cas, les paramètres de stabilisation avant mesure correspondaient à une tension de polarisation de -2V et en courant de consigne de 100 pA et 30 pA, respectivement, pour la pointe "master" (PS2) et la pointe "esclave" (PS4).

De ce fait, on peut comparer la conductance différentielle de surface avec la conductance correspondant aux états de surface/bulk. Les courbes de la Figure 8.3 montrent que le gap apparent en rouge est d'environ de 1,7 eV alors que celui mesuré par la méthode deux pointes devant caractériser le un gap de "surface", est mesuré comme étant de 2 eV. Cette fois, les états correspondant aux liaisons π n'apparaissent

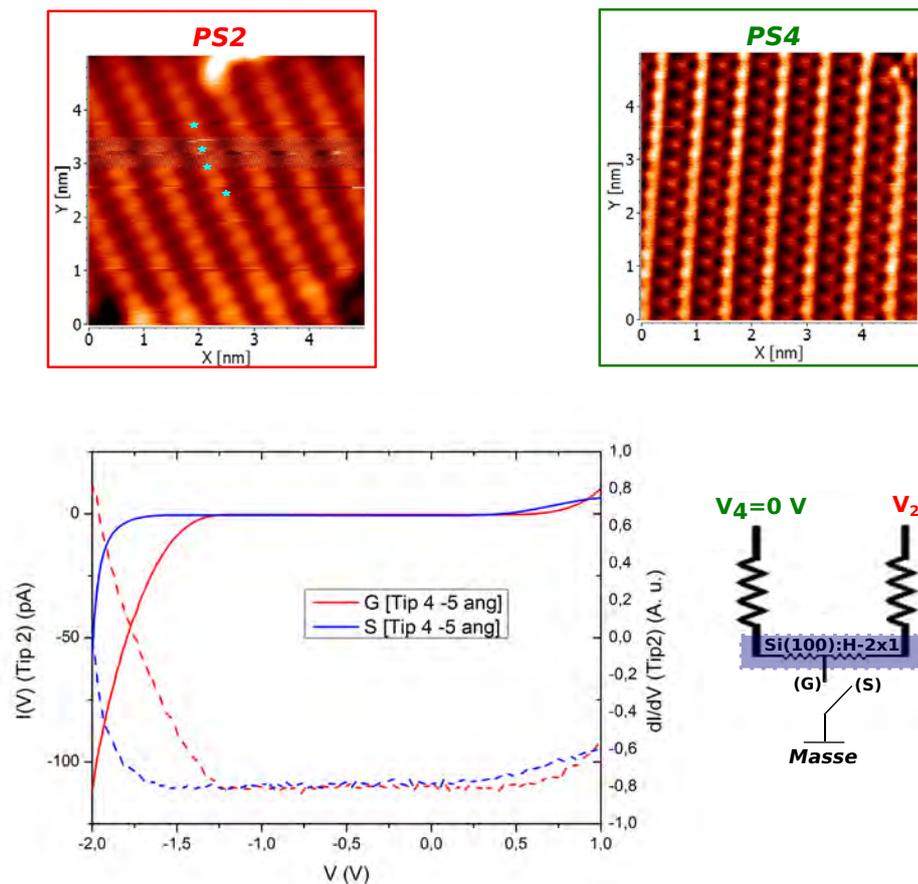


FIGURE 8.3 – Courbes I-V et dI/dV enregistrées en un seule fois sur l'échantillon A en comparaison avec une mesure dans laquelle l'échantillon est connecté à la masse (G) ou pas (S). Les couleurs respectives de chaque image correspondent aux aires de balayages indiquées en Figure 8.2, en rouge, les paramètres étaient de +2,2 V ; 30pA et en vert de, -2 V ; 30pA. Un schéma récapitulatif est représenté sur le côté de façon à montrer les différentes résistances mises en jeu durant une mesure 2 pointes.

pas proche des bords de gap, comme indiqué dans [81]. On confirme que le gap de surface du Si(100) :H-(2×1) peut effectivement être mesuré par cette technique sur des distances de l'ordre de quelques dizaines de nm.

De la même façon, en mesure 2 pointes, nous avons balayé la même zone atomique en Figure 8.4. Nous en avons extrait à la fois la topographie en Z, en courant tunnel, puis la ligne de profil sur une rangée de dimères. On note que la rugosité mesurée et mise en évidence ici par la ligne de profil en (c) est plus élevée (autour de 100 pm) pour un courant de surface (S) que dans le cas d'un courant traversant la surface et le bulk (G) (< 50 pm). Les états sondés uniquement à travers la surface de silicium passivé apparaissent avec un plus fort contraste car ils correspondent aux états de bord de gap surface de la bande de valence (-2 eV) et majoritairement aux liaisons Si-H. Ceci n'est pas le cas pour les états sondés à travers le bulk et la surface

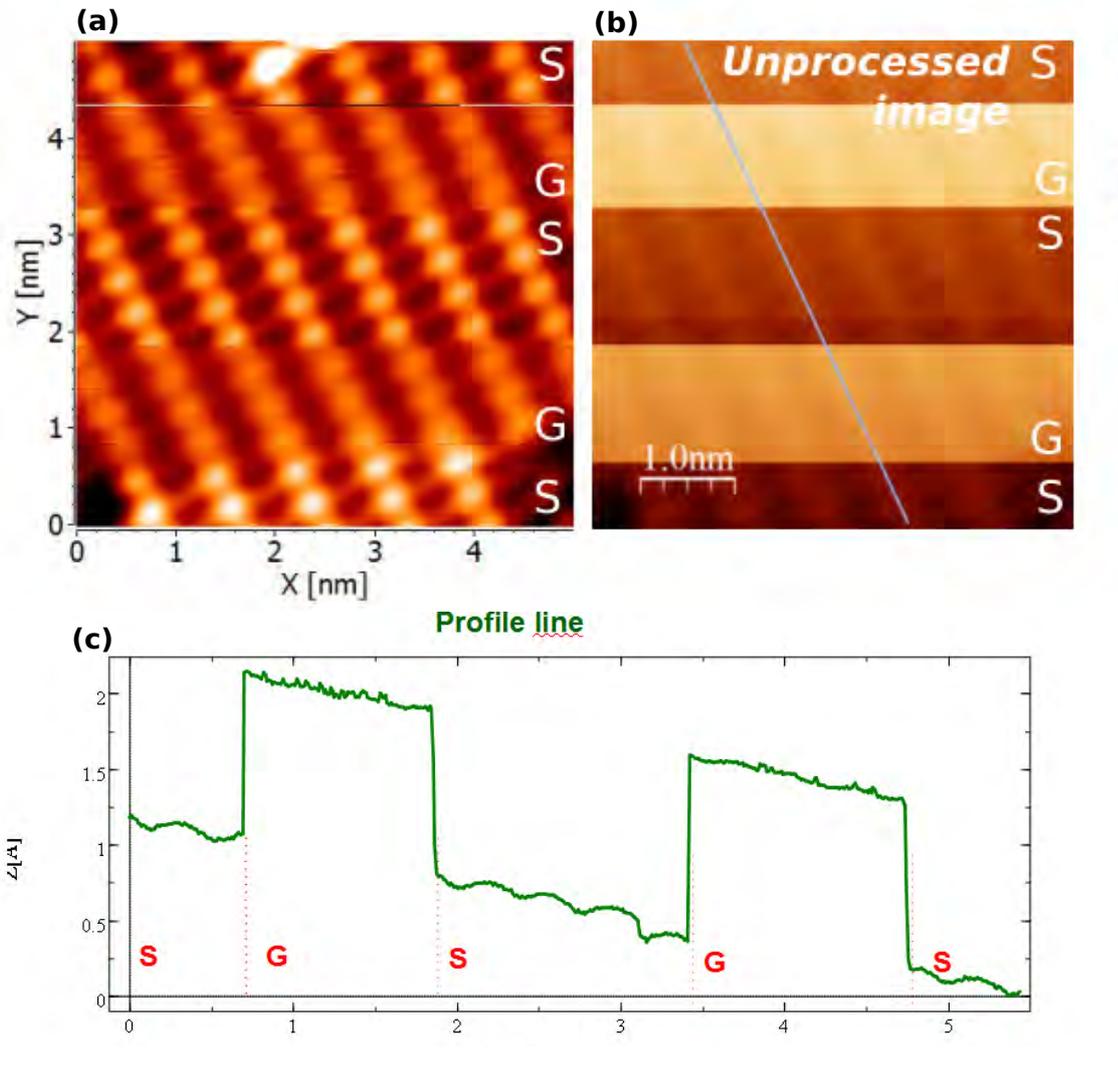


FIGURE 8.4 – Enregistrement de la topographie de la surface atomique, par la pointe PS2 ("master") à (-2V ;100 pA), durant lequel on a déconnecté la masse de l'échantillon (G) ou pas (S). L'image de gauche (a) et l'image de droite (b) sont les mêmes mais traitée numériquement dans le cas de l'image de la première et pas du tout dans le cas de la dernière. La pointe PS4 est positionnée toujours sur le même emplacement mais est approchée de la surface de 8 Å par rapport aux paramètres précédents. La ligne de profil en-dessous de ces images suit la ligne tracée sur l'image (b).

(G) pour lequel la transmission a lieu par les états du bulk également. Le couplage avec les états de surface rajouté aux états sondés dans ces conditions implique le faible contraste dans la topographie observée. Cette image a été obtenue en boucle de rétro-contrôle activée. Nous n'avons pas d'informations sur le courant de fuite, par ce type de topographie, autre que la différence en rugosité et les courbes I-V précédentes. En conclusion, d'après les courbes I-V précédentes et pour une tension de -2 V (tension d'enregistrement de l'image) on extrait des courants :

- à travers le bulk et la surface de l'échantillon (sur une distance d'environ 1 mm), de $I_G \approx 120$ pA
- à travers la surface de l'échantillon (sur une distance d'environ 80 nm), de $I_S \approx 50$ pA.

