



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
École doctorale Énergie Mécanique MATériaux
Groupe de Formation Doctorale Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Physique

par **Clément DIDIOT**

**Etude des propriétés électroniques des états de
Shockley dans les surfaces nanostructurées
auto-organisées.**

Soutenance publique prévue le 29 octobre 2007

Membres du jury :

| | | |
|---------------|----------------------|----------------------------------------------------|
| Rapporteurs : | M. Philipp AEBI | |
| | M. Sébastien GAUTIER | Professeur, Université de Neuchatel, Suisse |
| Examineurs : | M. Bruno GRANDIDIER | Directeur de Recherche, Toulouse |
| | M. Bertrand KIERREN | Directeur de Recherche, Lille |
| | M. Daniel MALTERRE | Professeur, U.H.P., Nancy I (Codirecteur de thèse) |
| | M. Williams SACHS | Professeur, U.H.P., Nancy I (Codirecteur de thèse) |
| | | Professeur, Université de Paris, |

Table des matières

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 États de surface et spectroscopies associées | 3 |
| 1.1 Notion d'états de surface | 3 |
| 1.1.1 Origine des états de surface | 3 |
| 1.1.2 Etats de Shockley | 5 |
| 1.1.3 Temps de vie des états de Shockley | 7 |
| 1.1.4 Interaction des états de Shockley avec les défauts | 8 |
| 1.1.5 Etats de Tamm | 10 |
| 1.2 Principe physique de la spectroscopie de photoélectrons | 11 |
| 1.2.1 Introduction | 11 |
| 1.2.2 Principe de base | 11 |
| 1.2.3 Approche élémentaire | 13 |
| 1.3 Application de la photoémission aux états de Shockley | 16 |
| 1.4 Principe physique de la microscopie et spectroscopie à effet tunnel | 17 |
| 1.4.1 Rappels sur l'effet tunnel | 18 |
| 1.4.2 Modèle de Tersoff Hamman | 19 |
| 1.4.3 Expression générale et dépendance en tension du courant tunnel | 20 |
| 1.4.4 Application à la microscopie tunnel | 22 |
| 1.4.5 Application à la spectroscopie tunnel | 24 |
| 1.5 STS appliquée aux états de Shockley | 27 |
| 1.5.1 Détermination de l'énergie de bas de bande | 27 |
| 1.5.2 Résolution expérimentale et temps de vie | 28 |
| 1.5.3 Résolution en k | 30 |
| 2 Surfaces vicinales reconstruites v-Au(111) | 33 |
| 2.1 Problématique | 33 |
| 2.2 Propriétés structurales des v -Au(111) | 34 |
| 2.2.1 Introduction | 34 |
| 2.2.2 Propriétés structurales du substrat d'Au(111) | 34 |
| 2.2.3 Propriétés structurales des v -Au(111) | 36 |
| 2.3 Propriétés électroniques de la surface de l'Au(111) | 39 |
| 2.3.1 Etude par STM/STS | 39 |

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.3.2 | Étude par ARPES haute résolution | 45 |
| 2.4 | Propriétés électroniques dans la direction perpendiculaire aux marches . . . | 46 |
| 2.4.1 | Introduction | 46 |
| 2.4.2 | Confinement électronique dans une structure quasiment unidimensionnelle | 49 |
| 2.5 | Propriétés électroniques dans la direction parallèle aux marches | 55 |
| 2.5.1 | Description générale | 55 |
| 2.5.2 | Calcul de la distribution de poids spectral | 58 |
| 2.5.3 | Analyse détaillée des données d'ARPES de l'Au(23 23 21) | 62 |
| 2.5.4 | Comparaison avec ARPES de la surface d'Au(788) | 68 |
| 2.5.5 | Spectroscopie tunnel sur v -Au(111) | 70 |
| 2.5.6 | Simulation numérique | 77 |
| 2.5.7 | États du volume | 80 |
| 2.6 | Conclusion du chapitre | 83 |
| 3 | Croissance de nanostructures auto-organisées sur Au(788) et Au(23 23 21) | 85 |
| 3.1 | Introduction | 85 |
| 3.2 | Mécanismes microscopiques de croissance | 86 |
| 3.2.1 | Nucléation et croissance sur surface homogène | 86 |
| 3.2.2 | Croissance auto-organisée | 90 |
| 3.3 | Croissance de nanostructures auto-organisées sur les surfaces v -Au(111) reconstruites | 100 |
| 3.3.1 | Croissance de nanostructures de cobalt | 101 |
| 3.3.2 | Croissance de nanostructures d'argent | 102 |
| 3.3.3 | Croissance de nanostructures de Cu | 109 |
| 3.4 | Conclusion du chapitre | 111 |
| 4 | Comportement de l'état de Shockley dans des réseaux de nanostructures | 113 |
| 4.1 | Boîtes quantiques faiblement couplées | 113 |
| 4.1.1 | Cobalt sur Au(788) | 114 |
| 4.1.2 | Cobalt sur Au(23 23 21) | 120 |
| 4.2 | Boîtes quantiques fortement couplées | 121 |
| 4.2.1 | Propriétés électroniques des réseaux de plots d'argent sur Au(788) . . . | 122 |
| 4.2.2 | Résonances quantiques à l'intérieur des nanostructures d'argent . . . | 124 |
| 4.2.3 | Propriétés électroniques des réseaux de plots d'argent sur Au(23 23 21) | 125 |
| 4.2.4 | Propriétés électroniques des réseaux de cuivre sur Au(23 23 21) . . . | 127 |
| 4.2.5 | Contrôle des énergies des résonances | 127 |
| 4.3 | Conclusion du chapitre | 132 |
| | Conclusion | 133 |
| | Bibliographie | 144 |

Introduction

Le 20^{ème} siècle a été marqué par une évolution scientifique et technologique majeure avec l'émergence d'un secteur de recherche associé à la convergence de différentes disciplines. Réunissant à la fois la physique des matériaux, la chimie et la biologie, ce secteur en plein essor s'intéresse aux mécanismes à l'échelle atomique dans les matériaux. La naissance de cette "discipline" est souvent attribuée au discours fondateur et visionnaire "There's plenty of room at the bottom" que prononça R. P. Feynman en décembre 1959 [1]. Il fit alors allusion au faible développement de la recherche dans un domaine qui deviendra par la suite celui des "nanosciences". Une de ses principales interrogations concernait alors la capacité de pouvoir déplacer directement les atomes et de les assembler de manière contrôlée, ce qui selon lui était autorisée par les lois physiques. La voie ne fut ouverte qu'en 1981 avec l'invention du microscope à effet tunnel par Binnig et Rohrer [2]. Pour la première fois, il était possible d'accéder à une résolution suffisante pour étudier et comprendre dans l'espace direct les propriétés de la matière à l'échelle atomique. Toutefois la grande mobilité atomique empêchait l'utilisation de la pointe du microscope pour "manipuler" les atomes individuellement et de manière contrôlée. La solution à ce défi technologique n'est alors apparue qu'en 1990, lorsque le groupe de D. Eigler parvint à intégrer un cryostat à hélium liquide (5 K) au microscope pour abaisser la température des surfaces étudiées. L'expérience de manipulation atomique fut réalisée avec des atomes de Xénon sur une surface de Ni(100), aboutissant à l'écriture des lettres "I", "B", "M" par déplacement des atomes, un à un, tels des briques élémentaires de la matière.

La compréhension des propriétés de la matière à cette échelle est primordiale pour maîtriser des systèmes constitués d'objets de tailles nanométriques. Cette étape est indispensable et permettra dans l'avenir de réaliser des systèmes plus complexes destinés à des applications. Cette approche n'a pas pour seul but de miniaturiser. En effet, de nouvelles propriétés apparaissent à l'échelle nanométrique. L'ensemble des propriétés physiques est alors régi par les conditions aux limites du système qui se manifestent par une quantification de l'énergie et une discrétisation de l'espace réciproque. La réalisation, atome par atome de nanostructures isolées comme les célèbres corrals quantiques [3] permet par exemple de produire des systèmes modèles pour l'étude de ces effets de quantification. Si les techniques de sondes locales telles que le STM permettent d'explorer les propriétés de tels objets isolés sur des surfaces, il en est différemment des sondes qui moyennent spatialement sur une surface macroscopique, comme par exemple la photoémission ou les techniques optiques. L'étude d'une collection d'objets de taille nanométrique nécessite donc une très grande maîtrise de l'homogénéité de taille à l'échelle macroscopique.

La dispersion de taille, inhérente aux mécanismes de nucléation et de croissance est donc une limite sérieuse dans ce domaine. Cette difficulté peut être contournée en utilisant des substrats nanostructurés, qui en imposant des sites préférentiels de nucléation permettent de limiter fortement la distribution de taille des objets et les irrégularités du réseau de nanostructures. Notre travail se situe dans le cadre de la réalisation de réseaux de nanostructures artificielles constitués d'une collection d'objets présentant une faible dispersion de taille et de forme. Au delà de l'étude des propriétés électroniques d'une collection de N objets identiques, nous nous sommes intéressés aux propriétés collectives de ces objets en interaction et notamment aux effets de périodicité sur les propriétés électroniques des états de Shockley sur les surfaces denses des métaux nobles.

Cette étude s'organise donc de la manière suivante : un premier chapitre décrira rapidement les principes physiques des techniques de spectroscopie utilisées principalement au cours de cette thèse, c'est à dire la spectroscopie à effet tunnel (STS) et la photoémission résolue en angle (ARPES). Dans ce même chapitre nous décrirons les principales propriétés des états électroniques de surface qui sont au cœur de ce travail.

Les propriétés électroniques des surfaces vicinales reconstruites d'Au(111) et en particulier l'influence de la reconstruction sur les électrons de l'état de surface seront présentées dans le chapitre 2. Nous montrerons ainsi les effets spectroscopiques associés à la diffraction de Bragg des électrons sur ce potentiel superpériodique. Nous décrirons de plus une méthode novatrice basée sur des mesures à la fois de photoémission et de spectroscopie tunnel pour reconstruire ce potentiel électronique.

Après une introduction dans le chapitre 3 de la croissance sur les surfaces et en particulier des mécanismes liés à l'auto-organisation, nous présenterons l'étude de la croissance de l'argent à basse température sur les surface vicinales reconstruites d'Au(788) et d'Au(23 23 21). Nous montrerons ainsi que l'on peut obtenir sur ces surfaces naturellement texturées un réseau auto-organisé de nanostructures d'argent qui présente à la fois un très bon ordre à longue distance et une très faible dispersion sur la taille des îlots.

Cette étude se terminera par la présentation dans le chapitre 4 du comportement de l'état de Shockley dans les réseaux ordonnés de nanostructures de Co, de Cu et d'Ag. Nous montrerons qu'il est alors possible de structurer les propriétés électroniques de la surface de manière homogène sur l'ensemble de la surface. En fonction de la nature chimique des nanostructures, de la vicinalité du substrat et/ou du taux de couverture, il nous sera possible de contrôler dans une certaine mesure l'énergie des maxima de la densité d'états locale de la surface induits par le superpotentiel associé au réseau de nanostructures. Nous montrerons ainsi que nous sommes capable de créer sur l'ensemble de la surface, un réseau ordonné de pics de densité d'états de la surface dont on peut en choisir l'énergie. Cette possibilité s'avère intéressante pour la réalisation dans l'avenir de systèmes plus complexes dédiés par exemple à l'ingénierie électronique, catalytique ou moléculaire.

Chapitre 1

États de surface et spectroscopies associées

Nous nous limiterons dans ce chapitre à discuter les principes de la microscopie et spectroscopie tunnel (STM/STS) ainsi que de la photoémission résolue en angle (ARPES), après avoir présenté la notion d'état électronique de surface.

1.1 Notion d'états de surface

Prédit théoriquement par Igor Tamm en 1932 [4], les états de surface ont seulement été mis en évidence expérimentalement en 1975. Les électrons occupant les états de surface ont un comportement assimilable à un gaz d'électrons bidimensionnel, localisé au voisinage de la surface, et sont sensibles à toute modification du potentiel en surface. Nous consacrerons cette première partie à expliquer l'origine de ces états électroniques ainsi que leurs principales propriétés dont notamment cette grande sensibilité au potentiel de surface.

1.1.1 Origine des états de surface

La présence d'une surface pour un cristal périodique entraîne l'apparition de conditions aux limites (conditions de Born-Von-Karman) pour l'équation de Schrödinger qui correspondent à une brisure de la symétrie de translation dans la direction perpendiculaire à la surface. Cette condition aux limites particulière conduit à l'existence d'états électroniques dont l'énergie propre se situe dans une bande d'énergie interdite des états de volume. Ces états particuliers sont obligatoirement localisés au voisinage de la surface et peuvent être décrits par le modèle des liaisons fortes ou celui des électrons presque libres [5], [6], [7].

Modèle des électrons presque libres

Nous modélisons le cristal dans la direction perpendiculaire à la surface avec une chaîne atomique semi-infinie de distance interatomique a . Le potentiel périodique ressenti par les électrons dans le cristal est supposé de la forme $V(z) = 2 V_g \cos(2\pi \frac{z}{a})$. Il s'étend jusqu'à la surface, où le niveau du vide est représenté par une barrière de potentiel (ou travail de

sortie Φ) (cf. figure 1.1). La forme du potentiel au voisinage de la surface peut être choisie de différentes façons. Dans la figure présentée nous avons reporté le potentiel proposé par E. Chulkov et al. [8].

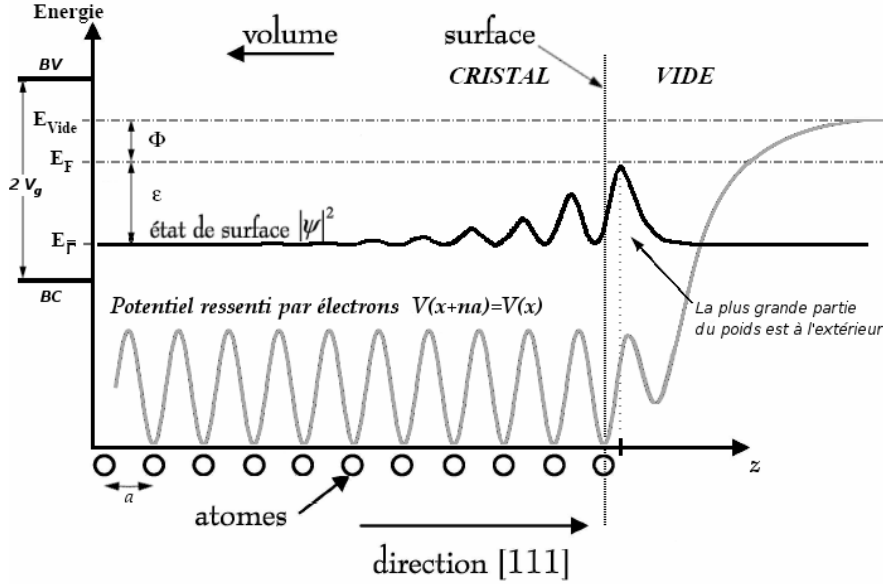


FIGURE 1.1 – Schéma montrant le potentiel ressenti par les électrons dans la direction perpendiculaire à la surface, la probabilité de présence des électrons et la position (en énergie) de l'état de surface dans le gap.

Dans le modèle le plus simple d'une marche de potentiel à la surface, la résolution de l'équation de Schrödinger donne les solutions suivantes :

- Hors du cristal, la fonction d'onde est réelle et évanescente :

$$\Psi_{vide} = e^{-\gamma z}, \quad \text{avec } \gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V - \epsilon)} \quad (1.1)$$

où ϵ ($< V$) est l'énergie propre repérée par rapport au niveau de Fermi.

- A l'intérieur du cristal, les fonctions d'ondes associées aux états de volume sont des combinaisons linéaires d'ondes planes :

$$\Psi_{cristal} = A_0 e^{ikz} + A_1 e^{-ikz} \quad (1.2)$$

Pour ces solutions, le raccordement des fonctions d'onde à la surface est possible pour toutes les valeurs permises de l'énergie des états de volume. En respectant les conditions de continuité, nous obtenons comme solutions des ondes de Bloch à l'intérieur du cristal :

$$\Psi_{cristal} = U(z) e^{ikz}, \quad \text{avec } U(z + na) = U(z), \quad z \in \mathbb{N}. \quad (1.3)$$

En bord de zone de Brillouin ($k_{\perp} = \frac{\pi}{a}$), la diffusion de l'onde électronique sur les sites atomiques conduit à des interférences constructives à l'origine de deux états stationnaires

dont la densité électronique est maximale soit sur les sites atomiques (bande s) soit entre les sites (bande p). Le potentiel périodique différant entre les deux sites, les états auront donc des énergies différentes, conduisant à une bande d'énergie interdite d'amplitude $2|V_g|^1$.

Solutions de surface

Le vecteur d'onde, déterminé par les conditions aux limites, doit être réel dans le cas d'un cristal infini afin d'assurer la convergence de la fonction d'onde. Lorsque le cristal est limité par une surface, cette restriction n'est plus nécessaire et le vecteur d'onde peut alors être complexe. En particulier en limite de zone de Brillouin (dans la direction perpendiculaire à la surface), il s'écrit ($k_{\perp} = \frac{\pi}{a} + iq$). Dans le cas du cristal semi-infini, les seuls niveaux d'énergie possibles (énergie réelle) ne peuvent exister que dans la gamme d'énergie correspondant à la bande d'énergie interdite des états du volume. Les fonctions d'onde associées à ces niveaux sont alors évanescentes dans la direction du vide mais aussi vers le cristal :

$$\Psi_{vide} = e^{-\gamma z}, \quad \text{avec } \gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\phi - \epsilon)} \quad (1.4)$$

$$\Psi_S = \cos\left(\pi \frac{z}{a} + \delta\right) e^{qz}, \quad \text{pour } z < 0 \quad (1.5)$$

Dans la direction du cristal, la fonction d'onde est une sinusoïde amortie avec une longueur d'atténuation de $1/q$. L'énergie est déterminée par le raccordement des deux fonctions d'onde Ψ_{vide} et Ψ_S . Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.1, la probabilité de présence de l'électron ($|\Psi|^2$) est maximale à quelques angstroms hors du cristal. Ces états sont alors localisés sur les premiers plans de la surface d'où leur nom d'état de surface.

La brisure de symétrie par translation dans la direction perpendiculaire à la surface est donc à l'origine des états de surface. Ces états qui n'existent que dans des bandes d'énergie interdite de la structure de bandes du volume, se distinguent en général dans la littérature en deux types d'états selon la structure du gap (symétrie des états) où ils se développent.