Dans la suite, la même méthode a été effectuée avec les plots de liaisons pendantes du chapitre 6, afin d'évaluer les courants de fuite liés à leur présence en surface.

8.2 Mesures 2 pointes sur plot(s) de DBs

La méthode suivie, ainsi que l'emplacement de construction de ces îlots de liaisons pendantes ont été détaillés dans le chapitre 5. Nous avons repris ces mêmes îlots précédents séparés par une centaine de nm pour réaliser une mesure 2 pointes de surface de façon à comparer la conductance différentielle liée à la présence de ce type de structure.

Comme dans le cas de la mesure sur Si(100) :H-(2×1), nous avons observé l'influence de la pointe sur la mesure de spectroscopie. Nous réalisons alors la suite des expériences avec une tension de polarisation de la pointe-esclave, en suivant l'approche précédente du "contact" de la surface, de 0 V et un courant de consigne de 100 pA pour une pointe approchée de 5 Å de la surface.

La pointe-maître, quant à elle, est placée à -2V et 300 pA au-dessus de la surface (Figure 8.5).

Tout d'abord, lorsqu'on mesure le courant sur la surface d'hydrogènes, dans le cas de l'échantillon connecté à la masse (G), on vérifie le gap déjà mesuré précédemment autour de 1,7 eV (courbe bleu clair sur la Figure 8.5 vs courbe rouge, Figure 8.3). En ce qui concerne, la conductance d'un îlot de liaisons pendantes (courbe bleue foncée), on obtient une valeur de gap à travers l'ensemble du bulk supérieur à 1,7 eV. En effet, le bord du gap de la bande de conduction n'est pas abrupte, il est donc difficile de donner une valeur plus précise.

De même, le gap de surface est vérifié par la courbe mauve sur la Figure 8.5 et se situe autour de 2 eV. Ces valeurs ont été extraites pour une pointe-esclave positionnée au centre d'un îlot de liaisons pendantes et une pointe-maître positionnée à 5 nm (étoile rouge hors de l'îlot) de l'îlot. L'ajout d'un plot de liaisons pendantes au niveau de la pointe-esclave n'a donc pas d'effet sur la valeur du gap extrait de la conductance différentielle de la surface de Si(100) :H-(2×1) extraite.

Dans le cas de la présence d'un îlot sous chacune des pointes, on obtient les courbes, bleu foncée et verte. On note, comme dans le cas précédent, un décalage du niveau de Fermi de l'échantillon (situé 0 V en polarisation de la pointe) vers les

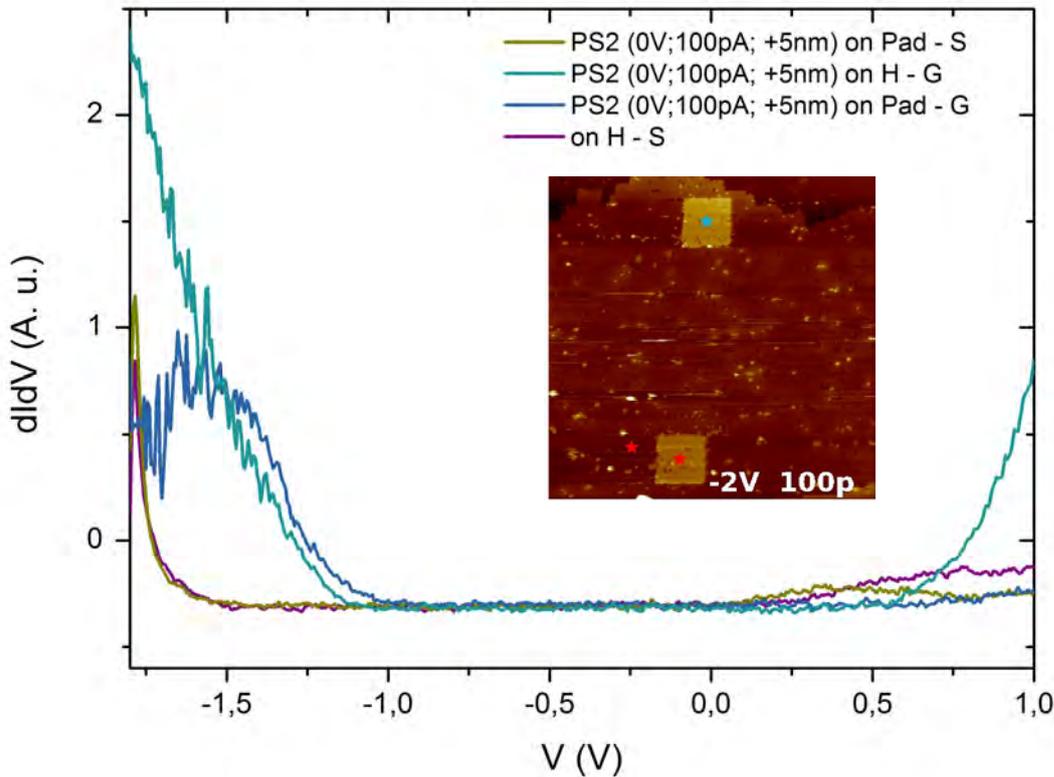


FIGURE 8.5 – Mesures STS sur le Si(100) :H-(2×1) ("on H") et sur le plot de liaisons pendantes ("on Pad") à l'emplacement des étoiles rouges pour la pointe-maître. L'échantillon est mis à la masse (G) ou non (S) comme à la section précédente. L'étoile bleue correspond à l'emplacement de la pointe-esclave. L'image montrée ici est la même que celle obtenue (ce sont les mêmes plots) dans le chapitre 3 sur une fenêtre de balayage de 110nm x 110nm.

valeurs de tensions négatives, lorsque l'échantillon n'est plus connecté à la masse (G vs S). Ceci vient du fait que la masse associée à la pointe-esclave n'est pas la même masse que celle associée à l'échantillon pour la mesure une pointe ; l'échantillon est à une masse virtuelle. De ce fait, le niveau de Fermi de l'échantillon connecté à la masse ne sera pas à la même position que celui d'un échantillon déconnecté de sa masse. Ce décalage en énergie implique que l'on ne connaît pas exactement dans ce cas la position du niveau de Fermi de la surface¹.

1. Les courbes I-V correspondantes aux courbes STS de la Fig. 8.5 sont reportées en annexe.

Enfin, on mesure la même valeur de gap dans le cas de la mesure de surface réalisée par les deux plots (S), excepté au niveau de la bande de conduction, où l'on constate un pic autour de 0,5 V (courbes mauve et verte de la Figure 8.5, soit environ 1,7 eV) que pour la mesure de surface sur le silicium passivé (S). On associe les états de bord de bande de valence à la liaison π et σ . Seule la liaison σ semble présente majoritairement dans tous les cas, car responsable de la liaison Si-H ainsi que de la transmission vers le bulk. Ceci implique que, dans le cas des mesures de surfaces sur les plots de liaisons pendantes, les liaisons σ interviennent à chaque fois que la pointe-maître est placée sur un plot de liaisons pendantes.

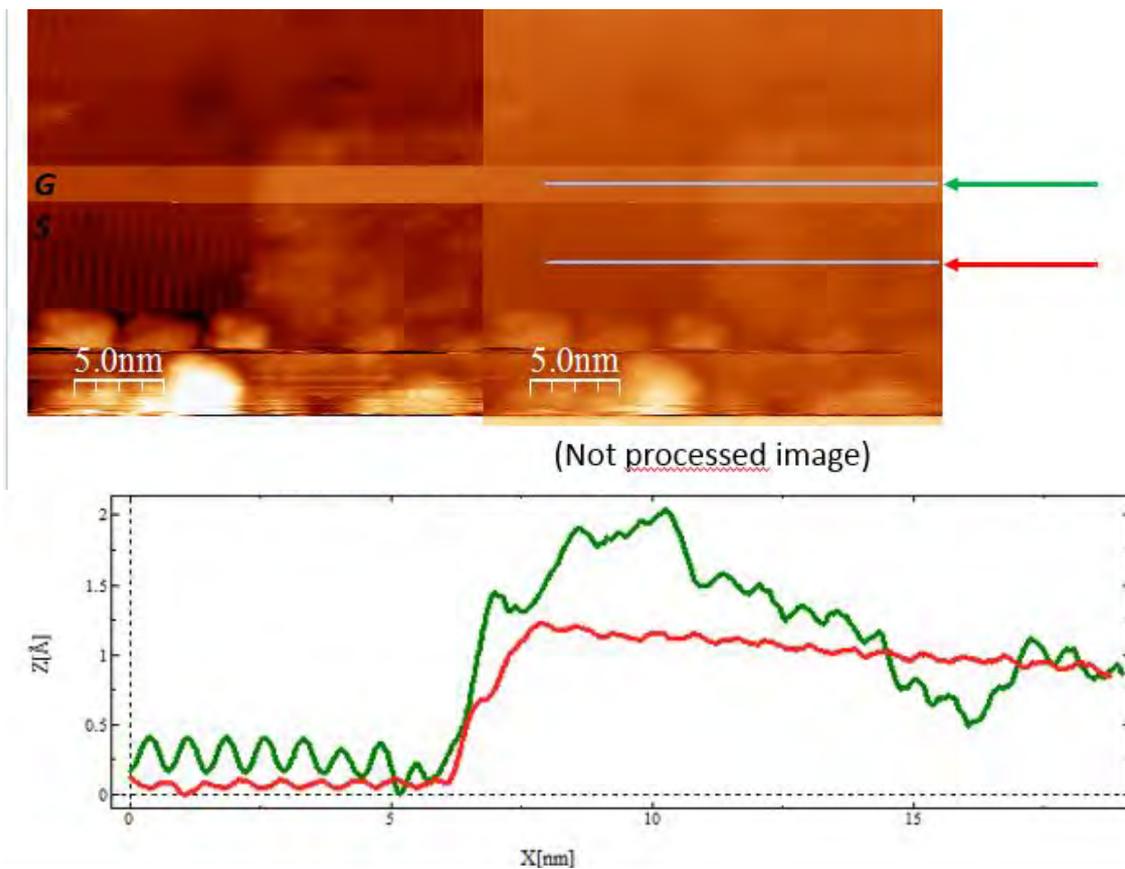


FIGURE 8.6 – Enregistrement d'une image (25nm x 25nm) au-dessus du plot de liaisons pendantes. L'échantillon est amené à la masse (G) puis déconnecté de cette dernière (S) pendant l'imagerie. Les lignes de profil sont obtenues à l'emplacement des lignes mauves avec en vert l'échantillon est connecté à la masse (G) et en rouge déconnecté de cette dernière(S).

Cependant, ces mesures n'ont été réalisées qu'une seule fois sur ce type de structure et de substrat et sont un premier aperçu des états de surfaces associés.

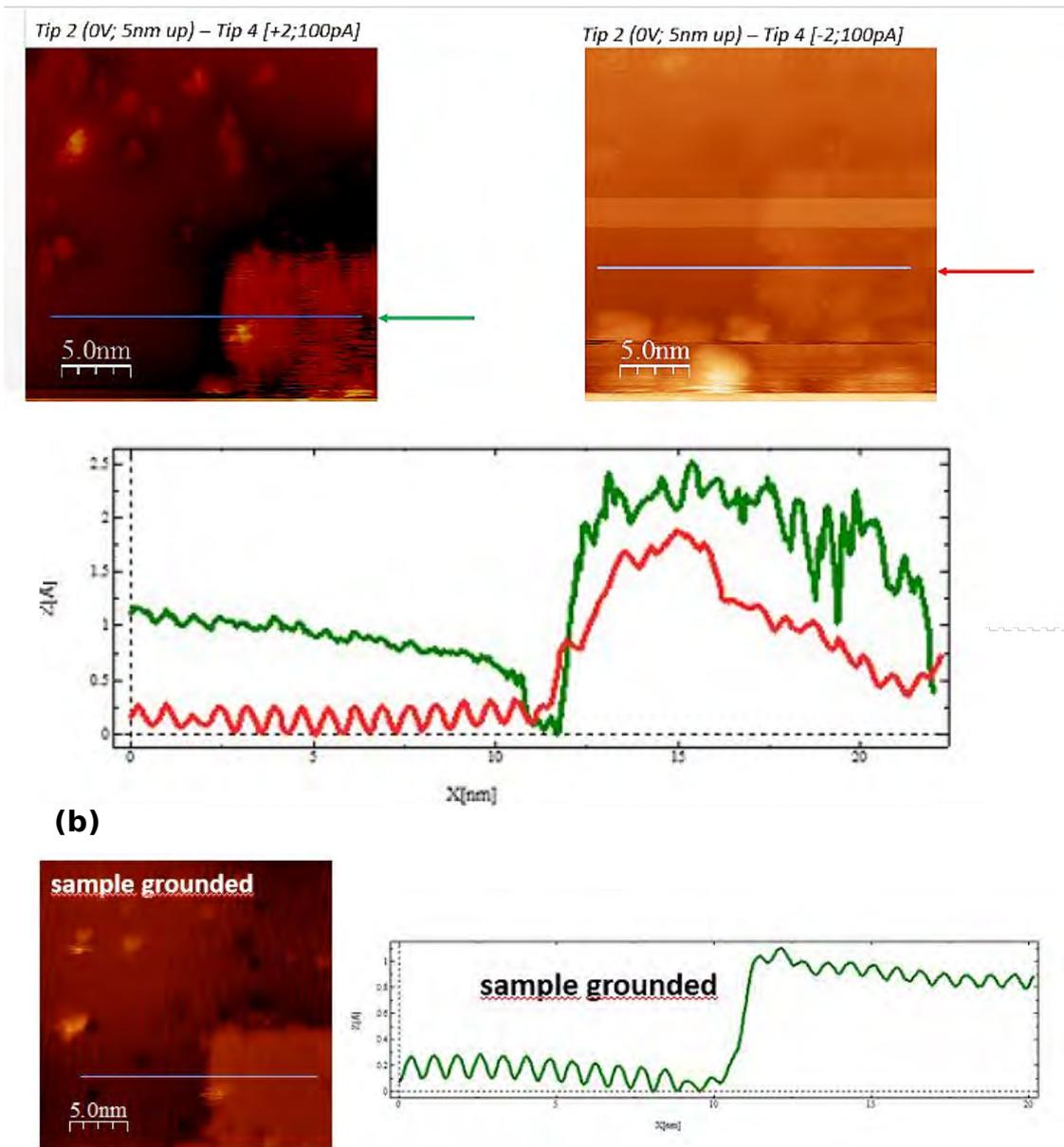


FIGURE 8.7 – Enregistrement d’une image avec en (a), l’échantillon déconnecté de la masse (25nm x 25nm) au-dessus du plot de liaisons pendantes en états vides (+2V) à gauche et pleins (-2V) à droite. L’imagerie est obtenue avec la deuxième pointe posée sur l’îlot de liaisons pendantes (pointe 4 -2V ; 100 pA approchée de 5 Å de la surface). La même zone a été balayée ici en (b) suivant les mêmes conditions mais avec l’échantillon connecté à la masse en face arrière.

Par la suite, nous avons reproduit les mesures 2 pointes de la même façon que précédemment : une pointe-esclave à la masse et une pointe-maître balayant en basculant l’échantillon à la masse (G) ou pas (S). On remarque que les états de surface, de la même façon que dans le cas de la surface de silicium hydrogéné précédente

apparaissent davantage par le fort contraste des rangées de dimères lorsque l'échantillon est déconnecté de la masse. À l'énergie correspondant à -2 eV, les états du bulk filtrent davantage les états liés aux atomes de surface, ceci explique le peu de contraste obtenu également sur le plot de liaisons pendantes lui-même et la forte variation de rugosité observée en Z (fort courant détecté sur les liaisons pendantes de Si(100)).

Dans le cas des états pleins et vides de la Figure 8.7, on remarque une forte rugosité en Z aux frontières de l'îlot. En états pleins, il s'agit d'une dépletion le long de la frontière correspondant aux halos associés aux dimères déjà observés pour les liaisons pendantes uniques. Cette accumulation est absente dans le cas d'un échantillon connecté à la masse. Ce phénomène pourrait être associé à un phénomène d'accumulation de porteurs en frontière lors du transport électronique de surface. Ce comportement est également observé sur la Figure 8.6 lorsque la même image est obtenue pour un échantillon (dé)connecté de la masse (S)G lors de l'acquisition de la même image.

8.3 Conclusions

Nous avons reproduit le même protocole de navigation à 2 pointes mis au point sur Au(111) de deux des pointes du 4-STM sur la surface de l'échantillon B, avec succès. Nous avons dès lors pu évaluer la distance minimale possible entre ces deux apex de pointes. Cette distance impliquant la construction d'un fil de taille conséquente (100 nm), nous avons choisi d'utiliser les plots de liaisons pendantes construits dans le chapitre précédent en vue de la connection d'un fil atomique, aux pointes STM servant d'électrodes de mesure de conductance de surface.

Nous avons mis à profit la présence de nos deux pointes pour effectuer alors une imagerie stable et obtenir des courbes de spectroscopies STS de surface pour ces plots de liaisons pendantes.

Dans cette première étude, nous pouvons conclure, par les courbes de conductances différentielles de surfaces acquises sur la surface passivée et sur ces plots de mesure, que la présence de ces derniers ne modifie pas la mesure du gap de surface. La prochaine étape reste à évaluer leur influence sur une mesure à deux pointes de la conductance d'un fil atomique.

Chapitre 9

Conclusion générale

Dans la perspective de la caractérisation des premiers circuits électroniques, qui seront bientôt construits atome par atome à la surface d'un semi-conducteur, nous avons mis en place, optimisé et utilisé un tout nouveau microscope, un microscope à effet tunnel à 4 pointes fonctionnant dans l'ultra-vide, à basse température et sur la même surface (le LT-UHV 4-STM).

Nous avons débuté ce travail par une discussion sur l'état de l'art des différentes surfaces à l'étude actuellement qui pourraient servir de surface support à la construction de circuits atomiques ou moléculaires. Nous avons montré qu'en l'état actuel des connaissances, et pour le moment à l'échelle du laboratoire, la surface Si(100) :H (2×1) offre le plus grand potentiel de technique de contact multi-accès. Certaines de ces techniques de contact permettent une précision atomique de la prise de contact sur une structure atomique de surface suffisamment manipulable à l'échelle atomique par STM pour la construction atome-par-atome de ces circuits en utilisant par exemple un LT-UHV 4-STM.

Avant d'utiliser la surface Si(100)H, nous avons mis au point et optimisé au laboratoire notre tout nouveau LT-UHV 4-STM en utilisant une surface métallique bien connue, la surface Au(111). Nous avons pu ainsi démontrer que chacun des petits STM indépendants de notre LT-UHV 4-STM permettait de retrouver les résultats expérimentaux des meilleurs LT-UHV-STM de par le monde. On retrouve la résolution atomique, la stabilité en z à mieux que à 0.005 nm, la prise de contact mécanique, électronique et chimique sur un atome, la manipulation d'atomes à l'unité et surtout la mesure à 2 pointes sur la même surface en mode " flottant " de la conductance de la surface.

Une fois notre LT-UHV 4-STM optimisé et maîtrisé, nous avons procédé à l'étude de la surface Si(100)H. Nous avons bénéficié de 2 types d'échantillons. Un premier type, dédié à une industrialisation future et produit par le CEA-LETI à Grenoble à partir de wafers 200 mm. Un second préparé in-situ directement dans l'enceinte du tout nouveau LT-UHV 4-STM de l'Université Jagiellonian, à Cracovie en Pologne,

instrument jumeau du nôtre. Nous avons réalisé la première partie de notre recherche en utilisant les échantillons du LETI. Cependant, leur instabilité mécanique chronique à très basse température, nous a donc amené, en fin de thèse, à travailler sur les échantillons Si(100)H produit *in situ* à Cracovie. Mis à part les très grandes terrasses exceptionnelles de qualité rencontrées sur les échantillons du LETI, leur structure atomique de surface et leurs défauts à l'échelle atomique sont identiques. Grande différence : les échantillons du LETI étaient intrinsèques et alors que ceux de Cracovie bien dopés. Le choix de la cible " intrinsèque ", en début de thèse, était voulu pour minimiser les courants de fuite en surface de l'échantillon.