1.1.2 Etats de Shockley

Pour les cristaux ayant des atomes à plusieurs orbitales atomiques, il est possible de former des orbitales hybrides. Considérons par exemple, une chaîne infinie d'atomes ayant chacun des orbitales s et p . Il peut se former pour une distance interatomique suffisamment petite (d_0) un "croisement" des bandes s et p conduisant à la formation d'orbitales hybrides sp . Pour une distance interatomique inférieure à d_0 , l'énergie de la bande s antiliante est supérieure à celle de la bande p liante. Il se forme alors entre ces deux bandes un gap sp dit inversé, à l'intérieur duquel apparaissent de nouveaux états appelés états de Shockley, correspondant à des états de surface (cf. figure 1.2-a).

En effet, à mesure que la distance interatomique diminue, l'interaction entre orbitales s et p d'atomes voisins augmente et peut conduire à la formation d'états hybrides sp . De

1. gap de la structure de bande du volume, dans la direction perpendiculaire à la surface.

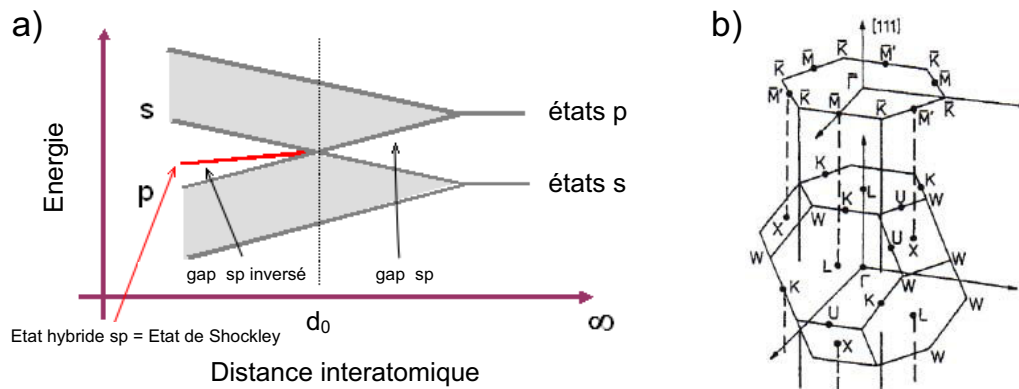


FIGURE 1.2 – a) Schéma de l'hybridation des bandes s et p montrant le développement de l'état de Shockley dans $\text{gap } sp$ inversé. b) Surface de la zone de Brillouin centrée sur $\bar{\Gamma}$.

tels états existent par exemple pour les surfaces (111) du cuivre, de l'or, et de l'argent. Ces trois métaux nobles présentent tous un croisement de bandes s - p_z à l'origine d'un gap inverse dans la structure de bande du volume, visible sur la projection suivant ΓL (cf. figure 1.3) et 1.2-b). Les surfaces (111) de ces métaux nobles réunissent donc les conditions nécessaires à l'existence d'un état de surface de type Shockley centré autour du point $\bar{\Gamma}$.

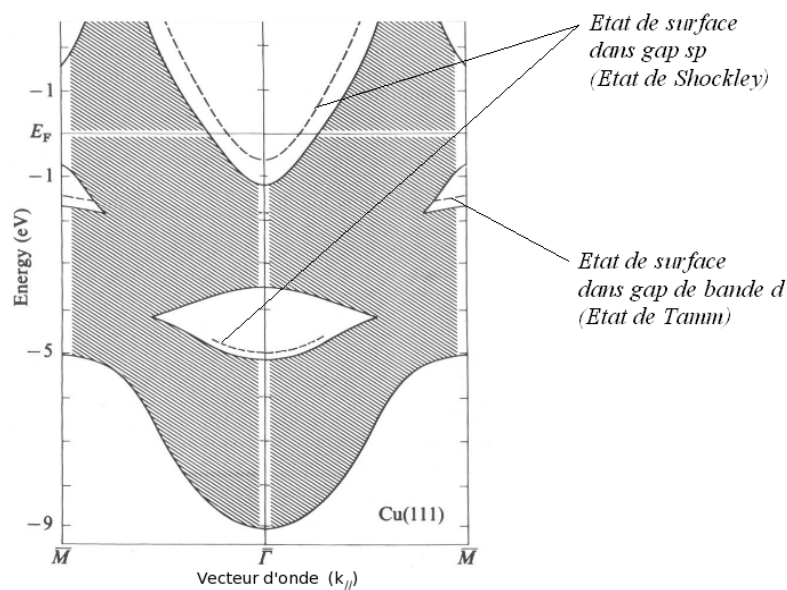


FIGURE 1.3 – Structure de bandes du Cu projetée dans la direction (111). Les parties grisées correspondent aux bandes de volume et les lignes pointillées aux états de surface. D'après modifications de [9].

Dans la direction parallèle au plan de la surface, ces états se comportent comme un gaz

d'électrons libres dont la relation de dispersion est donnée par $E(k_{//}) = E_{\Gamma} + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m^*}$ avec $k_{//}^2 = k_x^2 + k_y^2$, où m^* est la masse effective et E_{Γ} est l'énergie du bas de bande de l'état de surface. La photoémission permet par exemple de mettre en évidence cette dispersion parabolique comme le montre la figure 1.4 (gauche). Cette dispersion étant isotrope, elle peut être représentée par un parabolôïde de révolution dont l'axe est suivant la direction perpendiculaire à la surface.

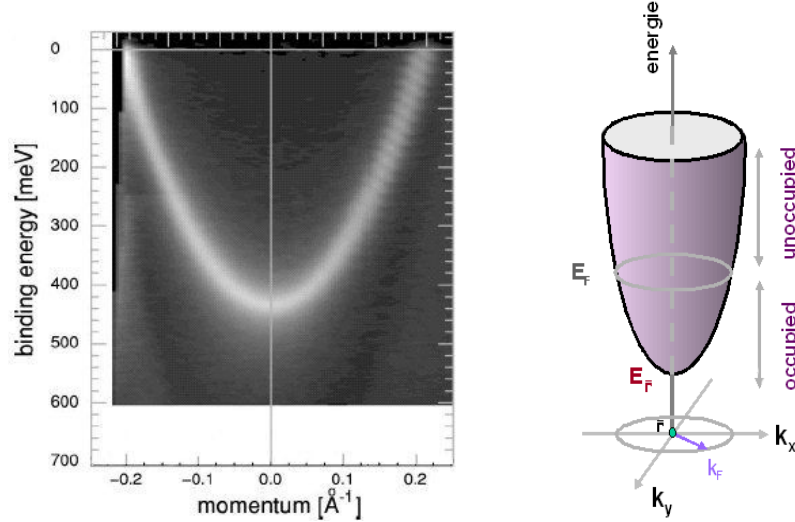


FIGURE 1.4 – a) Mesure de la dispersion de l'état de surface en photoémission d'après [10]. b) Parabolôïde représentant la dispersion de l'état de surface dans toutes les directions parallèles à la surface.

1.1.3 Temps de vie des états de Shockley

La longueur de cohérence d'un état électronique, distance sur laquelle l'information sur la phase est conservée est liée au temps de vie des excitations τ_{exc} dans la bande considérée.

$$L_{\phi} = v_g \tau_{exc} \quad \text{où} \quad v_g = \frac{dE(k)}{dk} = \frac{\hbar k_E}{m^*} \quad (1.6)$$

avec v_g la vitesse de groupe.

La perte de cohérence de phase de l'onde peut être liée à des événements extrinsèques comme les diffusions inélastiques sur des défauts mais aussi à des causes intrinsèques liées aux interactions électrons/phonons et électrons/électrons dans le solide (quasi particules). On aura donc trois contributions au temps de vie fini des états de Shockley :

$$\tau_{exc} = \tau_{defauts} + \tau_{e^-/e^-} + \tau_{e^-/ph}. \quad (1.7)$$

Le premier terme dépend directement de la densité (et de la nature) des défauts en surface, c'est à dire finalement à la qualité structurale et chimique des systèmes étudiés.

La contribution liée aux interactions électrons/électrons est généralement décrite dans un modèle de liquide de Fermi et dépend de l'énergie : pour un gaz d'électrons libres tridimensionnel à $T=0K$ on a [11, 12, 13] :

$$\tau_{e^-/e^-}(E) = \frac{\tau_0}{(E - E_F)^2} \quad \text{avec } \tau_0 = \Delta_B^2 \frac{64}{\pi^2 \sqrt{3\pi}} \sqrt{m_e} n e^2 \quad (1.8)$$

avec n la densité du gaz d'électrons et Δ_B la largeur de bande. Alors que pour une température nulle le temps de vie diverge à $E = E_F$, la prise en compte de la température conduit à un temps de vie fini qui s'exprime par exemple pour les états au niveau de Fermi :

$$\tau_{e^-/e^-}(E, T) = \frac{\tau_0}{(\pi k_B T)^2}. \quad (1.9)$$

Cette dépendance quadratique avec l'énergie n'est toutefois pas vérifiée en particulier au bas de bande pour les états de Shockley des métaux nobles [14].

L'interaction électron/phonon conduit quant à elle à une dépendance en température du temps de vie. Le modèle de Debye prévoit par exemple pour les états à l'énergie de Fermi et lorsque $k_B T \gg \omega_D$ (ω_D fréquence de debye) la dépendance suivante [15] :

$$\tau_{e^-/ph}(T) = \frac{\hbar}{2\pi \lambda_{e^-/ph} k_B T} \quad (1.10)$$

où $\lambda_{e^-/ph}$ représente la constante de couplage électrons/phonons (de l'ordre de 0.15 pour les métaux nobles). On pourra donc retenir que la longueur de cohérence des états de Shockley dans le solide est d'autant plus grande que la température est basse et l'énergie est proche du niveau de Fermi.

La longueur de cohérence est un paramètre physique important puisqu'elle fixe la taille maximale d'un système dans lequel on peut espérer observer des phénomènes d'interférences quantiques (confinement, diffraction, ...). Les temps de vie des états de Shockley dans les métaux nobles peuvent être déterminés à partir de mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) [16], [17], de photoémission à deux photons et par spectroscopie tunnel à basse température [18, 14, 19].

1.1.4 Interaction des états de Shockley avec les défauts

Nous avons vu que la densité électronique associée aux états de Shockley est localisée près de la surface. Tout changement de la structure atomique et/ou des espèces chimiques au voisinage de la surface peut donc potentiellement modifier les propriétés de l'état de Shockley.

Les défauts présents en surface, comme des adsorbats ou les marches atomiques, sont associés à des discontinuités du potentiel qui diffusent les électrons. Autour de ces défauts, doit alors apparaître des oscillations de la densité d'états locale, dûes aux interférences quantiques entre ondes incidentes et ondes diffusées. La densité d'état locale (LDOS) étant une grandeur directement accessible par microscopie/spectroscopie tunnel ces interférences seront visibles sous forme d'ondes stationnaires sur des images de conductivité

différentielle, mais aussi sur les images de topographie à faible tension où elles correspondent aux oscillations de Friedel (cf. section 1.1.4). Nous allons présenter ici plus en détails l'interaction de l'état de Shockley avec différents types de diffuseurs.

Interaction avec les marches atomiques

L'interaction de l'état de Shockley avec un bord de marche a été décrite par plusieurs auteurs [20, 21, 22, 13, 23]. D'une manière générale, la marche est considérée comme un miroir rectiligne, parallèle au bord de marche, de coefficient de réflexion $r(E)$ qui dépend a priori de l'énergie. L'onde électronique subit un déphasage $\phi(E)$ à la réflexion, généralement fixé à $\phi = -\pi$. La fonction d'onde résultant de la combinaison linéaire de l'onde incidente et réfléchie s'écrit :

$$\Psi_{E,k_y}(x, y) = (e^{-ik_x x} + r(k_x)e^{+ik_x x} e^{i\phi(k_x)})e^{ik_y y}. \quad (1.11)$$

Dans le cas où l'on tient compte du temps de vie fini des électrons (cf. section précédente), la densité d'états au voisinage du bord de marche s'écrit :

$$\rho(E, x) = \frac{2}{\pi} \rho_0 \cdot \int_0^{k_E} dk_x \frac{1 - r(k_x)e^{-2k_E x/k_x L_\phi} \cos(2k_x x)}{\sqrt{k_E^2 - k_x^2}} \quad (1.12)$$

où L_ϕ correspond à la longueur de cohérence des électrons et ρ_0 la densité d'états constante loin de la marche. Cette expression peut être approchée pour $x > \pi/k_E$ par [13] :

$$\rho(E, x) \approx \rho_0 \cdot (1 - r(k_E)e^{-2x/L_\phi} J_0(2k_E x)) \quad (1.13)$$

où $J_0(u) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi u}} \cos(u - \pi/4)$ correspond à la fonction de Bessel d'ordre 0. La densité d'états est donc une fonction oscillante amortie en fonction de la distance à la marche. Cet amortissement est fonction de l'énergie, via k_E , comme le montre l'expression de la fonction de Bessel et du temps de vie des électrons. Nous présentons à titre d'exemple l'allure de la LDOS calculée par L. Bürgi et al [13], au voisinage d'une marche atomique à la surface du cuivre (111).

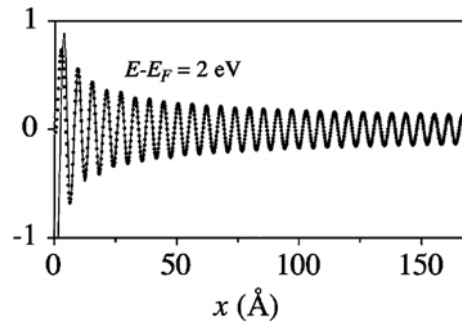


FIGURE 1.5 – Oscillations dans la densité d'états associée à l'état de surface de Cu(111) au voisinage d'un bord de marche. La variable x représente la distance à la marche. D'après [13].

Interaction avec un centre diffuseur : le défaut ponctuel

Dans le cas d'un défaut ponctuel, la figure d'interférences produite par la diffusion de l'état de Shockley est de symétrie de révolution autour du centre. La densité d'états au voisinage de l'impureté est alors donnée dans sa forme asymptotique par :

$$\rho(E, r) \approx \frac{1}{k_{ER}} \cos(2k_{ER} + \phi) \sin\phi \quad (1.14)$$

où r représente la distance à l'impureté. Nous présentons par exemple sur la figure 1.6 des images de la densité d'états obtenues par STS (cf. section 1.4.5) autour d'impuretés adsorbées sur $Cu(111)$. Ces images mettent en évidence des ondes stationnaires circulaires dont la période diminue avec l'énergie en raison de la dispersion $E(k)$ de l'état de Shockley.

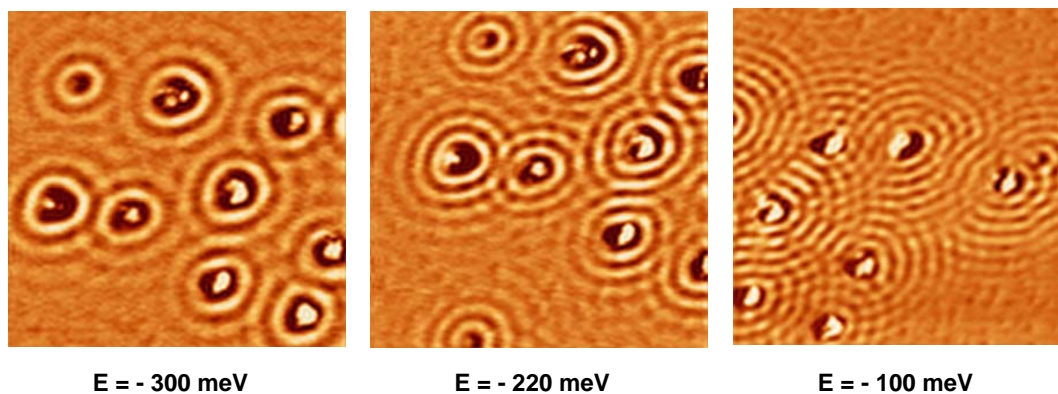


FIGURE 1.6 – Oscillations dans la densité d'états associée à l'état de Shockley sur la surface $Cu(111)$ au voisinage d'impuretés ponctuelles. Taille des images : $35 \times 35 \text{ nm}^2$. $T = 60 \text{ K}$.

1.1.5 Etats de Tamm

Pour des états localisés, par exemple de type d , la brisure de symétrie par translation induite par la présence d'une surface entraîne une levée de dégénérescence de la bande des états de volume du cristal. On passe alors d'une bande d à N états à une bande à $N-1$ états plus un état localisé discret présent dans le gap de la structure de bande du volume (cf. figure 1.7). Ces états localisés dans le gap des bandes d sont appelés états de Tamm [4, 24].

Dans la littérature, les états de Tamm sont identifiés comme des états construits à partir d'états suffisamment localisés pour qu'il n'y ait pas d'hybridation, rendant impossible un croisement de bandes. Ces états seront donc essentiellement liés au changement de potentiel dans le dernier plan atomique du cristal [7, 25].

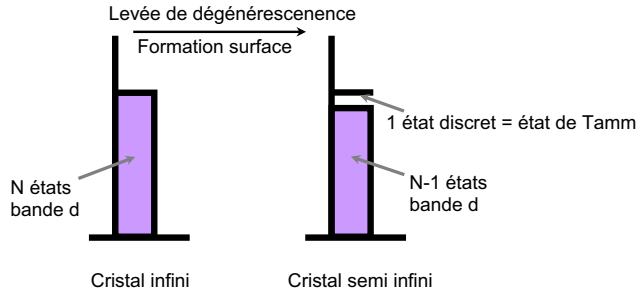


FIGURE 1.7 – Schéma de formation d'un état de Tamm suite à une levée de dégénérescence d'une bande d du volume.

1.2 Principe physique de la spectroscopie de photoélectrons

1.2.1 Introduction

L'effet photoélectrique, correspondant à l'absorption d'un photon par la matière et l'émission d'un électron, a été découvert expérimentalement pour la première fois en 1887 par Hertz [26] et expliqué théoriquement comme une manifestation quantique de la lumière par Einstein en 1905 [27]. La spectroscopie de photoélectrons (PES) est basée sur cette interaction photon-matière et permet d'obtenir les excitations électroniques à un électron mais aussi multi-électroniques. Nous ne parlerons ici que des processus mono-électroniques. Cette technique peut être résolue en angle d'émission des photoélectrons (ARPES pour Angle Resolved Photoemission Electron Spectroscopy) et devient alors un outil majeur pour étudier les propriétés électroniques des matériaux. La résolution en moment des photoélectrons collectés permet de réaliser des mesures directes de la dispersion des états électroniques d'un cristal. Ainsi en déterminant la population électronique moyenne dans l'espace réciproque, la technique de photoémission UV est complémentaire de la spectroscopie tunnel qui donne des informations dans l'espace réel.