Sur Si(100) :H et avec notre LT-UHV 4-STM, nous avons pu reproduire le mode de manipulation vertical d'atomes d'hydrogène à l'unité, que ce soit en mode très précis mais très lent atome par atome, en mode balayage, appelé encore mode de lithographie STM. Nous avons pu ainsi, et de manière très reproductible, construire des nano-plots de contact planaires constitués uniquement de liaisons pendantes d'atomes de silicium. Nous avons pu également construire atome par atome nos premiers petits fils atomiques d'un atome de large et de 15 nm de long.

Afin de préparer la prise de contact électronique sur un fil atomique de liaison pendante, nous avons choisi d'étudier expérimentalement, et avec une très grande précision, comment l'apex de la pointe d'un des STM de notre LT-UHV 4-STM s'approche au contact d'un seul atome d'hydrogène puis d'une seule liaison pendante. Nous avons alors montré qu'une fois passé l'approche en régime tunnel, on atteint une saturation très basse en intensité du courant pointe-atome-surface. La conductance au contact ne dépasse pas, par exemple, les $10^{-6}G_0$ sur un atome d'hydrogène, comme si la mono-couche SiH en surface du Si(100)H présentait une résistance électronique au contact de 4 à 5 ordres plus grand que prévu avec un modèle électronique simple. Nous avons attribué ce phénomène à la courbure des bandes de valence et de conduction du silicium supportant la surface Si(100) :H à l'approche de la pointe métallique du STM.

Pour éviter ce problème éventuel de courbure de bande qui va rendre le contact électronique fuyant, nous avons exploré la construction en série de nano-plots de liaisons pendantes séparés de 80 nm de distance sur la surface Si(100)H. Il s'agit ici d'éloigner le plus possible les pointes métalliques utilisées pour les contacts électroniques du fil atomique. Ceci nous a permis de réaliser en technologie planaire la première mesure de la conductance de la surface Si(100)H située entre deux de ces nano-plots de liaisons pendantes.

Dans le futur et d'un point de vue électronique, il faudra approfondir l'interprétation de cette très basse conductance de contact à l'approche de l'électrode de contact sur une liaison pendante. Plusieurs directions de recherche peuvent être ici

envisagées. D'abord, d'un point de vue théorique, la modélisation de cet effet de courbure de bande. Son approche très chimie quantique (type DFT), plus précise que la théorie ESQC, est ici nécessaire pour apprécier comment les effets électrostatiques parviennent à augmenter autant la résistance de contact à l'échelle atomique en comparaison avec, par exemple, des prises de contacts sur un atome ou une molécule stabilisée par une surface métallique. Cette modélisation pourrait alors mener à la définition de nouvelles surfaces supports dont la structure chimique de couches quelque part en dessous de la surface seraient optimisées pour faire écran à ces effets de courbure de bande. Ensuite, et d'un point de vue expérimental, il est envisageable de pratiquer les approches pointe -surface sur une liaison pendante avec un AFM non-contact muni d'une pointe métallique pour enregistrer en simultané l'augmentation de l'intensité du courant et les forces en présence à l'approche du contact électronique. Notre LT-UHV 4-STM a été câblé en prévision de ce genre de mesure. L'éloignement en surface des plots de contacts métalliques de la région de construction du fil atomique, en passant par l'intermédiaire de nano-plots de liaisons pendantes, comme nous avons commencé à l'explorer à la fin de cette thèse, est également une solution intéressante.

D'un point de vue plus applicatif, l'écriture atome par atome à la surface d'un semi-conducteur comme Si(100)H demeure encore une technologie très lente si l'on veut une précision parfaite du fil atomique, un savoir-faire avec ses petites recettes que l'on se passe de laboratoire en laboratoire. De plus, les pointes utilisées pour ce procédé de manipulation vertical sont encore trop instables. Il existe donc ici un vaste champ de recherches technologiques baptisées récemment « Atome Tech » ou APM aux Etats-Unis (pour Atom Precise Manufacturing) qu'il convient absolument d'explorer. Le premier pas dans cette direction réalisé par le CEA-LETI, en particulier pour cette thèse, doit absolument être poursuivi. Nous avons bénéficié au cours de cette thèse des premiers échantillons Si intrinsèques fabriqués pleine plaque 200 mm, en ambiance quasi industrielle, qui permettent de passer du wafer entier à la résolution atomique sur le LT-UHV 4-STM. Même si 60 % de ces puces de 1 cm de côté se sont révélées instables mécaniquement à très basse température, il s'agit ici d'un problème technologique qu'il conviendra de régler. Le pont est maintenant construit entre les processus de fabrication pleine plaque et la fabrication de circuits électroniques à échelle atomique. Automatiser l'écriture atomique sur le LT-UHV 4-STM rendra ce pont plus solide.

Chapitre 10

Annexes

10.1 Schéma d'approche de 2 pointes du 4-STM sur une surface

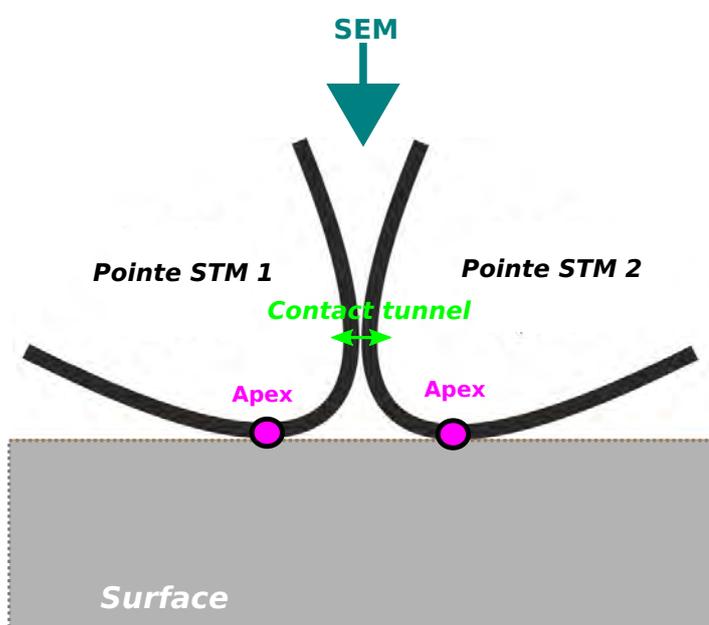


FIGURE 10.1 – Schéma des 2 pointes STM latéralement en contact tunnel l'une et l'autre, au-dessus de la surface d'étude. Le SEM ne permet pas la visualisation des apex des pointes. Lors de l'acquisition simultanée d'image STM avec chacune des pointes, on utilise cette technique par contact tunnel pour déterminer la position des apex des pointes.

10.2 Barrière tunnel métal/vide/métal

Lorsque deux métaux cristallins sont rapprochés, on doit définir un potentiel de contact Φ .

En effet, chaque métal possède son propre travail de sortie ϕ_A et ϕ_B . La différence d'énergie $\phi_A - \phi_B$ définit un potentiel de contact Φ entre les niveaux de Fermi respectifs et le niveau du vide.

On se place dans le cas où deux métaux sont en contact. Les électrons à la surface des deux métaux à la jonction s'écoulent pour établir un équilibre. Les deux niveaux de Fermi respectifs des métaux vont alors s'aligner : le potentiel des deux matériaux est différent. On définit le potentiel de contact comme étant l'énergie nécessaire à l'électron pour l'extraction du premier métal vers la surface du second métal, soit la différence des deux travaux de sortie des deux matériaux en contact $\Phi = \phi_A - \phi_B$.

Lorsque les deux métaux sont assez éloignés, donc séparés par du vide, on se trouve dans le régime de *flat band* : les niveaux du vide sont alignés. Si cette barrière à franchir par les électrons devient plus faible, les lois quantiques prédisent qu'il existe une probabilité non nulle pour que les électrons tunnelent d'un réservoir à l'autre. Cette interprétation vient du fait que l'électron est considéré tel qu'une fonction d'onde.

On calcule un coefficient de transmission $T(E)$ en fonction de l'énergie de l'électron à travers la barrière en énergie, en résolvant l'équation de Schrödinger [22]. Dans le cas d'une barrière tunnel rectangulaire centrée à l'origine, avec $V(z) = V_0$ pour $|z| < a/2$ et $V(z) = 0$ partout ailleurs (voir Figure). On obtient, lorsque l'électron circule à l'intérieur de la barrière¹ ($E < V_0$) :

$$T(E) \approx \frac{16E}{V_0} \exp(-2ka) \quad (10.1)$$

avec $k = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar}}$ et m la masse de l'électron libre. Pour extraire ce coefficient de transmission, on doit traduire ce dernier en quantité expérimentalement mesurable : un courant électronique et une tension de polarisation de jonction V .

À présent, on considère un système plus important, composé de deux électrodes (réservoirs) métalliques séparées par une barrière tunnel. On repère la répartition électronique par la position des niveaux de Fermi respectifs de chaque métal (schéma). À l'application d'une différence de potentiel V entre les électrodes, le potentiel relatif de chaque face métallique (μ_i) est modifié tel que $\mu_A - \mu_B = eV$. Le niveau de Fermi à l'équilibre reste, en revanche, identique. Le courant tunnel s'obtient en effectuant un bilan des transmissions électroniques entre les deux côtés.