1.2.2 Principe de base

Lorsqu'un solide est exposé sous un faisceau monochromatique de photons d'énergie $h\nu$, un photon peut être absorbé par un électron et un seul, qui d'un état électronique initial, est excité avec conservation du moment vers un état final inoccupé de plus haute énergie. Si l'énergie de l'état final est supérieure à la barrière de potentiel du vide (ou travail de sortie ϕ_s du matériau), le photoélectron pourra sortir du matériau et être détecté par l'analyseur de photoémission (dans notre cas à l'aide d'un détecteur bidimensionnel). La mesure de l'énergie cinétique de l'électron dans l'état final à l'extérieur du solide E_{cin} permet si l'on connaît le travail de sortie ϕ_s , de déterminer l'énergie de l'électron dans l'état initial. Pour cela nous utilisons la conservation de l'énergie :

$$h\nu + \epsilon_i = E_{cin} + \phi_s \quad (1.15)$$

où ϵ_i et E_{cin} sont respectivement l'énergie de l'état initial dans le solide et l'énergie cinétique du photoélectron.

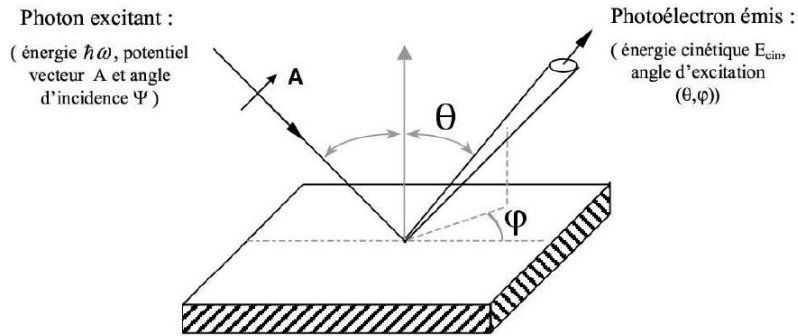


FIGURE 1.8 – Schéma de principe de la photoémission.

La technique de photoémission permet a priori d'exciter tous les électrons dont l'énergie par rapport à l'état du vide est inférieure à $h\nu$. Pour des photons de haute énergie (dans le domaine des rayons X), on peut avoir accès non seulement aux états de la bande de valence mais également aux états de cœur (cf. figure 1.9).

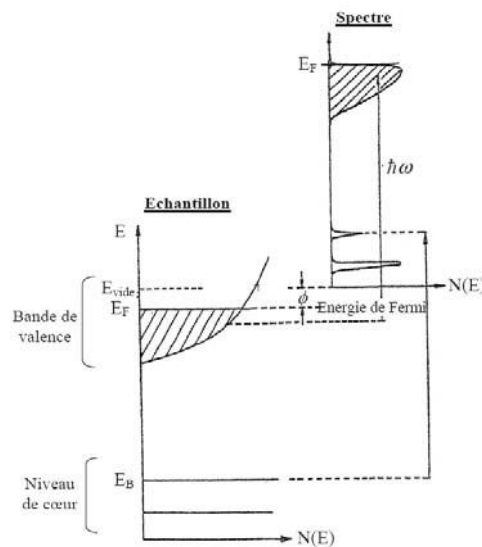


FIGURE 1.9 – Niveaux énergétiques d'un solide. On distingue les niveaux de cœur (discrets) des états de valence qui forment une bande.

En fonction de l'énergie d'excitation, on distingue généralement deux régimes. Pour aller sonder les électrons des niveaux de cœur des atomes, nous utilisons des photons X mous d'énergie comprise entre 50eV et 2000eV (par exemple avec la raie $K\alpha = 1253.6\text{eV}$ du Mg ou 1486eV de l' Al). Les fonctions d'ondes des électrons de cœur sont très localisées et ont donc un caractère atomique. Les raies de photoémission correspondantes apparaissent donc comme des pics et constituent une signature des différents éléments constituant l'échantillon. La photoémission X est donc une technique d'analyse chimique [28].

Avec des énergies de photon comprises entre 5eV et 50eV , l'irradiation de l'échantillon

permet d'accéder aux états de valence et se fait avec une source de photons provenant du rayonnement ultraviolet issu de la désexcitation de gaz rares comme l'hélium ($He_I = 21.2 \text{ eV}$, $He_{II} = 40.8 \text{ eV}$) ou le néon ($Ne_I = 16.8 \text{ eV}$).

Une caractéristique importante de la photoémission est sa sensibilité à la surface. En effet, dans le solide, le photoélectron se trouve dans un état fortement excité. Par interaction avec les degrés de liberté du système (plasmons, phonons, paires électrons-trous, ...), les photoélectrons vont pouvoir perdre une partie de leur énergie cinétique. A cause de ces interactions inélastiques, les photoélectrons possèdent un temps de vie fini et en conséquence, ne peuvent se propager dans le cristal sur des distances arbitrairement grandes. On définit un paramètre phénoménologique (λ), le libre parcours moyen, qui représente la distance moyenne entre deux interactions inélastiques. Le signal de photoémission est atténué par un facteur $e^{-z/\lambda}$ où z est la distance parcourue par le photoélectron pour atteindre la surface, ce qui limite l'épaisseur sondée. La dépendance en énergie cinétique du libre parcours moyen est représentée sur la figure 1.10. Elle présente un comportement quasi-universel avec un minimum dans le domaine 40-100 eV. On notera que dans le domaine des photons UV utilisés pour la détermination de la structure de bandes, le libre parcours moyen vaut seulement quelques Angströms. Cela signifie que seules les toutes premières couches atomiques sous la surface sont sondées par cette technique.

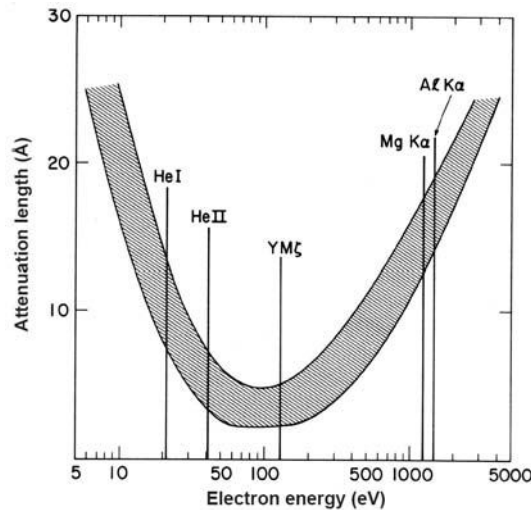


FIGURE 1.10 – Libre parcours moyen des photoélectrons en fonction de leur énergie. D'après [28].

1.2.3 Approche élémentaire

Pour interpréter la quantité mesurée par photoémission, nous pouvons utiliser le modèle semi-classique en 3 étapes, couramment utilisé [29]. Dans cette approche, le phénomène de photoémission est décomposé en 3 processus distincts : une transition optique des électrons entre l'état occupé initial et l'état final inoccupé du cristal, suivie du transfert du photoélectron vers la surface et enfin la sortie du photoélectron dans le vide après transmission au travers de la barrière de potentiel de la surface.

L'excitation optique d'un électron dans le solide

On considère un solide tridimensionnel infini décrit par la théorie des bandes. Un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé par un électron, induisant une transition entre deux états de bande assurant la conservation de l'impulsion et de l'énergie. Pour un photon UV, l'impulsion est négligeable par rapport à celle de l'électron, de sorte que, dans un schéma de zone réduite, l'état final a le même vecteur d'onde que l'état initial et une énergie augmentée de $h\nu$ (cf. figure 1.11) :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \quad (1.16)$$

$$E_f = E_i + h\nu \quad (1.17)$$

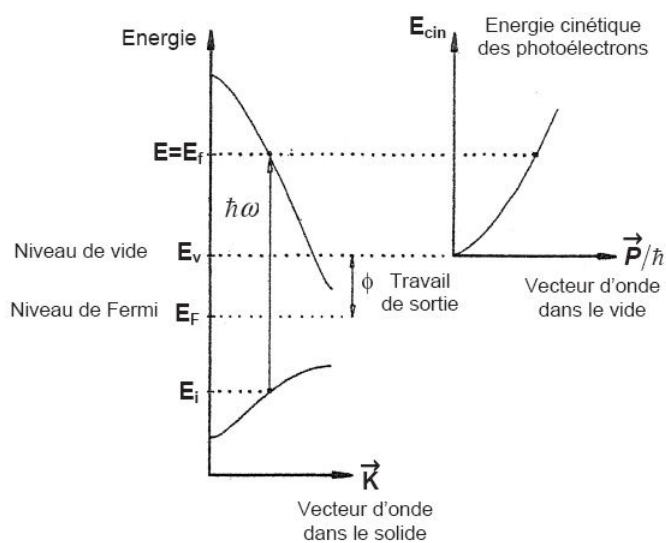


FIGURE 1.11 – Transition optique entre deux bandes dans le solide, avec l'état final au-dessus du niveau du vide.

On parle alors de transition directe ou verticale. Il faut noter que dans un potentiel périodique la conservation du vecteur d'onde est assurée modulo un vecteur du réseau réciproque \vec{G} (le potentiel permet l'échange d'une quantité de mouvement $\hbar\vec{G}$). Dans un schéma de zone étendue, on écrira $\vec{K}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$. Par ailleurs, l'intensité de photoémission dépend de l'élément de matrice du Hamiltonien d'interaction entre les états initial et final $M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$, selon l'expression :

$$I(\epsilon) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)|^2 \delta(\epsilon_i(\vec{k}_i) + h\nu - \epsilon_f(\vec{k}_f)) \delta(\epsilon - \epsilon_f(\vec{k}_f)) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (1.18)$$

où ϵ est l'énergie cinétique du photoélectron à l'extérieur du cristal. L'élément de matrice $M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ dépend de la symétrie de l'état électronique sondé et de l'énergie du photon incident (section efficace). Si par exemple M_{fi} est constant, le spectre de photoémission se résume à une somme de fonctions de Dirac qui donne directement la densité d'états.

Transfert de l'électron vers la surface

L'effet de cette étape est de diminuer le courant de photoélectrons. En effet, l'électron émis dans le solide (se déplaçant vers la surface sous la forme d'un paquet d'ondes) va interagir fortement avec celui-ci par des phénomènes de diffusion inélastiques (ou non), et peut rester piégé dans le cristal. Si son énergie après diffusion est suffisante, il peut tout de même sortir du solide, mais ne porte plus d'information utile et participe alors au fond inélastique du spectre.

Franchissement de la surface

Le photoélectron ne peut quitter le solide que si son énergie cinétique dans la direction normale à la surface est suffisante pour franchir le potentiel de surface. Dans l'hypothèse d'un électron libre pour le photoélectron on doit avoir :

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} K_{\perp}^2 \geq E_v - E_0 \quad (1.19)$$

où $E_v - E_0$ est l'énergie du vide mesurée par rapport au bas de bande, et K_{\perp} est la composante du vecteur d'onde dans le cristal normale à la surface.

La composante parallèle de \vec{K} est conservée lors de la transmission dans le vide, de sorte que la quantité de mouvement du photoélectron à l'extérieur du cristal $\vec{p}_{//}$ s'écrit :

$$\frac{\vec{p}_{//}}{\hbar} = \vec{K}_{//} \quad (1.20)$$

Cette conservation est possible modulo un vecteur du réseau réciproque, ce qui peut conduire à l'émission du photoélectron pour différents angles. En considérant la conservation uniquement dans la première zone de Brillouin (1^{er} cône de Mahan), on obtient une condition rappelant la loi de Snell-Descartes pour la réfraction :

$$K_{//} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{cin}} \sin\theta \quad (1.21)$$

où θ est l'angle d'émission du photoélectron par rapport à la normale et E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron (cf. figure 1.12).

On constate qu'il n'existe aucune condition stricte sur la composante perpendiculaire du vecteur d'onde, hormis celle citée plus-haut (équation 1.19). Ce comportement provient de la brisure de potentiel à la surface : en effet, le saut du potentiel constitue un réservoir de quantité de mouvement. Pour obtenir des informations sur la composante normale du vecteur d'onde initial, il est nécessaire de connaître la composante normale dans l'état final. Pour cela on peut effectuer un calcul de structure de bandes, ou alors faire des hypothèses sur la nature de l'état final à l'intérieur du cristal. Une hypothèse légitime dans la mesure où l'énergie cinétique du photoélectron est grande devant le potentiel cristallin est de considérer que le photoélectron peut être décrit par un électron presque libre. Dans cette

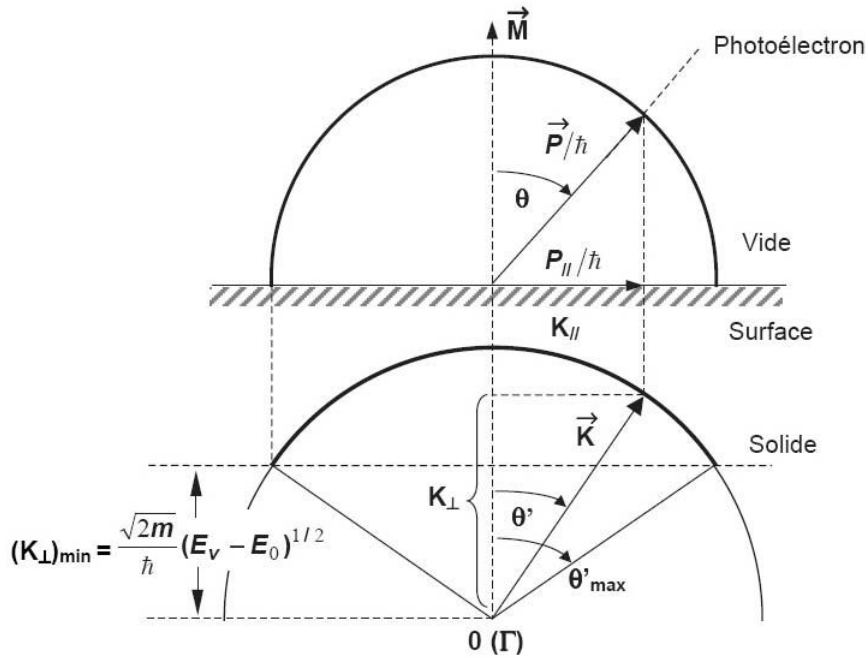


FIGURE 1.12 – Transformation du vecteur d’onde à la traversée de la surface. La composante parallèle du vecteur d’onde est conservée.

approximation il reste un seul paramètre à déterminer, l’énergie du bas de la bande E_0 . Il vient alors pour la composante normale du vecteur d’onde

$$K_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{cin} \cos^2 \theta + E_v - E_0)}. \quad (1.22)$$

Bien évidemment ces problèmes de détermination du vecteur d’onde normal ne se posent pas pour des systèmes uni- ou bi-dimensionnels, pour lesquels k_{\perp} n’est pas défini, et où la photoémission donne directement les relations de dispersion $E(K_{//})$, sans hypothèse supplémentaire.

Notons que les bandes de surface peuvent être identifiées par photoémission en faisant varier l’énergie des photons. Une bande de volume montre une dispersion qui dépend de k_{\perp} , alors qu’une structure qui ne disperse pas avec l’énergie de photon peut être attribuée à un état de surface.

1.3 Application de la photoémission aux états de Shockley

Afin d’illustrer la spectroscopie de photoélectrons, nous allons considérer maintenant comme exemple d’application, le cas d’états électroniques induits par la brisure de symétrie de translation dans la direction perpendiculaire à la surface : les états de type de Shockley. Ces états, localisés à la surface des monocristaux, sont bidimensionnels et ont

un comportement de type électrons libres dans la direction parallèle à la surface. La photoémission permet alors d'obtenir directement la dispersion des bandes de surfaces. Nous reportons par exemple sur la figure 1.13 les mesures récentes réalisées par le groupe de F. Reinert [10] sur les trois métaux nobles $Ag(111)$, $Au(111)$ et $Cu(111)$. La dispersion de la bande de surface pour la surface $Au(111)$ est dédoublée par l'interaction de spin/orbite [30, 31]. Nous pouvons constater sur ces figures, que la position de bas de bande et la masse effective sont différentes pour les trois métaux (cf. section 1.5).

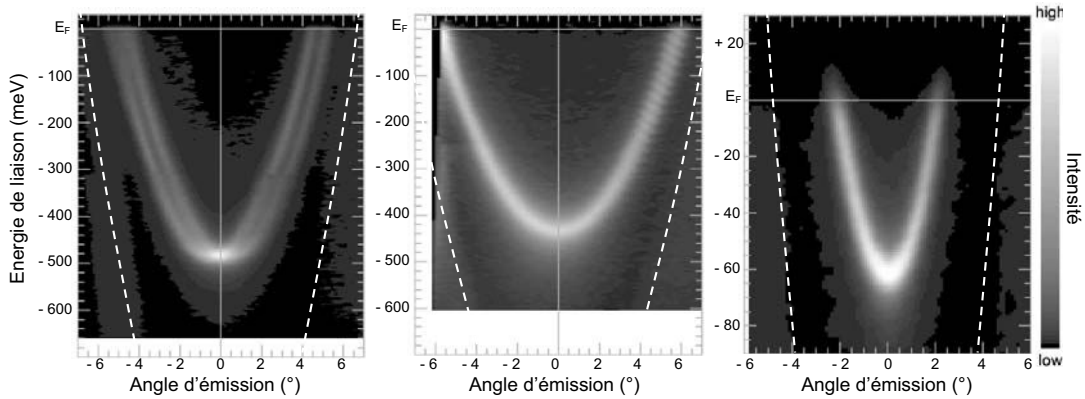


FIGURE 1.13 – *Mesure de photoémission sur les états de surface de métaux nobles $Au(111)$, $Cu(111)$ et $Ag(111)$ (de gauche à droite). Nous avons reporté en pointillé la limite de la projection du gap de volume sur la surface (111). D'après [10].*

1.4 Principe physique de la microscopie et spectroscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel, inventée en 1982 par Binnig et Rohrer [32, 2], est une technique consistant à mesurer un courant I_t traversant par effet tunnel une jonction formée de deux électrodes conductrices séparées par une barrière isolante. Généralement formée par du vide, cette barrière de faible épaisseur peut aussi être constituée d'un milieu isolant liquide, solide ou gazeux.

Dans le cas de la microscopie à effet tunnel sous ultra-vide, une des électrodes est constituée d'une pointe placée à proximité de la surface d'un échantillon métallique ou semi-conducteur qui forme la seconde électrode. Les déplacements de cette pointe sont rendus possibles dans les 3 directions de l'espace, avec une précision de l'ordre de la dizaine de picomètres, grâce à des céramiques piézoélectriques. Pour mesurer un courant tunnel, la pointe doit être suffisamment près de la surface (de l'ordre de quelques angstroms) pour assurer un recouvrement des fonctions d'ondes des états électroniques de la pointe (virtuellement mise à la masse) et des états électroniques de la surface portée au un potentiel V_{bias} .

1.4.1 Rappels sur l'effet tunnel

Nous allons décrire ici la jonction pointe/surface d'un point de vue quantique à partir d'un modèle simple de transmission d'une onde plane à travers une barrière carrée ou trapézoïdale (cf. figure 1.14). Nous rappelons que le coefficient de transmission d'une onde électronique d'énergie E à travers une barrière carrée de hauteur U_0 et de largeur d (fig. 1.14-a) est donné par l'expression [33] :

$$T_r(E, d) = \left| \frac{J_t}{J_i} \right| = \left| \frac{\psi_t}{\psi_I} \right|^2 = \frac{4.E(U_0 - E)}{4.E(U_0 - E) + U_0^2 . s h^2 \left[\frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}.d}{\hbar} \right]}. \quad (1.23)$$

Lorsque $d \gg \frac{1}{\kappa}$ où $1/\kappa$ correspond à la longueur d'atténuation de l'onde à l'intérieur de la barrière, cette expression se réduit à

$$T_r(E, d) = T_0(E).e^{-2\kappa.d}. \quad (1.24)$$

Cette expression permet ainsi de décrire l'atténuation exponentielle du coefficient de transmission en fonction de la distance pointe/échantillon, à l'origine de la très grande résolution verticale d'un microscope à effet tunnel.

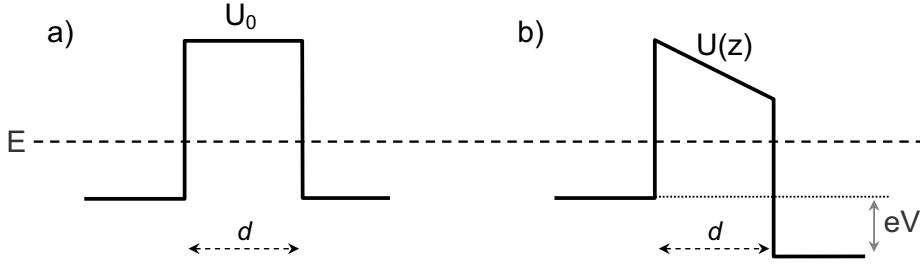


FIGURE 1.14 – Représentation schématique d'une jonction tunnel à partir d'un modèle de transmission d'une onde plane d'énergie E à travers une barrière de potentiel carrée (a) ou trapézoïdale (b). Dans ce dernier cas, la forme de la barrière est liée au décalage des niveaux de Fermi des deux électrodes en raison de la tension V appliquée sur la jonction.

Ce modèle est toutefois trop simpliste pour établir l'expression du courant tunnel et différentes approches ont été développées pour tenir compte de la complexité de la jonction tunnel. En particulier il faut prendre en compte la tension appliquée entre la pointe et la surface, conduisant à une barrière trapézoïdale (fig. 1.14-b) et intégrer dans le courant tunnel les états compris entre les niveaux de Fermi des deux électrodes. La densité de courant J est alors donnée si l'on tient compte de l'occupation des états à température non nulle par [34, 35, 36] :

$$J(E, z) = \frac{2e}{(2m)^2 \hbar} \cdot \int_0^\infty dE_z . [f(E) - f(E + eV)] . \int \int dk_x dk_y . T_r(E, z, V) \quad (1.25)$$

avec $E = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = E_{//} + E_z$. Cette expression tient compte du caractère tridimensionnel de la jonction et de la contribution des états ayant des composantes du vecteur

d'onde non normales à la surface. Le coefficient de transmission $T_r(E)$ peut être généralisé pour une forme quelconque de barrière et s'écrit :

$$T_r(E, z) = e^{(-\frac{4\pi}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m \cdot [U(z) - E_z]} dz)} \quad (1.26)$$

On peut remarquer qu'à énergie E fixée, la transmission est la plus importante pour E_z maximum, c'est à dire pour les états ayant un vecteur d'onde normal à la surface. Ce modèle simple de jonction tunnel montre donc qu'il y a une sélectivité angulaire de la conductance tunnel. Dans le cas de la microscopie et de la spectroscopie tunnel, cette sélectivité angulaire dépend fortement des propriétés structurales et électroniques de la pointe et peut avoir des conséquences importantes sur la forme des spectres mesurés.

1.4.2 Modèle de Tersoff Hamman

La description très générale présentée ci dessus reste globalement valable pour des jonctions réelles, mais l'approche à partir d'ondes planes ne permet pas de tenir compte de la structure électronique réelle des deux électrodes. Afin de modéliser de façon plus réaliste la jonction, Tersoff et Hamman [37], [38] ont proposé à partir du modèle de Bardeen [39] une description dans laquelle la pointe est considérée comme un puits de potentiel sphérique de hauteur de barrière ϕ , correspondant au travail de sortie du métal constituant la pointe. Pour une tension appliquée V entre la pointe et l'échantillon, le courant tunnel est donné par :

$$I_t = \frac{2\pi \cdot e}{\hbar} \sum_{s,t} f(E_t) [1 - f(E_s + e \cdot V)] |M_{t,s}|^2 \delta(E_t - E_s) \quad (1.27)$$

où $M_{t,s}$ est la matrice de transition tunnel entre les états ψ_t et ψ_s de la pointe et de la surface, et où $f(E)$ représente la fonction de Fermi. Dans la limite des faibles tensions (\approx qq mV) et à basse température cette expression se réduit à :

$$I_t = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot e^2 \cdot V \sum_{s,t} |M_{t,s}|^2 \delta(E_t - E_F) \delta(E_s - E_F). \quad (1.28)$$

Dans ce cas le courant tunnel provient uniquement des états au niveau de Fermi. La matrice de transfert est donnée par [39] :

$$M_{s,t} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \int d\vec{S} \cdot (\psi_t^* \vec{\nabla} \psi_s - \psi_s \vec{\nabla} \psi_t^*) \quad (1.29)$$

et fait intervenir le recouvrement de la fonction d'onde d'une électrode avec le gradient de l'autre électrode. Cet élément de matrice est alors évalué en exprimant d'une part la fonction d'onde de la pointe ψ_t comme une fonction de Bessel sphérique d'indice $l = 0$, correspondant à l'état fondamental du puits de potentiel sphérique, et d'autre part la fonction d'onde de la surface ψ_s comme une onde de Bloch pondérée par un préfacteur traduisant l'évanescence de l'onde vers le vide. On a ainsi :

$$\psi_s \propto \sum_G a_G \cdot e^{-(\kappa^2 + |\vec{k}_{//} + \vec{G}|^2)^{1/2} \cdot z} \cdot e^{i(\vec{k}_{//} + \vec{G})} \quad (1.30)$$

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque de la surface et $1/\kappa$, la longueur d'atténuation de l'onde dans le vide, et :

$$\psi_t \propto \frac{\kappa \cdot R \cdot e^{\kappa \cdot R}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} \cdot e^{-\kappa \cdot |\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (1.31)$$

avec les vecteurs \vec{R} , \vec{r} et \vec{r}_0 définis sur la figure 1.15. En injectant ces fonctions d'ondes dans l'expression de la matrice de transfert, il vient pour le courant tunnel :

$$I_t \propto 0.1R^2 \cdot V \cdot e^{-2\kappa R} \cdot \rho(\vec{r}_0, E_F). \quad (1.32)$$

Cette expression montre que dans les approximations du modèle, le courant est directement proportionnel à la densité d'états ρ au niveau de Fermi de l'échantillon, évaluée à la position \vec{r}_0 , correspondant au centre du rayon de courbure de la pointe.

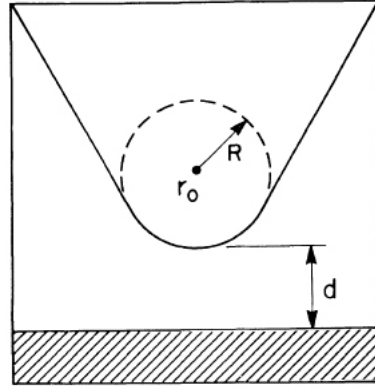


FIGURE 1.15 – Représentation schématique de la géométrie de la pointe. D'après [37].

Ce modèle traduit également la dépendance exponentielle du courant avec la distance pointe/surface, montrant que seuls les quelques atomes formant l'apex de la pointe vont être déterminants dans le mécanisme de transport tunnel. Cette approche a toutefois ses limites puis qu'elle n'est valable qu'à très faible tension (qq mV) et prédit une variation linéaire du courant avec celle ci, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Enfin, la structure électronique réelle de la pointe n'est absolument pas prise en compte ici. Les méthodes récentes de calculs ab-initio permettent maintenant de calculer la matrice de transfert à partir des fonctions d'ondes réelles de la surface et même de la pointe si celle ci peut être assimilée à un nano-cristal de topologie et de nature chimique connue.

1.4.3 Expression générale et dépendance en tension du courant tunnel

Pour des tensions allant de la centaine de mV à quelques volts, le courant tunnel doit être évalué en intégrant tous les états compris entre les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface, décalés par la tension appliquée (cf. figure 1.16).

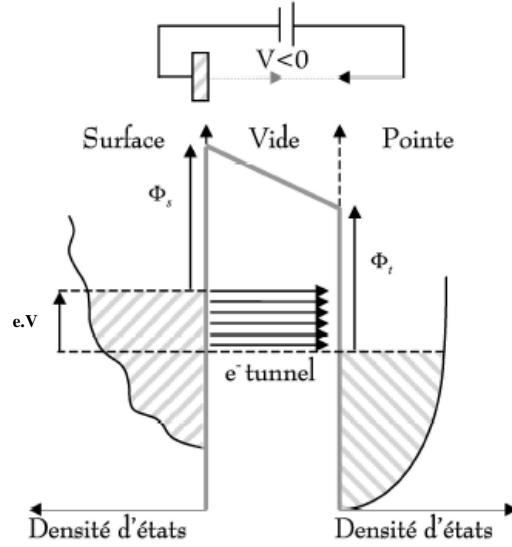


FIGURE 1.16 – Schéma montrant la contribution au courant tunnel des états électroniques pour une tension négative V appliquée à la l'échantillon.

Dans ce cas et si l'on tient compte de la température finie T , l'expression du courant prend la forme suivante [40, 41, 35] :

$$I_t(V, z) \propto \frac{eV}{\hbar} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) \rho_t(E \pm eV) T(E, z) g(E, T) dE \quad (1.33)$$

où ρ_s et ρ_t sont les densités d'états de la surface et de la pointe aux énergies respectives, $g(E, T) = f(E - eV, T) - f(E, T)$ et $T_r(E, z)$ est le coefficient de transmission donné par :

$$T_r(E, z) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{m \cdot [2\bar{\phi} - 2E_z \pm eV] \cdot z}\right) \quad (1.34)$$

Dans cette expression, dérivée de l'expression 1.26, $2\bar{\phi} = \phi_s + \phi_t$ et la barrière est considérée comme carrée, c'est à dire peu déformée par la tension ($eV \ll \bar{\phi}$). Il est commun de considérer, que sur la gamme de tension utilisée en microscopie ou spectroscopie tunnel, la densité d'états de la pointe est constante ou au moins monotone et que le facteur de transmission est indépendant de l'énergie. Le courant tunnel s'exprime alors simplement par :

$$I_t(V, z) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) [f(E - eV, T) - f(E, T)] dE \quad (1.35)$$

1.4.4 Application à la microscopie tunnel

Image à z constant

La dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe/échantillon peut être exploitée pour obtenir des informations sur la topographie des surfaces jusqu'à l'échelle atomique. Le mode opératoire le plus simple consiste à balayer latéralement la surface en maintenant la pointe à une distance de l'ordre du nanomètre et à enregistrer les variations du courant tunnel (cf. figure 1.17-b). Ce mode n'est cependant pas adapté à des surfaces très corruguées car les risques de collisions de la pointe avec la surface deviennent importants. Il nécessite de plus une très grande stabilité du STM et n'est donc généralement applicable que pour des surfaces extrêmement plates ou pour des images de petites tailles. Par ailleurs, les variations du courant enregistrées ne permettent pas d'obtenir une mesure directe des corrugations verticales.

Image à courant constant

Pour pallier à ces limitations, le mode très couramment utilisé en microscopie à effet tunnel consiste à maintenir le courant tunnel à une valeur constante I_0 , fixée par l'opérateur (courant de consigne) grâce à une boucle de contre-réaction qui adapte en temps réel² la distance pointe/échantillon. L'enregistrement des variations de la position de la pointe dans les trois directions de l'espace nous donne ainsi la topographie de la surface (cf. figure 1.17-a).

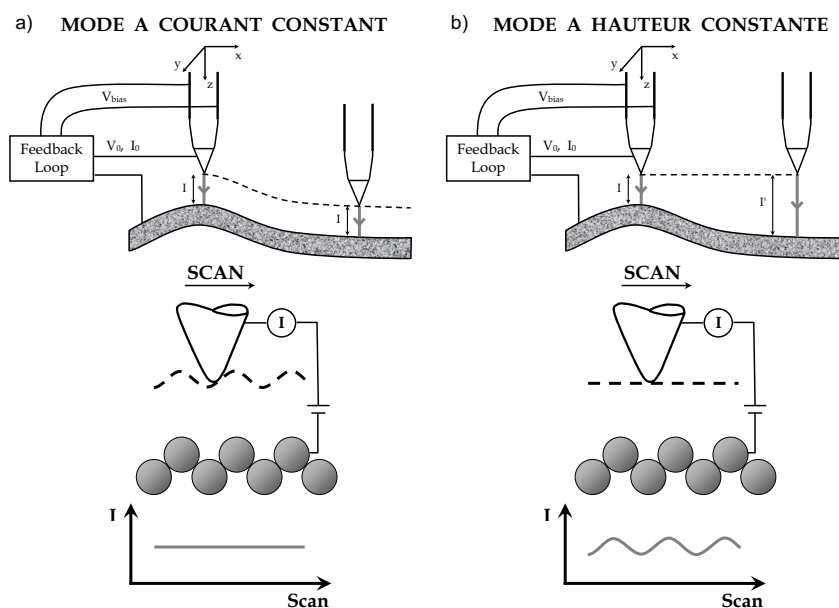


FIGURE 1.17 – Principe de fonctionnement d'un STM en mode courant constant (a) et z constant (b).

2. la vitesse de réponse est en fait un paramètre ajustable

Il est important de signaler ici que le signal obtenu n'est strictement topographique que si la densité d'états est uniforme sur la surface. En effet, en mode courant constant, des variations spatiales de la densité d'états à la surface se traduiront sur l'image par une variation de la distance pointe/surface et donc par des corrugations apparentes n'ayant rien à voir avec les propriétés structurales de l'échantillon et qui dépendront en général de la tension appliquée à la jonction.

Cet effet peut être illustré par la figures 1.18-a où nous avons reporté le signal topographique mesuré au dessus d'un îlot monoatomique d'Ag obtenu par croissance depuis un bord de marche sur la surface $Au(111)$. La monocouche d'argent apparaît plus haute de 0.3 \AA par rapport à la marche atomique de l'or, alors que si l'on considère uniquement la différence de paramètres cristallins la différence de hauteur ne devrait être que 0.02 \AA !

L'influence des propriétés électroniques sur le signal topographique est particulièrement important si seul un petit nombre d'états électroniques contribuent au courant tunnel. C'est par exemple le cas des images réalisées à très faible tension où le signal enregistré à courant constant reflète directement la densité d'état au niveau de Fermi comme le montre le modèle de Tersoff-Hamamm présenté plus haut. C'est ainsi qu'il est possible d'observer sur les images topographiques réalisées à la surface des métaux nobles, des oscillations de Friedel au voisinage des bords de marches ou des impuretés, provenant de la diffusion cohérente des états de Shockley (voir section 1.1.2).

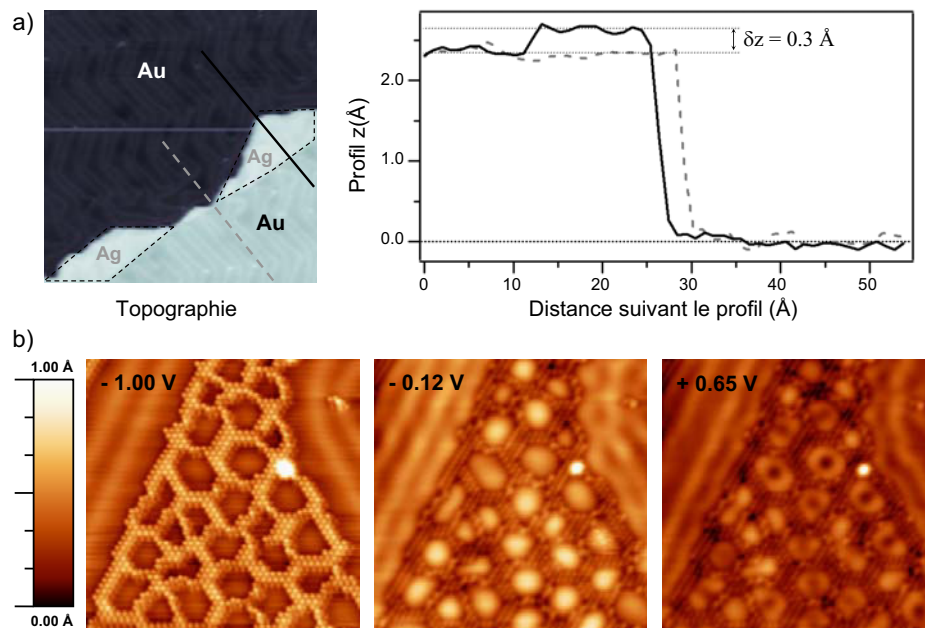


FIGURE 1.18 – a) Image topographique d'une fraction de monocouche d'argent déposé sur $Au(111)$ ($80 \times 80 \text{ nm}^2$, $V_{bias} = -0.316 \text{ V}$, $I_t = 0.844 \text{ nA}$), et profils associés montrant la différence de hauteur apparente du plan d'argent. b) Images topographiques à différentes tensions d'un dépôt de Chlore sur $Au(111)$ montrant des différences importantes dues à l'existence des modes quantiques dans les résonateurs formés ($23 \times 23 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$)

Les systèmes de puits quantiques pour lesquels les états présentent des résonances très localisées sont un autre exemple typique où les propriétés électroniques peuvent modifier de manière importante le signal topographique. Nous présentons par exemple sur la figure 1.18-b trois images enregistrées à des tensions différentes au dessus d'un résonateur quantique obtenu à partir d'un dépôt de chlore sur Au(111). Ces tensions correspondent à des énergies propres des états de puits quantiques qui s'y développent. On observe ainsi des différences importantes du signal topographique à l'intérieur des résonateurs.