L'expression de ce courant tunnel donne, dans le cas 1D, pour l'électrode A,

$$I_A = \frac{2e}{h} \int_{U_A}^{\infty} f(E, \mu_A) T(E) dE \quad (10.2)$$

1. On considère alors le cas où $ka > 1$.

où U_A et U_B sont l'énergie minimale de chaque bande pour les électrodes A et B. Inversement, pour l'électrode B d'après la convention du flux de courant choisie, on a :

$$I_B = -\frac{2e}{h} \int_{U_B}^{\infty} f(E, \mu_A) T(E) dE. \quad (10.3)$$

D'où le bilan du courant $I = I_A + I_B$:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{U_A}^{\infty} [f(E, \mu_A) - f(E, \mu_B)] T(E) dE. \quad (10.4)$$

On peut, par la suite, procéder à quelques approximations. À faible polarisation en tension, on peut approximer la fonction $f(E, \mu_i)$ de l'équation (10.4) par un développement limité² en E_F (niveau de Fermi à l'équilibre) ainsi,

$$I \approx \frac{2e^2 V}{h} \int_{U_A}^{\infty} \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) T(E) dE. \quad (10.5)$$

On voit apparaître la conductance $G = I/U$ nous permettant de remonter au coefficient $T(E)$ de la barrière tunnel. Si l'on approxime davantage pour les très faibles températures, la dérivée partielle $\frac{-\partial f}{\partial E} \sim \delta(E - E_F)$, soit,

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F). \quad (10.6)$$

L'expression de la conductance précédente devient uniquement dépendante du coefficient de transmission au niveau de Fermi, en suivant ces approximations. Or selon une expression de la transmission en (10.1), cette dernière dépend inversement exponentiellement de la distance entre les deux électrodes. Pour une transmission entre deux métaux, on obtient alors pour une barrière polarisée :

$$I_t(z) = I_0 e^{-2\sqrt{\frac{2m\bar{\Phi}}{\hbar}} z} \quad (10.7)$$

dans laquelle on retrouve la moyenne des travaux de sortie des deux matériaux constituant la jonction $\bar{\Phi}$, la masse de l'électron libre et \hbar la constante de Planck. I_0 est défini au "contact" entre la pointe et la surface, c'est-à-dire à la distance $z \rightarrow 0$ (G_c).

L'expression précédente, nous ramène à la formulation de la conductance en transmission électronique ballistique de Landauer-Büttiker, à une valeur $G_0 = \frac{1}{R_0} \simeq 12,91 k\Omega$ pour le contact atomique. Dans le cas de l'or monovalent [75], un seul canal

2. $f(E, \mu_A) - f(E, \mu_B) \approx -eV \frac{\partial f(E, E_F)}{\partial E}$

de conduction est ouvert, soit $T(E) = 1$ (cf. équation (10.6)).

10.3 Spectroscopie STS en fonction de la hauteur - partie mesure à 2 pointes sur Si(100) :H-(2×1)

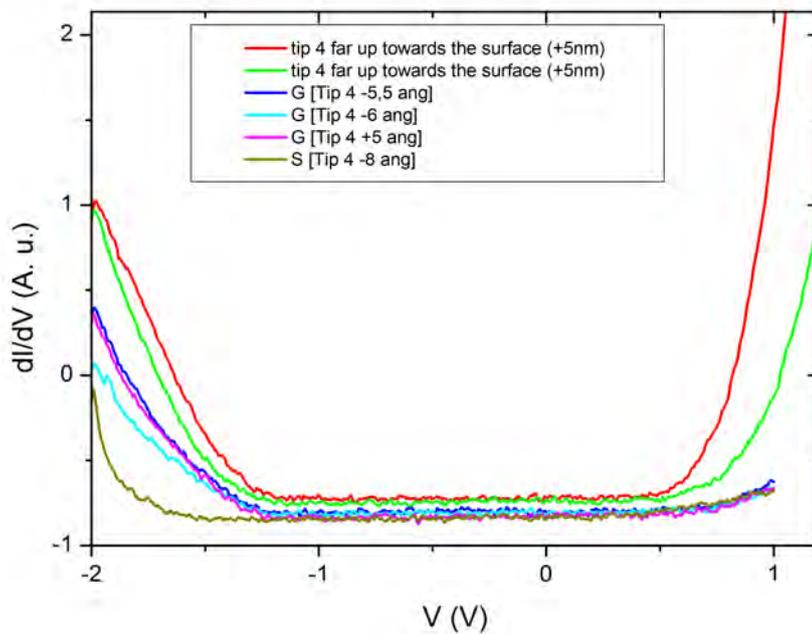


FIGURE 10.2 – Superposition des courbes de spectroscopie STS sur la surface de Si(100) :H-(2×1) réalisées avec l'échantillon B connecté (G) ou pas (S) à la masse. Ces courbes ont été obtenues pour différentes hauteurs de pointes de façon à vérifier les possibles effets électrostatiques de la pointe sur la surface. Suivant la hauteur de la pointe, il n'y a pas de changement notable. Les effets électrostatiques ne semblent pas influencer sur l'acquisition des courbes STS.

10.4 Courbes I-V sur les plots de liaisons pendantes

Il nous est, ici, impossible de déterminer avec précision les courants de fuites liés à la présence des plots, par les mesures 2 pointes de surface, de par l'incertitude de la position énergétique du niveau de Fermi, dans la mesure deux pointes de surface. Le contact avec la surface de la deuxième pointe n'est effectivement pas clair (voir chapitre 7).

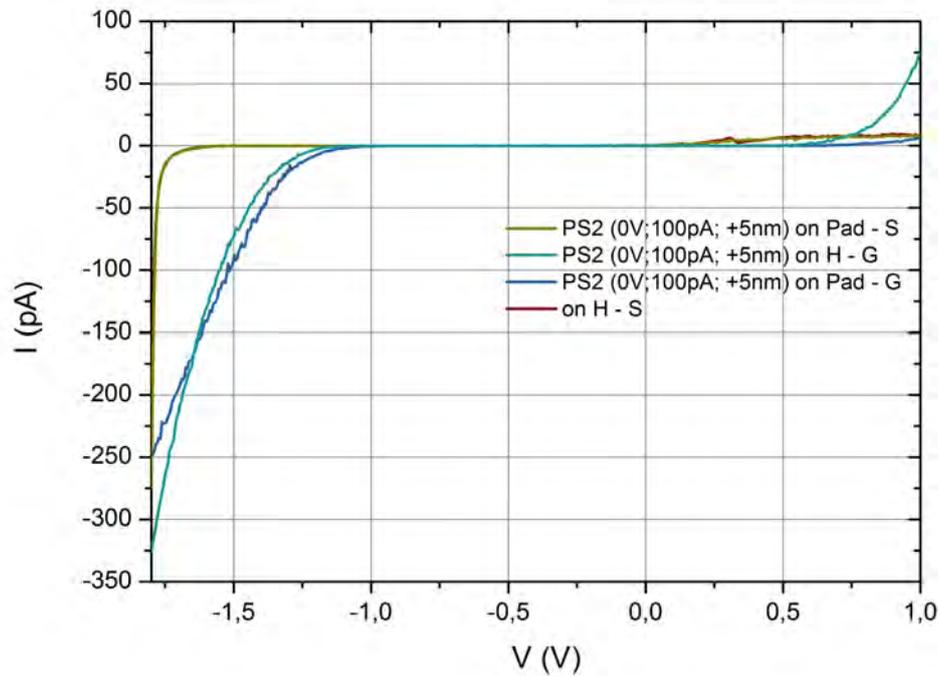


FIGURE 10.3 – Courbes I-V correspondantes aux courbes STS (Fig. 8.5) du chapitre 8 sur le Si(100) :H-(2×1) ("on H") et sur le plot de liaisons pendantes ("on Pad"). L'échantillon est mis à la masse (G) ou non (S) comme à la section précédente. Les détails des enregistrements sont expliqués en section 8.2.

10.5 Courbes I-Z sur H et DB sur l'échantillon B

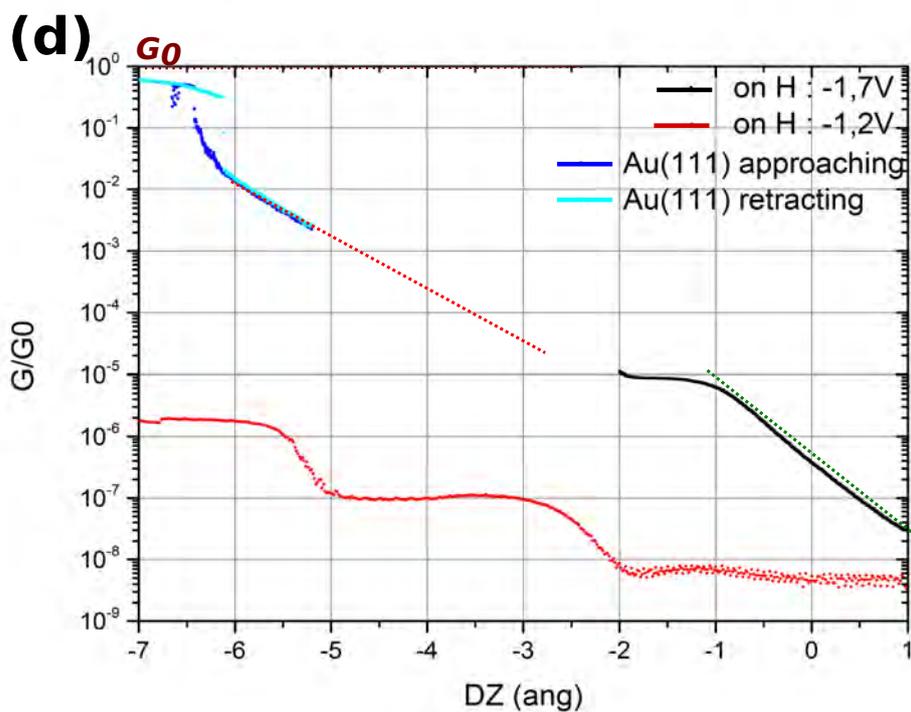


FIGURE 10.4 – Courbes I-Z enregistrées sur l'échantillon B sur un dimère hydrogéné, depuis la hauteur initiale correspondante aux valeurs tunnel de (-1,7V ; 40pA). Les courbes d'approche-retrait effectuées sur l'Au(111) ont également été superposées. Les lignes en pointillés indiquent la zone de régime tunnel lors de l'approche de la pointe du dimère d'hydrogène.