1.4.5 Application à la spectroscopie tunnel

La dépendance du courant tunnel vis à vis de la densité d'états peut être mise à profit pour utiliser le STM comme une véritable sonde spectroscopique. En dérivant l'expression 1.35 par rapport à la tension V , nous obtenons la conductivité tunnel différentielle³ à la température T :

$$\frac{dI}{dV}(V, T) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) [f'(E - eV, T)] dE \quad (1.36)$$

La dérivée première de la fonction de Fermi notée $f'(E - eV, T)$ est une fonction de forme gaussienne centrée en $E = eV$ et dont la largeur à mi-hauteur vaut $\Delta(E) = 3.2k_B T$. A très basse température cette fonction tend vers une fonction de Dirac et la conductance tunnel est simplement proportionnelle à la densité d'états à l'énergie $E = eV$ ⁴ :

$$\frac{dI}{dV}(V, T = 0K) \propto \rho_s(eV) \quad (1.37)$$

Les mesures de spectroscopie tunnel consisteront donc à enregistrer cette quantité en fonction de la tension V et en n'importe quel point de la surface. S'il est a priori possible d'obtenir la conductance tunnel à partir de la dérivée numérique d'une caractéristique $I = f(V)$, nous avons toujours préféré utiliser une technique de détection synchrone (lock-in) que nous détaillerons plus loin. Cette technique permet en effet non seulement d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit mais également d'obtenir le signal de conductance tunnel en temps réel. Au cours de ce travail de thèse, nous avons effectué différents types de mesures spectroscopiques que nous allons décrire.

Spectres tunnel

Il s'agit dans ce cas de fixer la position de la pointe en un point choisi au dessus de la surface de l'échantillon et d'enregistrer la conductance tunnel au cours d'une rampe de tension. Nous obtenons ainsi un spectre de densité d'états au point (x, y) sur une gamme d'énergie fixée par la rampe de tension : $[eV_{min}; eV_{max}]$. On a ainsi :

$$\frac{dI}{dV}(V)|_{x,y} \propto \rho_s(E = eV)|_{x,y} \quad (1.38)$$

3. appelée dans la suite conductance tunnel

4. E_F prise égale à zéro.

En fonction du signe de la tension appliquée nous avons alors accès aux états occupés ($E < E_F$) ou inoccupés de l'échantillon. Ces mesures sont donc très complémentaires des mesures de photoémission.

Cartographies de conductance

Ce type de mesures consiste à enregistrer en même temps que l'image topographique, c'est à dire en boucle fermée⁵, le signal de conductance à la tension de stabilisation. Nous obtenons alors à priori une cartographie de la densité d'états de la surface à l'énergie $E = eV$.

$$\frac{dI}{dV}(x, y)|_V \propto \rho_s(x, y)|_{E=eV} \quad (1.39)$$

En réalité, avec ce mode opératoire (boucle fermée), nous n'enregistrons pas vraiment la densité d'états à hauteur constante puisque comme nous l'avons vu plus haut les variations spatiales de la densité d'états peuvent engendrer des variations de distance pointe/surface à courant constant. Ce point a par exemple été discuté par Li et al. [42] dans le cas des oscillations de Friedel qui se forment en bord de marches sur Ag(111). Par ailleurs, il faut prendre en compte le fait que lorsque des cartographies sont enregistrées à différentes tensions de consigne elles sont nécessairement réalisées à des distances pointe/surface différentes. En général, nous pourrions assimiler ce signal à une cartographie de densité d'états que dans le cas de tensions de consigne suffisamment importantes, conduisant à intégrer un grand nombre d'états dans le courant tunnel. Ce mode posera donc quelques problèmes pour les états au voisinage du niveau de Fermi.

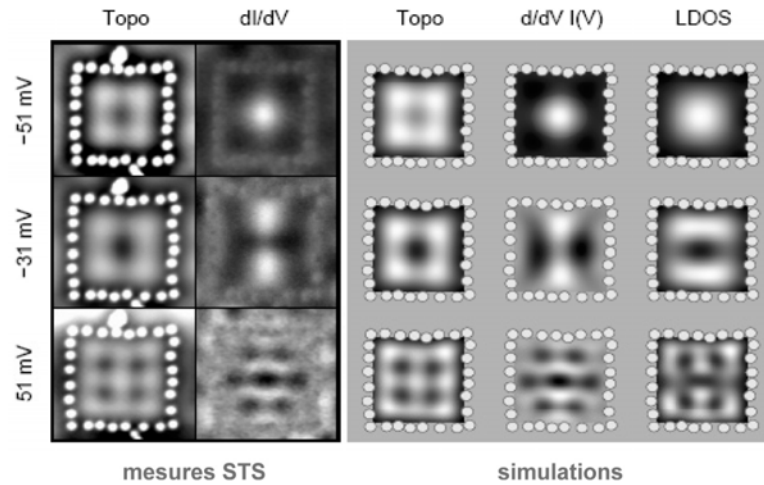


FIGURE 1.19 – (Gauche) Signal de topographie (topo) et de conductance tunnel (dI/dV) enregistrés dans un résonateur constitué d'atomes de Mn sur Ag(111) - (droite) Calculs de la densité d'états locale (LDOS), de la conductance et de la topographie à partir d'un formalisme de diffusion multiple. D'après [43].

5. i.e. avec la boucle de contre réaction du STM active.

Nous illustrons cet effet à partir des résultats obtenus par J. Kliewer et al [43] sur des résonateurs quantiques créés par manipulation atomique à sur la surface Ag(111). Ces données montrent que la LDOS (calculée à partir du formalisme de diffusion multiple) peut être très différente du signal de conductance dI/dV enregistrée en boucle fermée.

Cartographies LDOS

Afin de nous affranchir des limites imposées par les cartographies de conductance réalisées en boucle fermée, nous avons le plus souvent utilisé un mode de mesure consistant à enregistrer en chaque point de l'image un spectre complet en boucle ouverte, avec une stabilisation de la jonction (activation de la boucle de contre réaction) entre chaque spectre. Ce mode permet donc de choisir des paramètres de stabilisation courant/tension indépendamment de la gamme d'énergie sur laquelle portent les spectres. La tension de stabilisation est donc choisie suffisamment grande ($\simeq 1eV$) pour que le courant de stabilisation intègre suffisamment d'états électroniques et qu'on puisse considérer que chaque spectre est enregistré à la même distance de la surface. Dans ces conditions les données spectroscopiques sont collectées sous forme d'une matrice tridimensionnelle à partir de laquelle il est possible d'extraire soit un spectre de densité d'états en n'importe quel point soit une cartographie de densité d'états à n'importe quelle énergie comprise entre $e.V_{min}$ et $e.V_{max}$ (cf. figure 1.20).

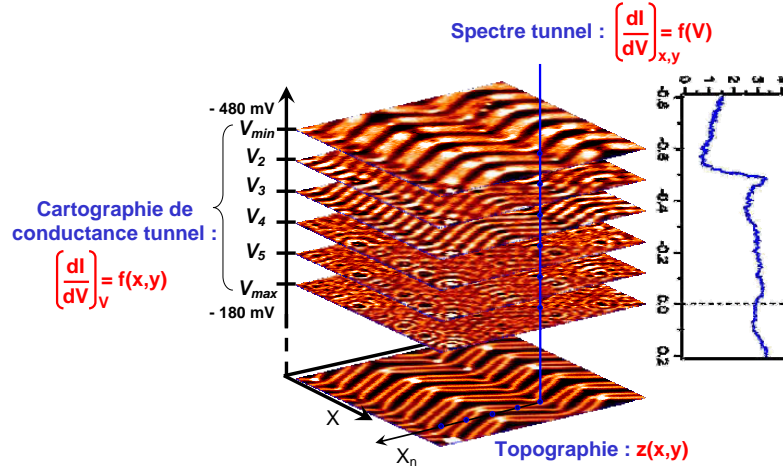


FIGURE 1.20 – Schéma de principe de l'acquisition en boucle ouverte des cartographies de LDOS.

Influence de la température

A température non nulle, l'expression 1.36 montre que la densité d'états sera simplement convoluée par une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est donnée par $\Delta E_T = 3.2kT$. Il est important de noter que la fonction de Fermi qui intervient ici est la fonction de Fermi de la pointe. Expérimentalement, la température de la pointe sera donc un facteur limitant pour la résolution en énergie des mesures spectroscopiques. Cette

limite est parfaitement illustrée par l'évolution de la résolution du gap supraconducteur de $NbSe_2$ pour différentes températures (cf. figure 1.21-a). Avec une température très basse (315 mK) et une modulation très faible ($< 25\mu V$) (cf. section suivante), une résolution très importante de $\Delta E = 85\mu V$ peut être atteinte.

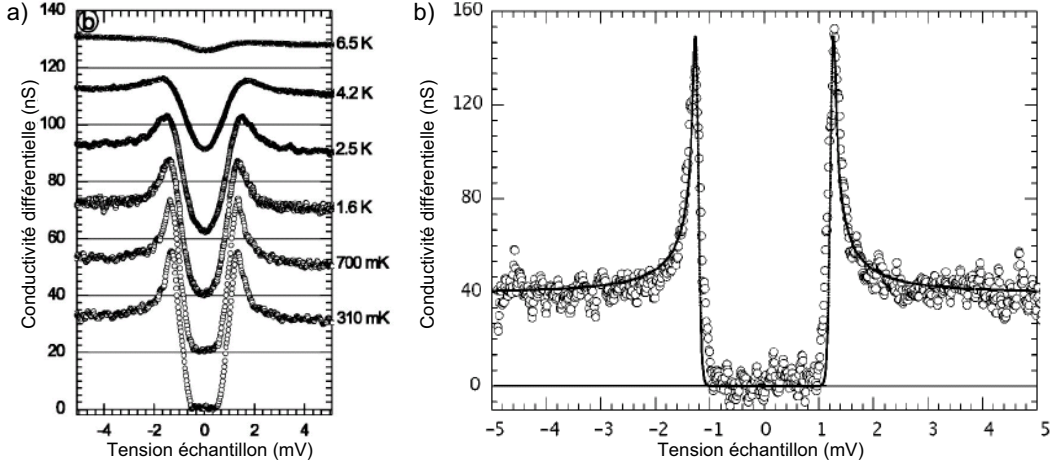


FIGURE 1.21 – a) Spectres dI/dV mesurés par détection synchrone sur $NbSe_2$ à l'aide d'une pointe tungstène et sous champ magnétique nul. La mesure de température est donnée pour chaque spectre. Paramètres de stabilisation : $I_t = 0.2nA$, $V_{bias} = 6mV$, $V_{mod} = 24\mu V_{rms}$. b) Spectre dI/dV mesuré avec une pointe Nb sur une surface $W(110)$. Paramètres de stabilisation : $I_t = 0.2nA$, $V_{bias} = -5mV$, $V_{mod} = 20\mu V_{rms}$, $T = 315mK$. D'après [44].

1.5 STS appliquée aux états de Shockley

1.5.1 Détermination de l'énergie de bas de bande

La spectroscopie tunnel en tant que sonde de la densité d'états en surface est donc particulièrement bien adaptée à l'étude des états électroniques dans les gaz 2D des métaux nobles. Depuis les mesures pionnières de Jaklevic et al. [JVST1990], un nombre considérable de travaux ont été publiés sur les états de Shockley des métaux nobles $Au(111)$, $Cu(111)$ et $Ag(111)$. Pour ces systèmes, il est facile de calculer la densité d'états et de prédire la forme des spectres ou des cartographies de LDOS au moins pour un certain nombre de situations. La densité d'états associée aux états de Shockley pour une surface idéale est donnée par l'expression suivante où Θ est la fonction d'Heaviside :

$$\rho_{2D} = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \Theta(E - E_{\bar{\Gamma}}) = \rho_0 \Theta(E - E_{\bar{\Gamma}}) \quad (1.40)$$

La densité d'états est donc nulle en dessous de l'énergie de bas de bande $E_{\bar{\Gamma}}$ et constante pour toute énergie $E > E_{\bar{\Gamma}}$. Un spectre de conductance doit donc présenter une forme de

marche avec un seuil permettant de déterminer l'énergie du bas de bande $E_{\bar{\Gamma}}$ de l'état de Shockley. Cette situation est illustrée dans les figures 1.22 (a) à (e).

Pour une tension de jonction V telle que $eV < E_{\bar{\Gamma}}$ (cf. figure 1.22-a), tous les électrons de la bande de l'état de Shockley contribuent au courant tunnel. Le courant est alors indépendant de la tension (fig. 1.22-b). Pour V telle que $E_{\bar{\Gamma}} < eV < 0$, une partie des électrons peuplant la bande de surface ne contribuent plus au courant qui augmente alors linéairement avec la tension (cf. figure 1.22-a et 1.22-b). Enfin pour $E > 0$ le sens du courant s'inverse, mais la variation reste linéaire avec la tension. Les spectres de conductance théoriques et expérimentaux (cf. figure 1.22-f et g) sont bien en accord avec la dérivée des caractéristiques $I(V)$ présentées.

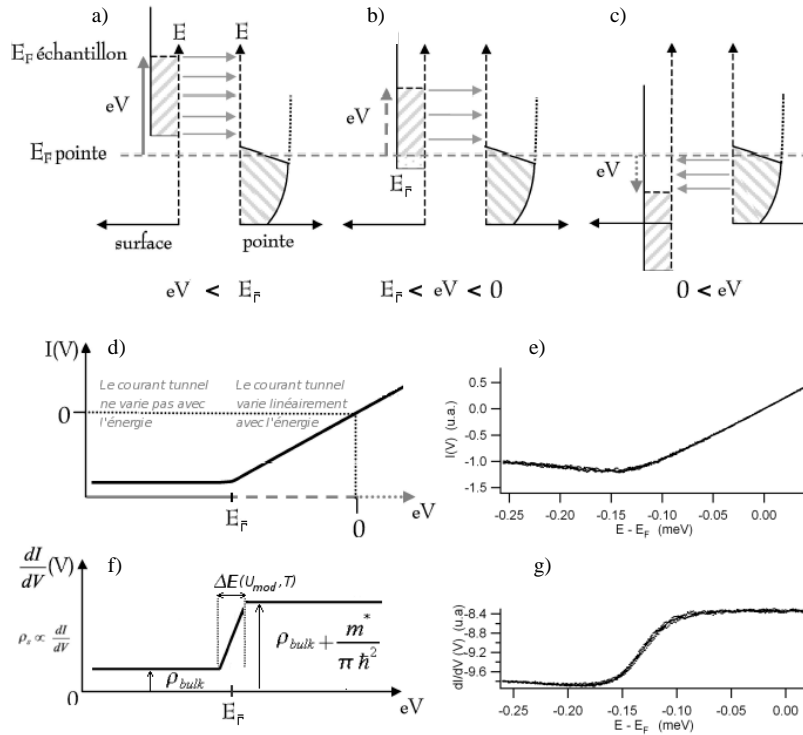


FIGURE 1.22 – Spectroscopie tunnel sur un gaz 2D d'électrons libres. Les figures (a), (b) et (c) illustrent le diagramme en énergie de la jonction et les électrons participant au courant en fonction de la tension appliquée. Les images (d) à (g) comparent les caractéristiques $I(V)$ et les spectres de conductance théoriques (gauche) et expérimentaux (droite) obtenus sur un film d'argent épitaxié sur Au(111).

Nous reportons sur la table 1.1 les valeurs des énergies de bas de bande pour les trois métaux nobles déterminées par STS et par photoémission résolue en angle.

1.5.2 Résolution expérimentale et temps de vie

La courbe expérimentale de conductance tunnel présentée dans la figure 1.22-g, fait apparaître un front ascendant à l'énergie du bas de bande $E_{\bar{\Gamma}}$ qui n'est pas parfaitement

| | Cu(111) | | Au(111) | | Ag(111) | |
|-----------------|-------------|-----------|-------------|-----------|----------|-----------|
| | STM) | PES | STM | PES | STM | PES |
| $E_0(meV)$ | -445 (a)(d) | -435 (b) | -505 (a) | -487(b) | -67 (a) | -63 (b) |
| m^*/m_{e-} | 0.38 (d) | 0.412 (b) | 0.27 (b)(c) | 0.255 (b) | 0.40 (c) | 0.397 (b) |
| $\Gamma_0(meV)$ | 24.0 (a) | 23.0 (b) | 18.0 (a) | 21.0 (b) | 6.0 (a) | 6.2 |
| $\tau_0(fs)$ | 27 | 31 | 40 | 34.3 | 120 | 116 |

TABLE 1.1 – Paramètres de la bande de l'état de Shockley sur les trois métaux nobles déterminés par STS et ARPES. D'après (a) [19], (b) [10], (c) [13], (d) [45].

abrupte, mais présente un élargissement $\Delta(E) \approx 50 meV$ lié d'une part à la limite de résolution expérimentale, et d'autre part aux mécanismes d'élargissement intrinsèques, associés au temps de vie fini de l'état de Shockley (cf. section 1.1.3). En plus de la température qui intervient dans la résolution expérimentale, la méthode de détection synchrone que nous utilisons pour l'acquisition de la conductance tunnel induit un élargissement instrumental ΔE_m lié à la modulation que nous imposons sur la tension de jonction. La largeur totale en énergie du seuil au bas de bande peut s'exprimer en fonction de ces différentes contributions par ⁶ :

$$\Delta(E) \approx \frac{1}{2} \sqrt{\Delta E_T^2 + \Delta E_m^2 + \Delta E_\tau^2} \quad (1.41)$$

où les ΔE_i sont les largeurs à mi-hauteur des différentes contributions. Nous approximons ici la fonction exacte provenant de la réponse du lock-in, par laquelle est convoluée le signal (qui est en fait une fonction circulaire [46, 47]), par une gaussienne de largeur à mi-hauteur $\sqrt{5}eV_m$ où V_m est l'amplitude RMS de la tension de modulation. Une estimation de ces différentes contributions est reportée dans la table 1.2 pour des mesures à 5 K sur l'état de surface de Cu(111).

| | ΔE_τ | ΔE_T | ΔE_m | ΔE_{total} |
|-------------|-----------------|--------------|--------------|--------------------|
| $V = 10 mV$ | 24 meV | 1.5 meV | 22 meV | 16 meV |
| $V = 5 mV$ | 24 meV | 1.5 meV | 11 meV | 13 meV |

TABLE 1.2 – Table montrant les différentes contributions à l'élargissement total pour des mesures à 5 K sur Cu(111) et pour deux valeurs de la tension de modulation.