Bibliographie

- [1] ALTIBELLI, A., JOACHIM, C., AND SAUTET, P. Interpretation of STM images : the MoS₂ surface. *Surface Science* 367, 2 (Nov. 1996), 209–220.
- [2] ANDERS, L. W., HANSEN, R. S., AND BARTELL, L. S. Molecular orbital investigation of chemisorption. I. Hydrogen on tungsten (100) surface. *The Journal of Chemical Physics* 59, 10 (Nov. 1973), 5277–5287.
- [3] ASHCROFT, N. W., AND MERMIN, N. D. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002. Google-Books-ID : 6qo8e9DeC24C.
- [4] AVIRAM, A., JOACHIM, C., AND POMERANTZ, M. Evidence of switching and rectification by a single molecule effected with a scanning tunneling microscope. *Chemical Physics Letters* 146, 6 (1988), 490–495.
- [5] AVIRAM, A., AND RATNER, M. A. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters* 29, 2 (Nov. 1974), 277–283.
- [6] AVOURIS, P., AND LYO, I. W. Probing the chemistry and manipulating surfaces at the atomic scale with the STM. *Applied Surface Science* 60 (Jan. 1992), 426–436.
- [7] AVOURIS, P., LYO, I.-W., AND HASEGAWA, Y. Scanning tunneling microscope tip–sample interactions : Atomic modification of Si and nanometer Si Schottky diodes. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 11, 4 (July 1993), 1725–1732.
- [8] AVOURIS, P., LYO, I.-W., WALKUP, R. E., AND HASEGAWA, Y. Real space imaging of electron scattering phenomena at metal surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 12, 3 (May 1994), 1447–1455.
- [9] BAILLIN, X., JOACHIM, C., AND POUPON, G. *Nanopackaging : From Nanomaterials to the Atomic Scale : Proceedings of the 1st International Workshop on Nanopackaging, Grenoble 27-28 June 2013*. Springer, Aug. 2015.
- [10] BARTH, J. V., BRUNE, H., ERTL, G., AND BEHM, R. J. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface : Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Phys. Rev. B* 42, 15 (Nov. 1990), 9307–9318.
- [11] BECKER, R. S., GOLOVCHENKO, J. A., AND SWARTZENTRUBER, B. S. Atomic-scale surface modifications using a tunnelling microscope. *Nature* 325, 6103 (Jan. 1987), 419–421.

- [12] BECKER, R. S., HIGASHI, G. S., CHABAL, Y. J., AND BECKER, A. J. Atomic-scale conversion of clean Si(111) :H-1\ifmmode\times\else\texttimes\fi{}1 to Si(111)-2\ifmmode\times\else\texttimes\fi{}1 by electron-stimulated desorption. *Phys. Rev. Lett.* 65, 15 (Oct. 1990), 1917–1920.
- [13] BELLEC, A., RIEDEL, D., DUJARDIN, G., BOUDRIOUA, O., CHAPUT, L., STAUFER, L., AND SONNET, P. Electronic properties of the n -doped hydrogenated silicon (100) surface and dehydrogenated structures at 5 K. *Phys. Rev. B* 80, 24 (2009), 245434.
- [14] BELLEC, A., RIEDEL, D., DUJARDIN, G., ROMPOTIS, N., AND KANTOROVICH, L. N. Dihydride dimer structures on the Si(100) :H surface studied by low-temperature scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* 78, 16 (Oct. 2008), 165302.
- [15] BINNIG, G. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters* 40, 2 (1982), 178.
- [16] BOLAND, J. J. Scanning tunnelling microscopy of the interaction of hydrogen with silicon surfaces. *Advances in Physics* 42, 2 (1993), 129–171.
- [17] BÜRGI, L., BRUNE, H., AND KERN, K. Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* 89, 17 (Oct. 2002), 176801.
- [18] BUEHLER, E. J., AND BOLAND, J. J. Identification and characterization of a novel silicon hydride species on the Si(100) surface. *Surface Science* 425, 1 (1999), L363–L368.
- [19] CACCIOLATI, O., JOACHIM, C., MARTINEZ, J. P., AND CARCENAC, F. Fabrication of n -electrodes nanojunctions for monomolecular electronic interconnects. *Int. J. Nanosci.* 03, 03 (June 2004), 233–245.
- [20] CARTER, F. L. The molecular device computer : Point of departure for large scale cellular automata. *Physica D : Nonlinear Phenomena* 10, 1–2 (Jan. 1984), 175–194.
- [21] CREUTZ, C., AND TAUBE, H. Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 14 (1969), 3988–3989.
- [22] DAVIS, L. C., EVERSON, M. P., JAKLEVIC, R. C., AND SHEN, W. Theory of the local density of surface states on a metal : Comparison with scanning tunneling spectroscopy of a Au(111) surface. *Phys. Rev. B* 43, 5 (1991), 3821–3830.
- [23] DE SARKAR, A., AMPLE, F., AND JOACHIM, C. The electronic transparency of a single CO molecule at contact. *Chemical Physics Letters* 484, 4–6 (Jan. 2010), 237–241.

- [24] DENG, J., TROADEC, C., HUI, H. K., AND JOACHIM, C. Direct transfer of gold nanoislands from a MoS₂ stamp to a Si-H surface. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 28, 3 (2010), 484–489.
- [25] DENG, J., TROADEC, C., AND JOACHIM, C. Transferring metallic nano-island on hydrogen passivated silicon surface for nano-electronics. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* 6 (Nov. 2009), 012033.
- [26] DUJARDIN, G., ROSE, F., TRIBOLLET, J., AND MAYNE, A. J. Inelastic transport of tunnel and field-emitted electrons through a single atom. *Phys. Rev. B* 63, 8 (2001), 081305.
- [27] EIGLER, D. M., LUTZ, C. P., AND RUDGE, W. E. An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *Nature* 352, 6336 (1991), 600–603.
- [28] EIGLER, D. M., AND SCHWEIZER, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature* 344, 6266 (1990), 524–526.
- [29] FUHRER, A., FÜCHSLE, M., REUSCH, T. C. G., WEBER, B., AND SIMMONS, M. Y. Atomic-Scale, All Epitaxial In-Plane Gated Donor Quantum Dot in Silicon. *Nano Lett.* 9, 2 (2009), 707–710.
- [30] GIMZEWSKI, J. K., AND MÖLLER, R. Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy. *Physical Review B* 36, 2 (1987), 1284.
- [31] GIMZEWSKI, J. K., MÖLLER, R., POHL, D. W., AND SCHLITTLER, R. R. Transition from tunneling to point contact investigated by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Surface Science* 189–190 (Oct. 1987), 15–23.
- [32] GOMER, R. Possible mechanisms of atom transfer in scanning tunneling microscopy. *IBM Journal of Research and Development* 30, 4 (July 1986), 428–430.
- [33] HALLAM, T., BUTCHER, M. J., GOH, K. E. J., RUESS, F. J., AND SIMMONS, M. Y. Use of a scanning electron microscope to pattern large areas of a hydrogen resist for electrical contacts. *Journal of Applied Physics* 102, 3 (Aug. 2007), 034308.
- [34] HASEGAWA, Y., AND AVOURIS, P. Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the STM. *Science* 258, 5089 (Dec. 1992), 1763–1765.
- [35] HATZAKIS, M. PMMA copolymers as high sensitivity electron resists. *Journal of Vacuum Science Technology* 16 (Nov. 1979), 1984.
- [36] HLA, S.-W., BRAUN, K.-F., AND RIEDER, K.-H. Single-atom manipulation mechanisms during a quantum corral construction. *Phys. Rev. B* 67, 20 (2003), 201402.

- [37] HOSOKI, S., HOSAKA, S., AND HASEGAWA, T. Surface modification of MoS₂ using an STM. *Applied Surface Science* 60 (Jan. 1992), 643–647.
- [38] JASCHINSKY, P., WENSORRA, J., LEPSA, M. I., MYSLIVEČEK, J., AND VOIGTLÄNDER, B. Nanoscale charge transport measurements using a double-tip scanning tunneling microscope. *Journal of Applied Physics* 104 (Nov. 2008), 094307–094307.
- [39] JOACHIM, C., GIMZEWSKI, J. K., SCHLITTLER, R. R., AND CHAVY, C. Electronic Transparency of a Single C_{60} Molecule. *Phys. Rev. Lett.* 74, 11 (Mar. 1995), 2102–2105.
- [40] KAWAI, H., NEUCHEVA, O., YAP, T. L., JOACHIM, C., AND SAEYS, M. Electronic characterization of a single dangling bond on n- and p-type Si(001)-(2 × 1) :H. *Surface Science* 645 (Mar. 2016), 88–92.
- [41] KAWAI, H., YEO, Y. K., SAEYS, M., AND JOACHIM, C. Conductance decay of a surface hydrogen tunneling junction fabricated along a Si(001)-(2×1)-H atomic wire. *Physical Review B* 81, 19 (May 2010).
- [42] KITTELMANN, M., RAHE, P., AND KÜHNLE, A. Molecular self-assembly on an insulating surface : interplay between substrate templating and intermolecular interactions. *J. Phys. : Condens. Matter* 24, 35 (2012), 354007.
- [43] KOBAYASHI, A., GREY, F., WILLIAMS, R. S., AND AONO, M. Formation of Nanometer-Scale Grooves in Silicon with a Scanning Tunneling Microscope. *Science* 259, 5102 (Mar. 1993), 1724–1726.
- [44] KOLMER, M., GODLEWSKI, S., KAWAI, H., SUCH, B., KROK, F., SAEYS, M., JOACHIM, C., AND SZYMOSKI, M. Electronic properties of STM-constructed dangling-bond dimer lines on a Ge(001)-(2 × 1) :H surface. *Phys. Rev. B* 86, 12 (Sept. 2012), 125307.
- [45] KOLMER, M., GODLEWSKI, S., ZUZAK, R., WOJTASZEK, M., RAUER, C., THUAIRE, A., HARTMANN, J.-M., MORICEAU, H., JOACHIM, C., AND SZYMOSKI, M. Atomic scale fabrication of dangling bond structures on hydrogen passivated Si(0 0 1) wafers processed and nanopackaged in a clean room environment. *Applied Surface Science* 288 (Jan. 2014), 83–89.
- [46] KOLMER, M., AND JOACHIM, C., Eds. *On-Surface Atomic Wires and Logic Gates : Updated in 2016 Proceedings of the International Workshop on Atomic Wires, Krakow, September 2014*, 1st ed. 2017 edition ed. Springer, Mar. 2017.
- [47] KOLMER, M., ZUZAK, R., DRIDI, G., GODLEWSKI, S., JOACHIM, C., AND SZYMOSKI, M. Realization of a quantum Hamiltonian Boolean logic gate on the Si(001) :H surface. *Nanoscale* 7, 29 (July 2015), 12325–12330.

- [48] KRÖGER, J., JENSEN, H., AND BERNDT, R. Conductance of tip–surface and tip–atom junctions on Au(111) explored by a scanning tunnelling microscope. *New J. Phys.* 9, 5 (2007), 153.
- [49] LABIDI, H., KANTOROVICH, L., AND RIEDEL, D. Atomic-scale control of hydrogen bonding on a bare Si(100)-2 \times 1 surface. *Phys. Rev. B* 86, 16 (Oct. 2012), 165441.
- [50] LABIDI, H., TAUCER, M., RASHIDI, M., KOLEINI, M., LIVADARU, L., PITTERS, J., CLOUTIER, M., SALOMONS, M., AND WOLKOW, R. A. Scanning tunneling spectroscopy reveals a silicon dangling bond charge state transition. *New Journal of Physics* 17, 7 (July 2015), 073023. arXiv : 1503.00646.
- [51] LI, Z., CHEN, H.-Y. T., SCHOUTEDEN, K., LAUWAET, K., JANSSENS, E., VAN HAESSENDONCK, C., PACCHIONI, G., AND LIEVENS, P. Lateral Manipulation of Atomic Vacancies in Ultrathin Insulating Films. *ACS Nano* 9, 5 (May 2015), 5318–5325.
- [52] LIMOT, L., KRÖGER, J., BERNDT, R., GARCIA-LEKUE, A., AND HOFER, W. A. Atom Transfer and Single-Atom Contacts. *Phys. Rev. Lett.* 94, 12 (Apr. 2005), 126102.
- [53] LIVADARU, L., PITTERS, J., TAUCER, M., AND WOLKOW, R. A. Theory of nonequilibrium single-electron dynamics in STM imaging of dangling bonds on a hydrogenated silicon surface. *Phys. Rev. B* 84, 20 (Nov. 2011), 205416.
- [54] LWIN, M. H. T., TUN, T. N., KIM, H. H., KAJEN, R. S., CHANDRASEKHAR, N., AND JOACHIM, C. Silicon on insulator nanoscale backside interconnects for atomic and molecular scale circuits. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 28, 5 (Sept. 2010), 978–984.
- [55] MAKAROVA, M. V., OKAWA, Y., VERVENIOTIS, E., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., CHRISTIAN JOACHIM, AND AONO, M. Self-assembled diacetylene molecular wire polymerization on an insulating hexagonal boron nitride (0001) surface. *Nanotechnology* 27, 39 (2016), 395303.
- [56] MARTINS, B. V. C., SMEU, M., LIVADARU, L., GUO, H., AND WOLKOW, R. A. Conductivity of Si(111)-(7 \times 7) : the role of a single atomic step. *Phys. Rev. Lett.* 112, 24 (June 2014), 246802.
- [57] MÜLLER, E. W., AND TSONG, T. T. Field ion microscopy, field ionization and field evaporation. *Progress in Surface Science* 4 (Jan. 1974), 1–139.
- [58] MORELAND, J., AND EKIN, J. W. Electron Tunneling Experiments Using Nb-Sn “Break” Junctions. *J. Appl. Phys. ; (United States)* 58 :10 (Nov. 1985).

- [59] NAKAHARAI, S., IIJIMA, T., OGAWA, S., SUZUKI, S., LI, S.-L., TSUKAGOSHI, K., SATO, S., AND YOKOYAMA, N. Conduction Tuning of Graphene Based on Defect-Induced Localization. *ACS Nano* 7, 7 (2013), 5694–5700.
- [60] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., AND FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 5696 (Oct. 2004), 666–669.
- [61] OHNISHI, H., KONDO, Y., AND TAKAYANAGI, K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature* 395, 6704 (Oct. 1998), 780–783.
- [62] OHUCHI, F. S. Cu-AIN INTERFACE : ELECTRONIC STRUCTURE AND ADHESION. *J. Phys. Colloques* 49, C5 (Oct. 1988), C5–783–C5–789.
- [63] OLESEN, L., BRANDBYGE, M., SØRENSEN, M. R., JACOBSEN, K. W., LÆGSGAARD, E., STENSGAARD, I., AND BESENBACHER, F. Apparent Barrier Height in Scanning Tunneling Microscopy Revisited. *Phys. Rev. Lett.* 76, 9 (1996), 1485–1488.
- [64] PASCHER, N., HENNEL, S., MUELLER, S., AND FUHRER, A. Tunnel barrier design in donor nanostructures defined by hydrogen-resist lithography. *New J. Phys.* 18, 8 (2016), 083001.
- [65] PITTERS, J. L., PIVA, P. G., AND WOLKOW, R. A. Dopant depletion in the near surface region of thermally prepared silicon (100) in UHV. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 30, 2 (Mar. 2012), 021806.
- [66] PIVA, P. G., DILABIO, G. A., LIVADARU, L., AND WOLKOW, R. A. Atom-scale surface reactivity mediated by long-ranged equilibrium charge transfer. *Phys. Rev. B* 90, 15 (Oct. 2014), 155422.
- [67] POMERANTZ, M., AVIRAM, A., MCCORKLE, R. A., LI, L., AND SCHROTT, A. G. Rectification of STM Current to Graphite Covered with Phthalocyanine Molecules. *Science* 255, 5048 (Feb. 1992), 1115–1118.
- [68] RANDALL, J. N., LYDING, J. W., SCHMUCKER, S., EHR, J. R. V., BALLARD, J., SAINI, R., XU, H., AND DING, Y. Atomic precision lithography on Si. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* (Dec. 2009).
- [69] RANDALL, J. N., VON EHR, J. R., BALLARD, J. B., OWEN, J. H. G., AND FUCHS, E. Automated Scanning Tunneling Microscope image analysis of Si (100) :H 2 × 1 surfaces. *Microelectronic Engineering* 98 (Oct. 2012), 214–217.
- [70] RAUER, C., MORICEAU, H., RIEUTORD, F., HARTMANN, J. M., FOURNEL, F., CHARVET, A. M., BERNIER, N., ROCHAT, N., DANSAS, H., MARIOLLE, D.,

- AND MORALES, C. Mechanism involved in direct hydrophobic Si(100)-2×1 :H bonding. *Microsyst Technol* 21, 5 (Feb. 2015), 961–968.
- [71] REZEQ, M., PITTERS, J., AND WOLKOW, R. Tungsten nanotip fabrication by spatially controlled field-assisted reaction with nitrogen. *The Journal of Chemical Physics* 124, 20 (May 2006), 204716.
- [72] ROUSSET, V., JOACHIM, C., ONDARÇUHU, T., AND ROUSSET, B. IV characteristics of coplanar metal semi conductormetal nanojunctions. *Eur. Phys. J. AP* 3, 1 (July 1998), 21–28.
- [73] RUESS, F. J., GOH, K. E. J., BUTCHER, M. J., REUSCH, T. C. G., OBERBECK, L., WEBER, B., HAMILTON, A. R., AND SIMMONS, M. Y. Narrow, highly P-doped, planar wires in silicon created by scanning probe microscopy. *Nanotechnology* 18, 4 (2007), 044023.
- [74] SAKURAI, M., THIRSTRUP, C., AND AONO, M. Nanoscale growth of silver on prepatterned hydrogen-terminated Si(001) surfaces. *Phys. Rev. B* 62, 23 (2000), 16167–16174.
- [75] SCHEER, E., JOYEZ, P., ESTEVE, D., URBINA, C., AND DEVORET, M. H. Conduction Channel Transmissions of Atomic-Size Aluminum Contacts. *Phys. Rev. Lett.* 78, 18 (1997), 3535–3538.
- [76] SCHMUCKER, S. W., KUMAR, N., ABELSON, J. R., DALY, S. R., GIROLAMI, G. S., BISCHOF, M. R., JAEGER, D. L., REIDY, R. F., GORMAN, B. P., ALEXANDER, J., BALLARD, J. B., RANDALL, J. N., AND LYDING, J. W. Field-directed sputter sharpening for tailored probe materials and atomic-scale lithography. *Nat Commun* 3 (2012), 935.
- [77] SCHOFIELD, S. R., STUDER, P., HIRJIBEHEDIN, C. F., CURSON, N. J., AEPPLI, G., AND BOWLER, D. R. Quantum engineering at the silicon surface using dangling bonds. *Nat Commun* 4 (2013), 1649.
- [78] SCHOUTEDEN, K., LIEVENS, P., AND HAESENDONCK, C. V. Low-temperature STM/STS investigation of nanostructures created by an STM tip on Au(111) surfaces. *Appl. Phys. A* 96, 2 (May 2009), 409–413.
- [79] SCHULER, B., PERSSON, M., PAAVILAINEN, S., PAVLIČEK, N., GROSS, L., MEYER, G., AND REPP, J. Effect of electron-phonon interaction on the formation of one-dimensional electronic states in coupled Cl vacancies. *Phys. Rev. B* 91, 23 (June 2015), 235443.
- [80] SHEN, T.-C., WANG, C., ABELN, G. C., TUCKER, J. R., LYDING, J. W., AVOURIS, P., AND WALKUP, R. E. Atomic-Scale Desorption Through Electronic and Vibrational Excitation Mechanisms. *Science* 268, 5217 (1995), 1590–1592.