On remarque donc qu'à basse température, l'élargissement lié à la tension de modulation peut être du même ordre de grandeur que la largeur intrinsèque de l'état de surface. Cette tension devra donc être dans la mesure du possible réduite à quelques mV , notamment pour les mesures sur l'état de surface de l'argent dont la largeur naturelle est $\Delta E_\tau \simeq 6 meV$. Ainsi pour des mesures à basse température et à faible tension de modulation, la mesure de la largeur du front à $E = E_{\bar{\Gamma}}$ donne accès au temps de vie des états de Shockley à l'énergie de bas de bande. Li et al. [18] ont en effet montré qu'il existe une relation linéaire entre la self-energy $\Sigma = \Gamma/2$ et la largeur du front Δ au bas de bande

6. une discussion détaillée de ces problèmes de résolution expérimentale peut être trouvée dans [46, 47]

(voir figure 1.23) :

$$\Delta = 0.9\pi\Sigma \left[1 + O\left(\frac{k_B T}{\Sigma}\right)^2 \right] \quad (1.42)$$

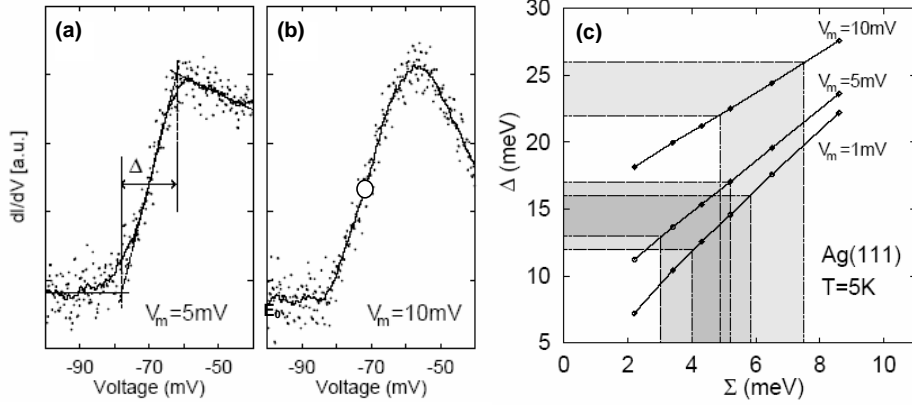


FIGURE 1.23 – a) et b) Spectres caractéristiques de conductance tunnel enregistrée sur Ag(111) au voisinage du bas de bande. c) Relation linéaire entre la self-energy Σ et la largeur du front Δ pour différentes valeurs de la tension de modulation. D’après [18]

Cette méthode a été appliquée pour les autres métaux nobles par J. Kliewer et al. [19]. Les spectres sont reportés sur la figure 1.24). La mesure de la largeur du seuil au bas de bande pour les trois surfaces a conduit aux valeurs reportées dans la table 1.1.

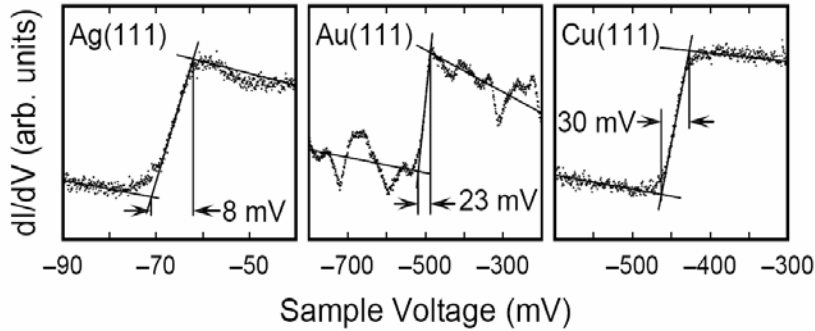


FIGURE 1.24 – Spectres de conductance tunnel enregistrés sur Ag(111), Au(111) et Cu(111). La largeur du seuil est donnée pour chaque surface et permet de déterminer le temps de vie. D’après [19].

1.5.3 Résolution en k

Dans la section 1.2.1, nous avons vu que le courant tunnel portait sur une intégrale impliquant les composantes du vecteur d’onde parallèle à la surface. La spectroscopie tunnel

n'est donc pas, en principe une technique résolue dans l'espace réciproque contrairement à la photoémission angulaire. Cependant, l'interaction de l'état de Shockley avec les défauts en surface (cf. section 1.1.4) qui conduit à la formation d'ondes stationnaires permet d'avoir accès aux composantes planaires du vecteur d'onde, au moins pour une partie de la bande.

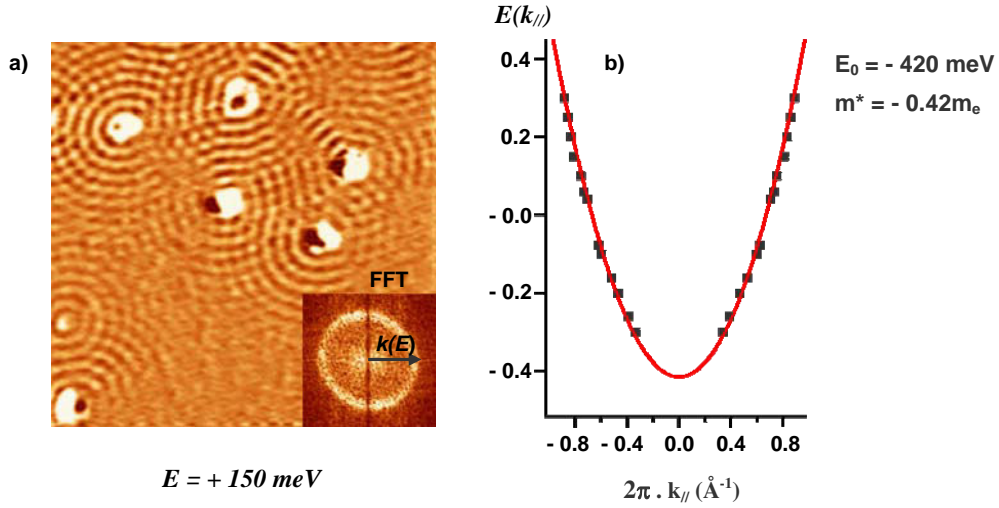


FIGURE 1.25 – a) Cartographie de conductance tunnel montrant les ondes stationnaires au voisinage d'impuretés à la surface de Cu(111). $T=60 \text{ K}$. b) Dispersion $E(k)$ reconstruite à partir de la FFT des images de conductance (voir insert en a).

Nous reportons sur la figure 1.25-a le diagramme d'ondes stationnaires observées au voisinage d'une impureté à la surface de Cu(111). Cette image de conductance a été enregistrée pour une tension correspondant à l'énergie $+150 \text{ meV}$. A partir de la transformée de Fourier de cette image (voir insert figure 1.25-a), il est possible de déterminer la valeur du vecteur d'onde associé $k(E) = 0.089 \text{\AA}^{-1}$. En analysant ainsi les images de conductance tunnel enregistrées pour différentes tensions (telles que celles présentées dans la section 1.1.4 - figure 1.6) nous pouvons alors reconstruire la dispersion $E(k_{//})$. La dispersion que nous obtenons sur la surface de cuivre (111) est reportée sur la figure 1.25-b. Les points expérimentaux s'ajustent parfaitement avec une dispersion parabolique dont les caractéristiques (énergie de bas de bande E_0 et masse effective m^*) sont en bon accord avec celles que nous pouvons déterminer par photoémission. Depuis les premières études de Y. Hasegawa et Ph. Avouris sur l'Au(111) [48], ce type d'analyse des diagrammes d'ondes stationnaires a été repris par différents auteurs pour obtenir la dispersion de l'état de surface sur Ag(111)[13, 14], Cu(111)[45] et Au(111)[13].

Chapitre 2

Surfaces vicinales reconstruites

v -Au(111)

2.1 Problématique

Nous présentons l'étude de surfaces particulières, très utilisées comme substrats nanostructurés : les surfaces vicinales d'Au(111) que nous noterons par la suite v -Au(111). Nous nous intéresserons aux propriétés de l'état de surface et montrerons comment la structure atomique de la surface, et en particulier sa double périodicité associée au réseau de marche et à la reconstruction dans les terrasses, se reflète sur les propriétés électroniques.

La présence sur les faces vicinales d'une grande densité de bords de marche et/ou d'une reconstruction de surface peut modifier considérablement les mécanismes de croissance par rapport à ceux observés sur les surfaces plates. Depuis une quinzaine d'années, l'utilisation comme substrat de surfaces vicinales et en particulier celles de l'Au(111), présente un attrait croissant pour la réalisation de systèmes auto-organisés de nanostructures métalliques unidimensionnelles [49], [50] ou bidimensionnelles [51], ou encore de molécules [52]. Pour ces surfaces métalliques présentant un état électronique de surface¹, la réduction de la dimensionnalité induite par la vicinalité leur confère des propriétés électroniques intéressantes. Une bonne caractérisation et une bonne compréhension de ces propriétés peuvent ainsi permettre d'utiliser ces surfaces comme une sorte de laboratoire quantique. Il est alors possible par exemple d'analyser finement les perturbations dans la densité d'états générée par la présence d'atomes uniques [53], [54], [55] de molécules [56], ou encore de nanostructures [57] interagissant avec la surface nanostructurée du substrat. De plus l'ordre à grande distance, permis généralement par ces surfaces vicinales, autorise l'étude de ces mécanismes avec un très grand nombre de techniques intégrant généralement spatialement à l'échelle du micron, comme par exemple la photoémission résolue en angle [58].

Dans ce chapitre, nous présenterons donc une étude des propriétés électroniques de

1. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les surfaces de métaux nobles correspondant aux faces d'empilement dense présentent des états électroniques de type sp , localisés à la surface et se comportant comme un gaz bidimensionnel d'électrons quasi libres. Ces systèmes modèles permettent d'étudier les processus élémentaires de la physique du solide et des surfaces.

faces vicinales reconstruites de l’Au(111), réalisée à l’aide de deux techniques complémentaires de spectroscopie à haute résolution : la spectroscopie tunnel et la photoémission résolue en angle. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l’étude de ces surfaces dans la direction perpendiculaire aux marches. Puis nous présenterons les résultats dépendant de la reconstruction de surface, et obtenus dans la direction parallèle aux marches. L’analyse de ces mesures sera très largement détaillée pour la surface d’Au(23 23 21) et nous les comparerons simplement à ceux de la surface d’Au(788) qui présentent de nombreuses similitudes.

2.2 Propriétés structurales des v -Au(111)

2.2.1 Introduction

Les surfaces vicinales d’Au(111), que nous noterons par la suite v -Au(111), correspondent à des surfaces dont la normale présente une faible désorientation par rapport à la direction [111]. Pour des angles particuliers nous pouvons obtenir un réseau bien ordonné de marches dont la taille dépend directement de l’angle de désorientation. Mais intéressons nous tout d’abord aux propriétés structurales de la surface dense d’Au(111), qui présente naturellement une reconstruction de surface stable à température ambiante.

2.2.2 Propriétés structurales du substrat d’Au(111)

L’or cristallise dans une structure cubique faces centrées (fcc) avec un paramètre de maille de 4.08 Å. Les plans (111) correspondent aux plans les plus denses du cristal et présentent une structure hexagonale. De par la plus faible coordination des atomes de surface par rapport à ceux du volume, la structure atomique de la surface s’en trouve modifiée. Les atomes de surface ont alors tendance à réduire leur paramètre de maille pour compenser la diminution de leur coordination, alors que ceux du volume cherchent à imposer leur paramètre de maille. Ainsi dans la direction [1-10], 23 atomes de surface se placent sur 22 atomes du volume, induisant une contraction uniaxiale de 4,55 %. La contrainte élastique ainsi générée est alors relaxée par l’apparition de fautes d’empilement atomique organisées périodiquement. Cet arrangement atomique particulier correspond à une reconstruction de surface (cf. figure 2.1-a) dont la cellule élémentaire correspond à $22 \times \sqrt{3}$ par rapport à la maille de volume [59],[60],[61]. Malgré la plus grande densité d’atomes en surface, la coordination locale reste hexagonale. De par la présence de corrugations du potentiel fourni par le second plan atomique, la contraction n’est pas uniforme. Les atomes de surface préfèrent alors occuper préférentiellement des sites de plus basse énergie lesquels sont les 3 différents sites ”creux” de l’empilement fcc (prolongement de l’empilement des atomes du volume). Pour les sites alternatifs correspondant à l’empilement hcp , l’énergie de liaison est plus petite [62]. La structure de plus basse énergie pour la surface est par conséquent constituée de la succession de domaines fcc et de plus petits domaines hcp . Entre ces deux types de domaines, les atomes occupent une position intermédiaire toujours dans un empilement compact. Cette région de transition, appelée faute d’empilement ou ligne de discommensurabilité, est à l’origine des corrugations de la surface observables par STM

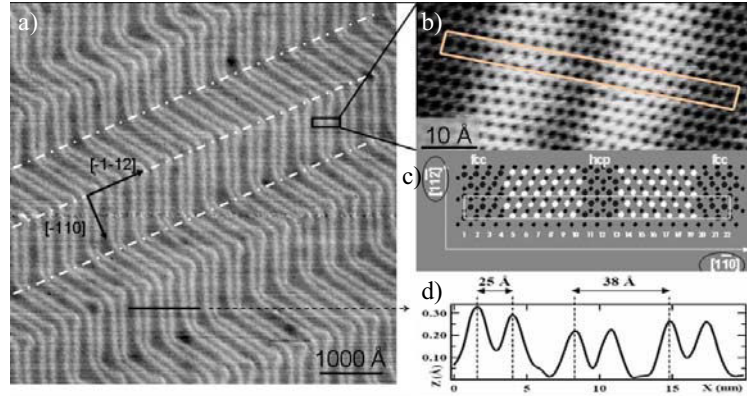


FIGURE 2.1 – a) Image STM montrant la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ de la surface d’Au(111) à grande échelle. b) Résolution atomique sur la reconstruction en "zig-zag" montrant l’empilement des atomes. c) Schéma de l’empilement atomique de la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$. d) Profil pris sur l’image (a) montrant les corrugations de 0.2 \AA des lignes de discommensuration par rapport au plan de surface. Adaptation d’après [61]

($0,2 \text{ \AA}$ par rapport au plan de la surface). La reconstruction ainsi formée a une période de 63 \AA , notée L_{SF} , avec une largeur de 38 \AA et 25 \AA respectivement pour les domaines *fcc* et *hcp* (cf. figure 2.1-b).

La surface (111) étant de symétrie hexagonale, les directions $[1-10]$, $[-1-10]$ et $[01-1]$ sont équivalentes. La reconstruction peut donc se développer indifféremment dans ces trois directions à 120° et former à l’équilibre thermodynamique une structure à grande échelle de type «chevron ou zigzag» (cf. figure 2.1-a). En s’appuyant sur des travaux théoriques [63],[64], Narasimhan avec des résultats de dynamique moléculaire a montré que grâce à la présence de plusieurs orientations de la reconstruction et d’une contrainte anisotrope en surface, les interactions élastiques à longues distances stabilisaient bien la reconstruction en chevrons de la surface d’Au(111) [65].

La présence de marches à la surface d’Au(111) entraîne aussi localement une relaxation des contraintes élastiques en surface. Près des bords de marche, ce mécanisme perturbe donc la structure de la reconstruction de surface [66]. En s’appuyant sur des mesures STM et en utilisant le principe de minimalisation de l’énergie en bord de marche, Repain et al. ont montré que les lignes de discommensuration de la reconstruction coupent perpendiculairement les bords de marche de type $\{111\}$ alignés dans la direction cristallographique $[11-2]$ (microfacettes triangulaires). Dans la direction opposée $[-1-12]$, une ligne de discommensuration se met en place parallèlement sur la terrasse inférieure des bords de marche $\{100\}$ (microfacettes carrées) permettant ainsi d’obtenir un empilement de type *fcc* au bas de la marche [67]. L’énergie des bords de marche de l’or pour une structure type $\{111\}$ se trouve être plus faible que pour une structure type $\{100\}$ [68]. Sur la figure 2.2, nous pouvons ainsi observer soit la reconstruction "reboucler" près des bords de marche $\{100\}$, soit couper perpendiculairement des bords de marche $\{100\}$ microfacettés localement en

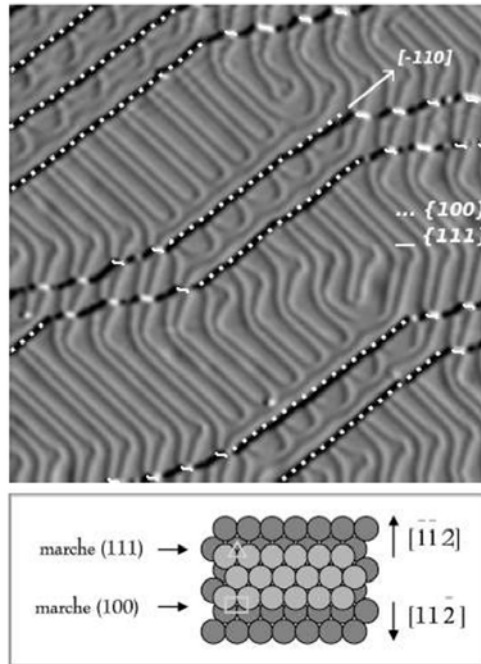


FIGURE 2.2 – Image en courant de la surface d’Au(111) montrant l’influence de la nature des bords de marche sur le motif de la reconstruction (haut). Empilement de sphères dures montrant la structure des marches $\{111\}$ et $\{100\}$ (bas).

$\{111\}$, abaissant de ce fait son énergie.

Cette interaction entre la reconstruction de l’Au(111) et la structure des bords de marche peut se montrer décisive dans le choix des surfaces vicinales. Dans notre cas, nous avons focalisé notre étude sur des surfaces vicinales reconstruites présentant des marches de type $\{111\}$.

2.2.3 Propriétés structurales des v -Au(111)

Les surfaces vicinales (111) utilisées dans le cadre de cette étude furent produites par la société SPL². A partir de monocristaux d’Au(111), les surfaces vicinales sont obtenues par attaque électrochimique selon certains angles avec une incertitude inférieure à $0,1^\circ$, garantis par des mesures de diffraction X (pics de Bragg). Un faible angle de désorientation par rapport à la direction $[111]$ (α) est choisi de telle sorte à obtenir une orientation azimutale de la surface optique correspondant à un empilement compact des atomes (cf. figure 2.3).

Les terrasses ainsi formées sont alors dans le plan de haute symétrie (111) et sont séparées par des marches de hauteur monoatomique ($h = 2.35 \text{ \AA}$). De la même manière, en choisissant pour l’orientation des bords de marche une direction de haute symétrie

2. Surface Preparation Laboratory.

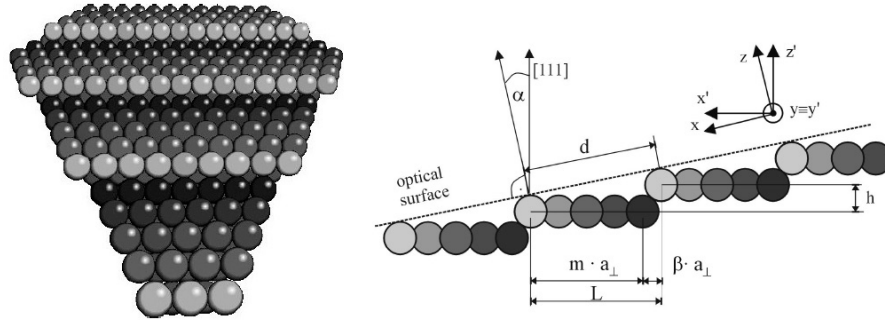


FIGURE 2.3 – Schéma d'une surface vicinale vue de face (gauche). Vue de côté de la même surface montrant les différents paramètres caractéristiques (droite).

correspondant à un plan cristallographiquement dense, les bords de marche présentent alors un minimum de défauts (coins). Dans notre cas, les bords de marches des surfaces vicinales sont alignés selon la direction $[-110]$. Enfin ces deux surfaces vicinales ont été choisies pour leur angle de désorientation par rapport au plan (111) dans la direction azimutale $[-211]$ qui permet d'obtenir sur l'ensemble de l'échantillon des marches de type 111. Sur la figure 2.4, nous présentons des images STM de la topographie des surfaces vicinales utilisées, montrant ainsi le réseau régulier de marches induit par la vicinalité. La distribution de largeur de terrasses pour les vicinales d' Au(788) et Au(23 23 21), est centrée respectivement sur $L = 38 \text{ \AA}$ et 57 \AA , avec des largeurs à mi hauteur inférieures à 6 \AA . Les angles de désorientation mesurés sont respectivement de 3.5° et 2.3° .

Nous pouvons de plus observer que l'interaction répulsive entre bords de marches [69], [70] favorise bien la stabilité des surfaces vicinales. En effet, les distributions de taille de terrasses sont d'autant plus étroites que la largeur des terrasses est petite, c'est à dire que l'interaction entre bords de marche est grande.

Comme décrit précédemment pour la surface d' Au(111), la présence de bords de marche modifie la structure de la reconstruction. En raison de la taille limitée des terrasses, celle-ci est alors restreinte à des paires de lignes de discommensuration coupant perpendiculairement les bords de marche $\{111\}$ et qui définissent une nouvelle périodicité dans la direction parallèle aux bords de marche. Les corrugations de ces fautes d'empilement sont d'environ 0.2 \AA comme dans le cas de la surface d' Au(111). Les distributions de taille, présentées sur la figure 2.4, pour les largeurs de terrasse mais aussi pour la période de la reconstruction sont très piquées reflétant ainsi le très bon ordre de ces surfaces à la fois dans les directions parallèle et perpendiculaire aux bords de marche.

De plus la période de la reconstruction dépend de la largeur correspondante des terrasses. Nous pouvons remarquer deux points importants. Premièrement pour une distance marche-marche supérieure à environ 6-7 nm, c'est à dire pour des marches plus larges que dans le cas de la surface d' Au(23 23 21), l'interaction marche-marche devient négligeable, ne stabilisant plus les vicinales de plus faible angle de désorientation, et la reconstruction

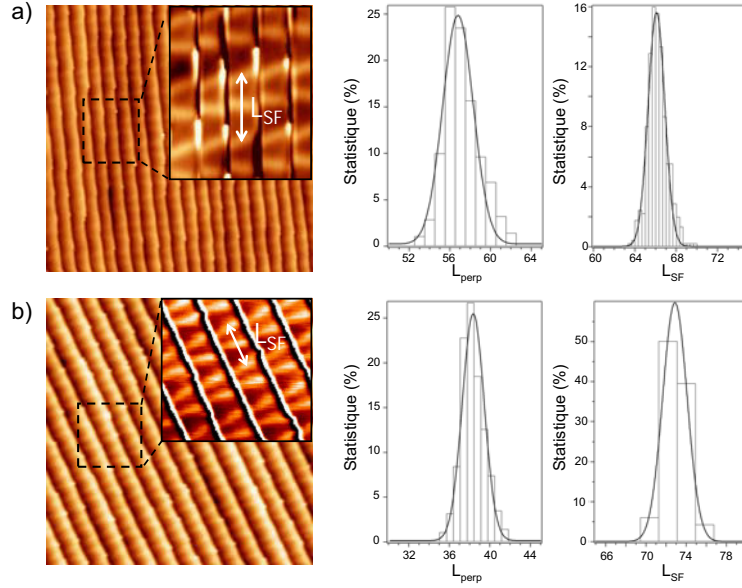


FIGURE 2.4 – Images STM des surfaces vicinales v -Au(111) avec leurs distributions de taille respective pour la largeur de terrasse ainsi que pour la période de leur reconstruction. Surface d’Au(788) (a) et d’Au(23, 23, 21) (b).

n’est plus que perturbée localement, conservant ainsi la même période que la surface plate (63 Å). Deuxièmement, à mesure que la distance marche-marche diminue et donc que l’interaction entre bords de marche augmente, nous pouvons observer une augmentation de la période de la reconstruction reflétant simplement une diminution des contraintes élastiques. Nous trouvons ainsi une période de 65 Å pour la surface d’Au(23 23 21) ($L=57$ Å), de 72 Å pour l’Au(788) ($L=38$ Å) et de 76 Å pour une accumulation de terrasses présentant une largeur plus petites, le relâchement des contraintes est tel que les surfaces ne sont plus reconstruites [67].

Pour résumer, les surfaces vicinales reconstruites utilisées sont donc des surfaces très bien ordonnées. Elles présentent à la fois un réseau régulier unidimensionnel de bords de marches et une reconstruction monodomaine caractérisée par l’alternance de domaines *hcp* et *fcc* dans l’autre direction. L’angle de désorientation par rapport au plan (111), différent pour les surfaces d’Au(788) et d’Au(23 23 21), intervient à la fois sur la largeur des terrasses mais aussi sur la période de la reconstruction. La possibilité d’imager par spectroscopie tunnel à basse température les ondes stationnaires d’un gaz bidimensionnel d’électrons sur des surfaces d’empilement compact, comme celle de Cu(111)[3],[21] font de ces systèmes des outils idéaux pour réaliser un grand nombre d’expériences fondamentales. Le comportement ondulatoire des électrons de surfaces est alors évident, comme dans le cas du confinement électronique d’un 2DEG par deux bords de marche parallèles. Cette étude réalisée pour la première fois par Bürgi et al., fut analysée comme un résonateur de type Fabry-Pérot [71]. Cette forte analogie avec les théories optiques se retrouve dans

l'étude des très célèbres corrals quantiques [45] ou encore de la mise en évidence des lois de Snell pour les électrons de surface par Repp et al. [72].

2.3 Propriétés électroniques de la surface de l'Au(111)

Nous avons vu que la surface d'Au(111) présente une reconstruction de surface résultant d'une contraction uniaxiale dans le plan de la surface. Les atomes de surface occupent alors trois différents sites d'empilement atomique, soit de type cubique faces centrées (empilement *fcc* [ABCABCAB...]) comme pour les atomes de volume, soit de type hexagonal compact (empilement *hcp* [ABABABA...]) ou encore en position intermédiaire, à l'origine des fautes d'empilement facilement identifiables par microscopie à effet tunnel. Nous allons montrer que ces régions présentent des propriétés électroniques différentes.

2.3.1 Etude par STM/STS

Fujita et al. [73] ont étudié l'influence de cette reconstruction sur les ondes stationnaires de la LDOS résultant de l'interférence d'ondes électroniques en bord de marche, et montré qu'elle pouvait alors, pour les électrons de l'état de surface, servir de guide d'ondes suivant les lignes de discommensurabilité.

Etude de Chen

Si l'on s'intéresse maintenant à la direction perpendiculaire à cette reconstruction, les travaux de Chen et al. [74] ont montré que cette reconstruction agit localement comme un super-réseau pour les électrons de l'état de surface. Le potentiel périodique associé à l'alternance de domaines d'empilements différents se reflète alors dans les mesures de densité d'états locale. Les électrons de surface possédant une faible énergie cinétique sont alors principalement localisés dans les régions de plus basse énergie potentielle, identifiable par le pic à -480 meV dans le spectre de conductance tunnel pris au dessus des domaines *hcp* (cf. figure 2.5 alors que les électrons de plus haute énergie ont une probabilité de présence maximale dans les domaines *fcc* à -430 meV). A l'aide d'un modèle de Krönig-Penney de même périodicité que celle de la reconstruction, Chen et al. expliquèrent la différence observée au voisinage de l'énergie du bas de bande sur les spectres réalisés sur les différents domaines. Le meilleur accord théorie/expérience est obtenu avec une différence de $25 \pm 5\text{ meV}$ entre les régions *fcc* et *hcp*, seul paramètre ajustable de leur simulation.

Etude de Bürgi

Ces travaux ont ensuite été poursuivis par Bürgi et al. [75] qui développèrent une approche permettant de cartographier directement le potentiel électronique de surface. En effet d'après le théorème de Hohenberg-Kohn [76], il est possible, à partir de la densité électronique de l'état fondamental, de déterminer complètement le potentiel extérieur agissant sur un système électronique. Dans le cas de la surface d'Au(111), la densité d'états totale accessible par spectroscopie tunnel est principalement due à l'état de Shockley. Le

potentiel périodique induit par la reconstruction de surface est faible et peut être modélisé en appliquant la théorie de la réponse linéaire sur ces mesures de densité électronique. Nous présentons sur la figure 2.6 le potentiel électronique $U(x)$ perpendiculairement aux lignes de discommensurabilité obtenu par cette approche [75].

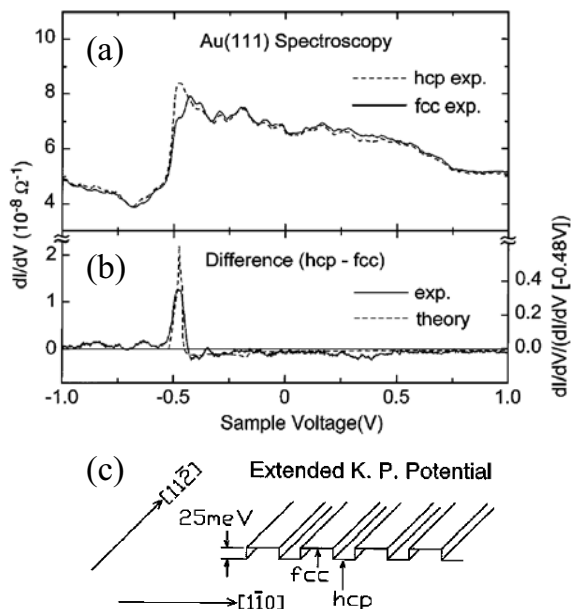


FIGURE 2.5 – a) Spectres moyens pris au dessus des régions hcp et fcc sur la surface reconstruite d’Au(111). b) Différence entre les spectres hcp et fcc. La ligne en pointillés correspond aux simulations réalisées à l’aide d’un modèle Krönig-Penney étendu et reproduisant les données expérimentales. c) Schéma du potentiel utilisé dans le modèle de Krönig- Penney. Figure modifiée à partir de [74]

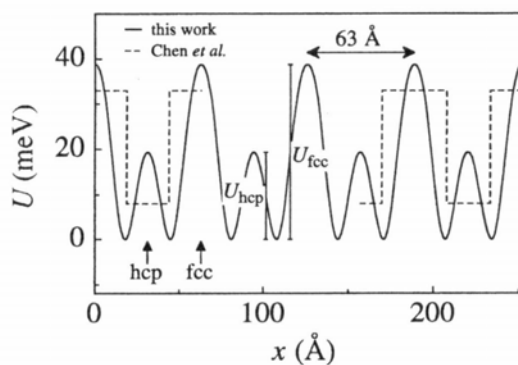


FIGURE 2.6 – Potentiel électronique perpendiculaire aux lignes de la reconstruction en chevrons (loin des coudes). La ligne pleine montre un potentiel composé à partir de quatre composantes de Fourier et est comparée au potentiel de Krönig-Penney proposé par Chen et al. (ligne pointillée). D’après [75]

Ces travaux sont en excellent accord avec les résultats par Chen et al. ; les électrons de surface sont plus liés dans les régions *hcp* que dans les régions *fcc* avec une différence d'énergie de liaison estimée à $22 \pm 5 \text{ meV}$. Le raffinement de cette méthode permet de fournir une forme plus réaliste que le potentiel de Krönig-Penney utilisé par Chen et al. En effet il tient compte notamment du potentiel électronique dans les régions de transition (lignes de discommensurabilité) où les atomes de surface occupent des sites intermédiaires. Le potentiel électronique y est de plus estimé inférieur de $15 \pm 5 \text{ meV}$ par rapport aux domaines *hcp*, rendant ces régions les plus attractives.

Etude de Kliewer

Kliewer étudia aussi au cours de sa thèse [77] les propriétés électroniques de cette surface d'Au(111) dans laquelle il présente quelques spectres effectués au niveau des lignes d'incommensurabilité. Très similaires à ceux réalisés sur les domaines *hcp* dans une gamme d'énergie comprise entre celle du bas de bande et de l'ouverture du premier gap, ces spectres présentent à plus haute énergie une densité d'états supérieure à celle du reste de la surface jusqu'à environ -300 meV (cf. spectre pointillé de la figure 2.7). Il associe cette différence à la densité d'états locale manquante dans les domaines *fcc* (par rapport aux domaines *hcp*) dans cette gamme d'énergie. De plus comme nous pouvons le voir sur figure 2.7, Kliewer précise qu'une déplétion est souvent observée sur les spectres tunnels au voisinage de -300 meV , ce qui correspondrait à l'ouverture du second gap attendue pour la structure de bande des électrons de l'état de surface de l'Au(111) soumis à un potentiel type Krönig-Penney [77]. De part et d'autre de cette énergie, c'est à dire vers -350 meV et -250 meV , il remarque aussi une interaction principale du gaz d'électrons de surface avec respectivement la reconstruction et les défauts présents en surface (impuretés, bords de marche).

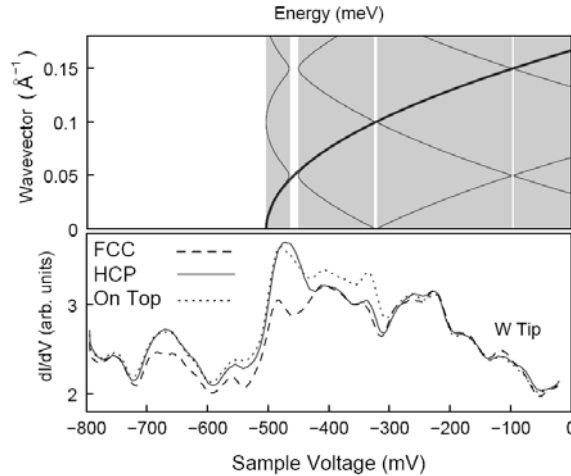


FIGURE 2.7 – (haut) Structure de bande de l'état de surface de l'Au(111) dans un potentiel type Krönig-Penney (largeur 25 \AA , amplitude 25 meV) et spectres dI/dV acquis au-dessus des régions *fcc*, *hcp*, et des fautes d'empilement (On top). Paramètres tunnels : $V_{bias} = 0.5V$, $I = 0.4nA$, $V_{mod} = 6.4mV_{pp}$ à $11kHz$, pointe tungstène. D'après [77].

Notre étude

Sur la figure 2.8, nous présentons nos mesures obtenues avec deux pointes, composées d'un alliage $Pt_{90}Ir_{10}$, qui présentent des propriétés d'intégration en k très différentes. Si entre ces deux séries de mesures, l'énergie de bas de bande de l'état de surface varie de 20 meV , il est toutefois remarquable que les structures électroniques induites par le potentiel périodique de la reconstruction sont observables sur les spectres aux mêmes énergies relativement au bas de bande.

Sur la première série de spectres (haut de la figure 2.8), la contribution de l'état de surface sur la densité d'états mesurée est d'environ 77% et la position du bas de bande est estimée à $E_{\bar{\Gamma}} = -510\text{ meV}$. Nous pouvons observer, sur le spectre obtenu au dessus des fautes d'empilement ("sf" pour stacking fault en pointillés verts), deux déplétions à $E = -444\text{ meV}$ et $E = -312\text{ meV}$ (cf. flèches), correspondant respectivement à l'ouverture du premier et du second gap (cf. flèche sur figure 2.8). Sur le spectre réalisé sur le domaine hcp (trait plein noir), un pic est facilement identifiable à -472 meV , soit 38 meV au dessus du bas de bande. Enfin, comme prévu dans les calculs de Chen et al. [74], on retrouve à cette énergie un épaulement sur le spectre pris au-dessus du domaine fcc (tirets rouges). A plus haute énergie, la densité d'états locale augmente et présente un maximum vers -417 meV , soit 93 meV au dessus du bas de bande.