- [81] SOUKIASSIAN, L., MAYNE, A. J., CARBONE, M., AND DUJARDIN, G. Atomic wire fabrication by STM induced hydrogen desorption. *Surface Science* 528, 1–3 (Mar. 2003), 121–126.
- [82] SRIVASTAVA, S., KINO, H., NAKAHARAI, S., VERVENIOTIS, E., OKAWA, Y., OGAWA, S., CHRISTIAN JOACHIM, AND AONO, M. Quantum transport localization through graphene. *Nanotechnology* 28, 3 (2017), 035703.
- [83] STEURER, W., GROSS, L., AND MEYER, G. Local thickness determination of thin insulator films via localized states. *Applied Physics Letters* 104, 23 (June 2014), 231606.
- [84] THAMANKAR, R., YAP, T. L., GOH, K. E. J., TROADEC, C., AND JOACHIM, C. Low temperature nanoscale electronic transport on the MoS₂ surface. *Applied Physics Letters* 103, 8 (2013), 083106.
- [85] VERVENIOTIS, E., OKAWA, Y., V. MAKAROVA, M., KOIDE, Y., LIU, J., ŠMÍD, B., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., KOMATSU, K., MINARI, T., LIU, X., JOACHIM, C., AND AONO, M. Self-assembling diacetylene molecules on atomically flat insulators. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 46 (2016), 31600–31605.
- [86] WADA, Y., KONDO, S., UDA, T., IGARASHI, M., KAJIYAMA, H., NAGANO, H., SAKURAI, A., ICHIGUCHI, T., AND HITACHI, L. *Atomic switching devices and logical circuits*. Dec. 1992.
- [87] WEBER, B., MAHAPATRA, S., RYU, H., LEE, S., FUHRER, A., REUSCH, T. C. G., THOMPSON, D. L., LEE, W. C. T., KLIMECK, G., HOLLENBERG, L. C. L., AND SIMMONS, M. Y. Ohm's Law Survives to the Atomic Scale. *Science* 335, 6064 (Jan. 2012), 64–67.
- [88] WOJTASZEK, M., ZUZAK, R., GODLEWSKI, S., KOLMER, M., LIS, J., SUCH, B., AND SZYMONSKI, M. Fermi level pinning at the Ge(001) surface—A case for non-standard explanation. *Journal of Applied Physics* 118, 18 (Nov. 2015), 185703.
- [89] YANG, J., JIE, D., CHANDRASEKHAR, N., AND JOACHIM, C. UHV-STM manipulation of single flat gold nano-islands for constructing interconnection nanopads on MoS₂. *J. Phys. : Conf. Ser.* 61, 1 (2007), 1288.
- [90] YANG, J., SORDES, D., KOLMER, M., MARTROU, D., AND JOACHIM, C. Imaging, single atom contact and single atom manipulations at low temperature using the new ScientaOmicron LT-UHV-4 STM. *The European Physical Journal Applied Physics* 73, 1 (Jan. 2016), 10702.
- [91] YAP, T. L., KAWAI, H., NEUCHEVA, O. A., WEE, A. T. S., TROADEC, C., SAEYS, M., AND JOACHIM, C. Si(100)-2 × 1-H dimer rows contrast inversion in low-temperature scanning tunneling microscope images. *Surface Science* 632 (2015), L13–L17.

- [92] YAZDANI, N., EIGLER, N., AND LANG, N. Off-Resonance Conduction Through Atomic Wires. *Science* 272, 5270 (June 1996), 1921–1924.
- [93] YENGUI, M., PINTO, H. P., LESZCZYNSKI, J., AND RIEDEL, D. Atomic scale study of corrugating and anticorrugating states on the bare Si(1 0 0) surface. *J. Phys. : Condens. Matter* 27, 4 (2015), 045001.
- [94] YONG, K. S., OTALVARO, D. M., DUCHEMIN, I., SAEYS, M., AND JOACHIM, C. Calculation of the conductance of a finite atomic line of sulfur vacancies created on a molybdenum disulfide surface. *Phys. Rev. B* 77, 20 (May 2008), 205429.
- [95] YU, S.-Y., KIM, H., AND KOO, J.-Y. Extrinsic Nature of Point Defects on the Si(001) Surface : Dissociated Water Molecules. *Phys. Rev. Lett.* 100, 3 (Jan. 2008), 036107.

Imagerie, manipulation et contact électronique atome par atome sur la surface Si(100):H avec le microscope à effet tunnel basse température à 4 pointes.

La construction de circuits électroniques de section atomique est l'un des grands défis de la nanoélectronique ultime. Pour construire un circuit électronique atomique, il faut d'abord mettre au point l'instrument de construction puis choisir la surface-support stabilisant ce circuit.

Sur la surface d'Au(111) préparée en ultra vide, nous avons mis en œuvre et stabilisé le tout premier LT-UHV-4 STM. Ce microscope à 4 pointes STM balayant en même temps et indépendamment une même surface a été construit pour le CEMES par la société ScientaOmicron. Sur l'Au(111), nous avons reproduit tous les résultats expérimentaux obtenus sur les meilleurs LT-UHV-STM à une pointe comme la précision en rugosité de 2 pm, les caractéristiques I-V sans moyenne sur un seul atome pendant plusieurs dizaines de minutes et la manipulation atomique suivant les modes de tiré, glissé et poussé d'un seul atome d'or sur la surface.

Une fois cette optimisation réalisée, nous avons appliqué notre LT-UHV-4 STM à la surface de Si(100):H, support probable des futurs circuits atomiques électroniques. Le choix de ce support est discuté en détail avant l'enregistrement et l'analyse des images STM. Les échantillons utilisés proviennent, soit du procédé semi-industriel pleine-plaque de silicium mis au point au CEA-LETI, soit de leur préparation *in situ* se déroulant directement dans la chambre de préparation du LT-UHV-4 STM. Nous avons pris soin de bien interpréter les images STM de la surface Si(100):H afin par exemple de déterminer la position de chaque atome d'hydrogène.

La lithographie atomique par STM a été exploitée, par pointe, sur le LT-UHV-4 STM, en mode manipulation verticale atome-par-atome et mode balayage plus rapide mais rendant l'écriture atomique moins précise. Nous avons construit nos propres fils atomiques puis des plots de contact atomiques, petits carrés de Si(100)H dépassés de quelques nm de côté. Les courants de fuite à 2 pointes et à l'échelle atomique ont ainsi pu être mesurés sur la surface de Si(100):H entre deux de ces plots.

Pour préparer les contacts atomiques à au moins 2 pointes sur un fil atomique ou sur des plots de contact nanométrique, nous avons étudié en détail les différents types de contact pointe STM-liaison pendante unique montrant la difficulté d'atteindre un quantum de conductance au contact, de par un effet de courbure de bandes. Il est donc difficile sans une mesure de force complémentaire de déterminer en partant du contact tunnel les différentes étapes du contact mécanique, électronique au contact chimique.

Nos résultats ouvrent la voie à la caractérisation des circuits électroniques construits atome par atome et à l'échelle atomique à la surface d'un semi-conducteur.

MOTS-CLE : Microscope à Effet Tunnel, Ultra Vide, Basse Température, Semi-conducteur, contact atomique, Fil atomique, Electronique atomique

Imaging, manipulation and electronic contact atome per atome on the Si(100):H surface with the low-temperature 4 probes scanning tunneling microscope.

The construction of electronic circuits of atomic section is one of the great challenges of the ultimate nanoelectronics. To build an atomic electronic circuit, it is necessary first to develop the dedicated instrument to build up and then to choose the support surface stabilizing this circuit.

On the Au(111) surface prepared in ultra-vacuum, we implemented and stabilized the very first LT-UHV-4 STM. This STM 4-probes microscopes scanning at the same time and independently the same surface was built for the CEMES by the ScientaOmicron company. On Au(111), we reproduced all the experimental results obtained on the best LT-UHV-STM with one probe such as the precision in roughness of 2 pm, the IV characteristics recording without any average on a single atom for several tens of minutes and the atomic manipulation following the pulling, sliding and pushing modes of a single gold atom on the surface.

Once this optimization was carried out, we applied our LT-UHV-4 STM to the surface of Si(100):H, probable support of the future electronic atomic circuits. The choice of this medium is discussed in detail before recording and analysis of the STM images. The samples used come either from the semi-industrial full-wafer silicon process developed at CEA-LETI or from their in-situ preparation, which takes place directly in the preparation chamber of the LT-UHV-4 STM. We have taken care to interpret the STM images of the surface Si(100):H in order to locate the position of each hydrogen atom.

The atomic lithography by STM has been exploited, by using one tip from our LT-UHV-4 STM, by atom-per-atom vertical mode and faster scanning mode. The last makes atomic writing less accurate. We have constructed our own atomic wires and then atomic contact pads, small squares of Si(100)H defeated by a few nm sides. The leakage currents with 2 probes at the atomic scale have thus been able to be measured on the surface of Si(100):H between two of these pads.

To prepare the atomic contacts at least 2 probes on an atomic wire or on nanometric contact pads, we studied in detail the different types of contact points STM-single dangling bond showing the difficulty of reaching a quantum of conductance at contact, due to a possible bands bending. It is therefore difficult without a complementary force measurement to determine, starting from the tunnel contact, the different steps of the mechanical, electronic contact at the chemical contact.

Our results open the way to the characterization of electronic circuits constructed atom-by-atom and at atomic scale on the surface of a semiconductor.

KEYWORDS : Scanning tunneling microscope, Ultra High Vacuum, Low temperature, Semiconductors, atomic contact, atomic wire, atomic electronics