La seconde série de spectres, réalisée avec une pointe intégrant nettement plus les états du volume³, est présentée sur la partie basse de la figure 2.8. L'énergie de bas de bande est estimée à $E_{\bar{\Gamma}} = -490\text{ meV}$. Nous retrouvons les deux déplétions centrées à -429 meV et -305 meV sur le spectre des fautes d'empilement, le pic caractéristique du spectre hcp (noir) à 34 meV au dessus du bas de bande (-456 meV) ainsi que le maximum de densité d'états dans le domaine fcc à -402 meV . Ces valeurs correspondent donc bien, aux incertitudes expérimentales près (5 meV), à celles obtenues sur la précédente série de mesures.

Si aucune différence n'est observable, au voisinage de l'énergie de bas de bande, entre les positions du front montant des spectres hcp et des fautes d'empilement, un écart est clairement visible entre les spectres hcp et fcc , et reflète simplement la localisation spatiale du même état de surface soumis au potentiel électronique de surface. Nous pouvons estimer ce décalage du front à environ 7 meV ⁴.

Pour résumer, le maximum de densité d'états dans les domaines hcp se trouve à $36 \pm 3\text{ meV}$ au dessus du bas de bande, correspondant à l'élargissement expérimental près⁵, au bord inférieur de la première ouverture de gap. A $90 \pm 3\text{ meV}$ se trouve l'autre bord de gap, où la densité d'états locale est alors localisée dans les domaines fcc . La différence entre ces deux pics, égale à 54 meV , est donc supérieure à l'amplitude réelle du premier gap. Il est de plus possible d'observer, sur les spectres réalisés au niveau des fautes d'empilement, que la densité d'états y est aussi localisée et ceci de part et d'autre de la première bande d'énergie interdite⁶. Une première déplétion sur ces spectres est clairement identifiable à

3. contribution de l'état de surface estimée à seulement 40%.

4. 10 meV entre les spectres pris au niveau des coudes de la reconstruction.

5. résolution en énergie, intégration en k .

6. La densité d'états au-dessus sur les fautes d'empilement est même très souvent supérieure pour le

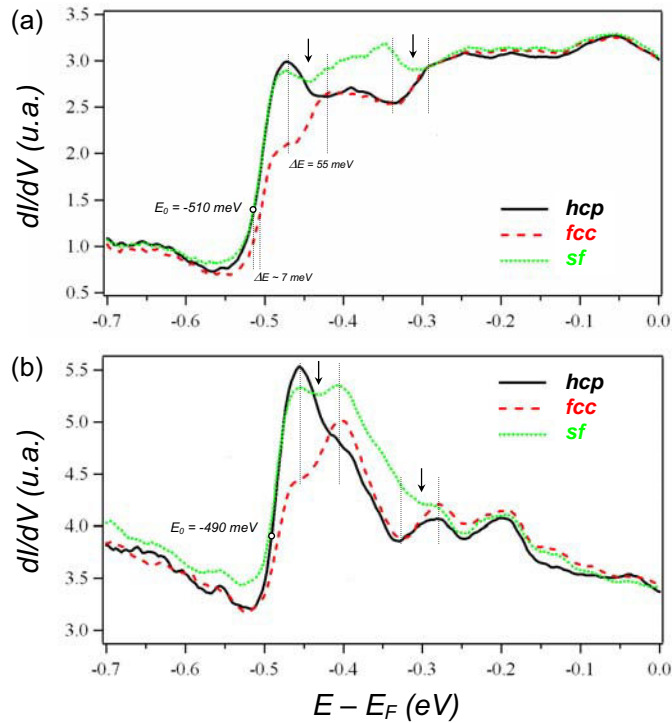


FIGURE 2.8 – Spectres dI/dV réalisés à l'aide de deux pointes $Pt_{90}Ir_{10}$ différentes au dessus des régions fcc , hcp et des fautes d'empilement de la surface d' $Au(111)$. Les flèches indiquent les centres de la première et seconde ouverture de gap et les lignes verticales en pointillées montrent les énergies caractéristiques utilisées pour la description des bords de gap. Paramètres de stabilisation : $V_{bias} = +0.247V$, $I_{setpoint} = 0.4nA$.

l'énergie du premier gap dont la profondeur est directement liée à la largeur expérimentale finie⁷.

L'analyse du second gap est aussi possible sur les séries de spectres présentés sur la figure 2.8. Ainsi vers $165 \pm 5 meV$ au dessus du bas de bande (ligne verticale en pointillés à $E \approx -334 meV$), la densité d'états localisée dans les domaines hcp et fcc présente un minimum, si bien que la différence avec la densité d'états localisée sur les fautes d'empilement est alors maximale. Cette signature correspond alors au bord inférieur du second gap et explique ainsi l'origine de "l'influence maximale des fautes d'empilement sur l'état de surface"⁸ observée sur les images de conductance tunnel obtenues à cette énergie (cf. figure 2.9). Au delà de cette dernière énergie, nous pouvons observer sur les spectres réalisés au dessus des fautes d'empilement une seconde déplétion correspondant à l'ouverture du second gap ainsi qu'une augmentation de la conductance tunnel dans les domaines hcp

premier gap à celle des domaines fcc .

7. à la fois due à l'intégration en k et aux résolutions spatiale et énergétique.

8. observation faite par Kliewer durant sa thèse sur les images de conductance [77].

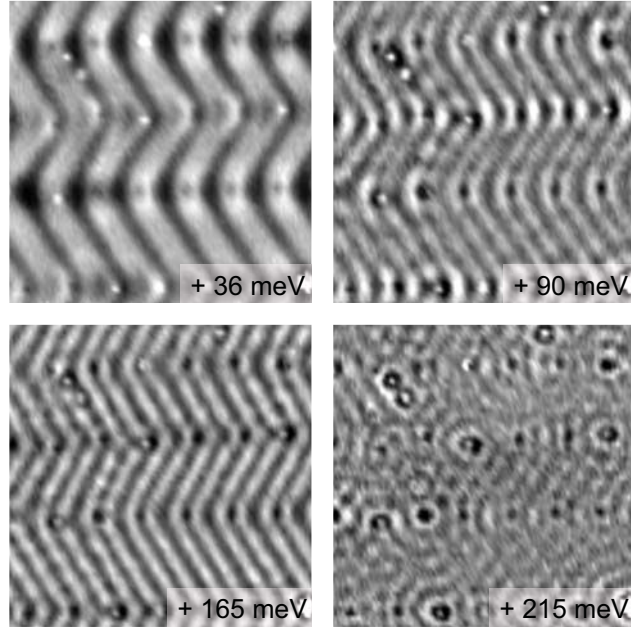


FIGURE 2.9 – Série de cartographies dI/dV de la même zone ($10 \times 10 \text{nm}^2$) à différentes tensions choisies de part et d'autre des deux premières ouvertures de gap induites par le potentiel périodique de la reconstruction. (Mesure en boucle ouverte, $V_{bias} = +0.25 \text{V}$, $I = 0.4 \text{nA}$, $\nu_{mod} = 700 \text{Hz}$, $V_{mod} = 10 \text{mV}$, $T = 4.7 \text{K}$).

et *fcc*. A partir de $215 \pm 5 \text{meV}$, énergie correspondant au bord supérieur du second gap, les variations spatiales de la densité d'états locale deviennent très faibles. Les effets du potentiel électronique induit par la reconstruction de surface d'Au(111) sont donc observables sur $\approx 300 \text{meV}$ au dessus du bas de bande, indiquant la faiblesse des variations de potentiel. Afin d'illustrer ces observations, nous reportons sur la figure 2.9 différentes cartographies de la densité d'états locale aux énergies significatives précédemment citées.

Ces différentes mesures de spectroscopie tunnel permettent d'observer les modulations spatiales et énergétiques de la densité électronique de l'état de surface. Cependant l'accès à la relation de dispersion de l'état de surface n'est pas aussi direct que dans le cas des surfaces d'Ag(111) et de Cu(111) à cause de la reconstruction. Il est difficile d'estimer précisément l'amplitude et la position des gaps induits par le potentiel périodique de la reconstruction. Pour remédier à cela, nous avons donc eu recours à la photoémission résolue en angle. Or d'après Chen, la principale difficulté pour observer par photoémission l'ouverture de gaps induite par ce superpotentiel électronique réside dans la faiblesse du repliement des bandes et de l'amplitude de ces gaps estimée à moins de 20meV [74]. De plus, comme nous le verrons plus loin, l'existence de deux bandes paraboliques décalées par le couplage spin-orbite, ne facilite pas l'observation de ces effets électroniques relativement fins.

2.3.2 Étude par ARPES haute résolution

G. Nicolay et F. Reinert réalisèrent les premières mesures sur la surface d'Au(111) [78]. Leur analyse fine des inhomogénéités observées dans l'intensité de la distribution de photoélectrons, à la fois sur la projection du gap des états du volume ainsi que sur la cartographie de la surface de Fermi, suggère l'existence de gaps dans la structure de bande. La figure 2.10 présente leur mesure de la densité d'états des électrons de l'état de surface, obtenue par intégration sur l'intensité de l'état de surface suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}$. Il est possible d'observer 2 petites déplétions induites par le potentiel de la reconstruction. Les largeurs de ces gaps, localisés en bords de zone de Brillouin, sont comparées aux calculs de Kronig-Penney proposés par Chen et al [74].

Nous verrons par la suite que la complémentarité ARPES-STS est déterminante pour l'étude réalisée sur les surfaces vicinales d'Au(111) présentant à la fois un état électronique et une reconstruction de surface. En effet se superposent dans les mesures de STS différents états correspondant aux états quantifiés induits par le confinement électronique perpendiculairement aux bords de marche compliquant de ce fait l'observation des ouvertures de gaps par cette technique de spectroscopie locale, non résolue dans l'espace des moments.

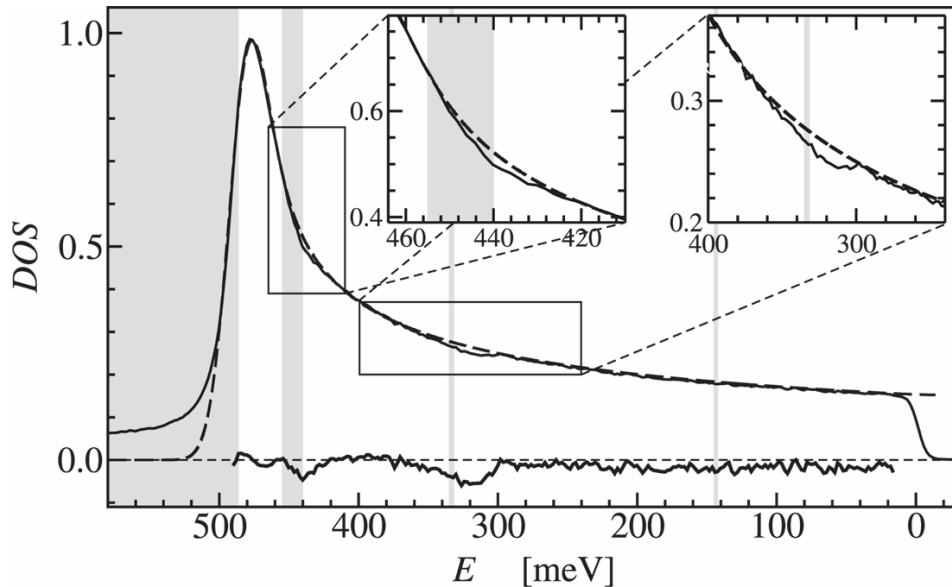


FIGURE 2.10 – Densité d'états des électrons de l'état de surface (ligne pleine). Les barres grisées indiquent les positions de gap calculées par le modèle de Krönig-Penney. La ligne en pointillée représente la densité d'états unidimensionnelle d'un état de Shockley sans reconstruction (d'après Ref.[78]).

2.4 Propriétés électroniques dans la direction perpendiculaire aux marches

2.4.1 Introduction

Les faces vicinales des surfaces (111) de métaux nobles présentent, de par leur structure particulière, des propriétés électroniques intrinsèques intéressantes. Le réseau régulier de marches induit par l'angle de désorientation azimutal est à l'origine d'un potentiel périodique qui interagit plus ou moins fortement avec l'état électronique de surface [79], [80], [81]. Un des résultats principaux des travaux de Mugarza et al. est la mise en évidence d'un changement de dimensionnalité de l'état de surface avec la largeur de terrasse d , c'est à dire la distance entre bords de marche successifs, directement lié à l'angle caractéristique de la face vicinale (miscut) [82]. Nous présentons sur la figure 2.11, un résumé des différents régimes d'interaction entre le potentiel périodique des bords de marche et l'état électronique de surface. Ortega et al. [83] ont ainsi étudié l'évolution avec la largeur des terrasses d , des dispersions des états de surface dans la direction perpendiculaire pour les faces vicinales d'Au(223), Au(788) et Au(23 23 21). En ajustant sur les bandes expérimentales mesurées par photoémission, la relation de dispersion obtenue dans le cadre du modèle de Krönig-Penney unidimensionnel, il est possible de déterminer la barrière de potentiel $U_0 b$, où U_0 et b correspondent respectivement à la hauteur et la largeur de la barrière finie.

Pour les petites terrasses ($d = 12 \text{ \AA}$ pour Au(223)), nous pouvons observer sur les mesures de photoémission deux bandes, induites par le processus Umklapp, qui sont séparées d'un vecteur d'onde égale à $2\pi/d$. Ces bandes présentent de plus une dispersion parabolique reflétant un caractère bidimensionnel de l'état électronique de surface. L'énergie de bas de bandes pour cette face vicinale est légèrement décalée par rapport à la parabole d'électrons libres de la surface plate d'Au(111). Le potentiel périodique associé au réseau de marches n'affecte donc que peu les propriétés électroniques. La barrière de potentiel semble alors être comprise entre 1 et 2 eV.Å.

Un comportement complètement différent est observé pour la surface d'Au(23 23 21) présentant les terrasses les plus larges ($d = 56 \text{ \AA}$). Nous pouvons identifier différents niveaux d'énergie non-dispersif correspondant typiquement à des états de puits quantique unidimensionnel. Ces niveaux d'énergie, facilement identifiables sur l'image en dérivée seconde de la distribution de photoélectrons, suivent parfaitement le comportement de puits quantique infini décrit comme au cas limite du modèle de Krönig-Penney⁹. L'élargissement des niveaux d'énergie observé peut être expliqué par l'existence de petites variations de la largeur des terrasses et dont la distribution est estimée à partir de mesures de microscopie à effet tunnel. En ajustant le modèle Krönig-Penney sur ces données de l'Au(23 23 21), la barrière de potentiel est estimée à au moins 10 eV.Å, bien supérieure à la valeur obtenue pour les faces vicinales correspondant au régime des petites terrasses. De plus, le coefficient de transmission associé à cette barrière de potentiel est trouvé voisin de zéro ($|T| = 0.026$ au bas de bande). Il est donc possible de considérer ces états électroniques comme des

9. $b \rightarrow 0, U_0 \rightarrow \infty$.

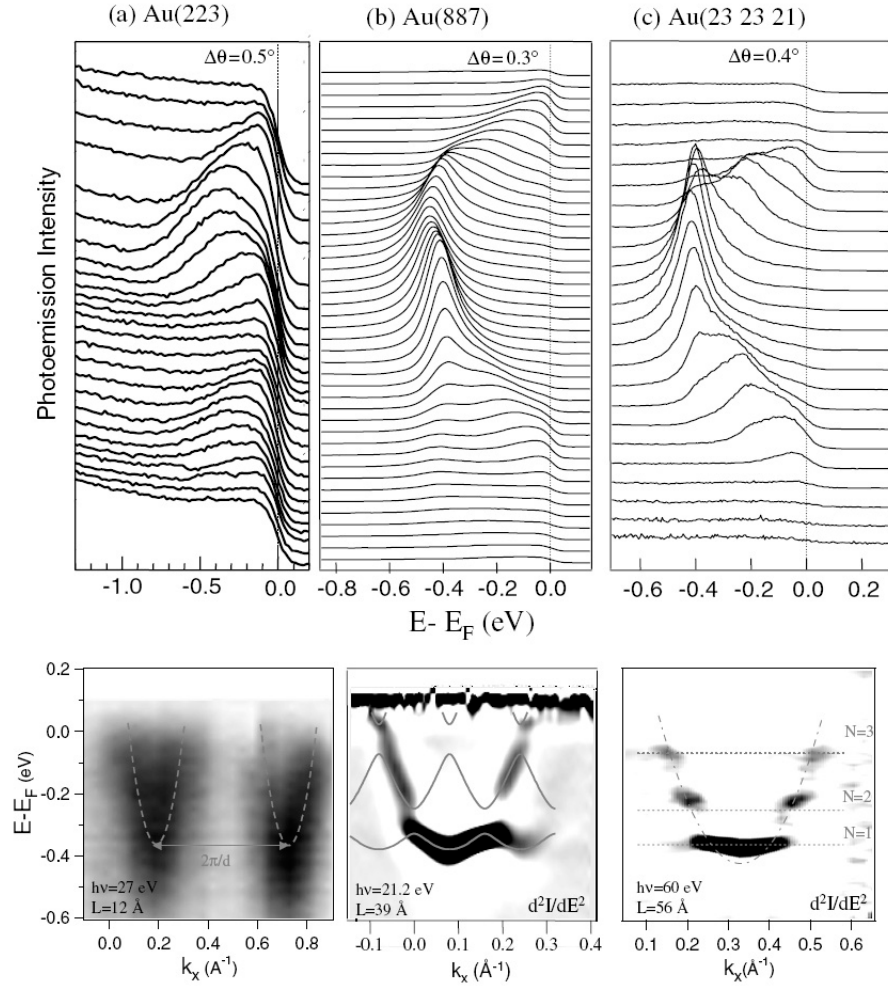


FIGURE 2.11 – Spectres de photoémission pour (a) Au(233), $d = 12 \text{ \AA}$, (b) Au(788), $d = 39 \text{ \AA}$, et (c) Au(23 23 21), $d = 56 \text{ \AA}$. Les cartographies d'intensité de photoémission sont présentées en dessous. Pour l' Au(788) et Au(23 23 21), la dérivée seconde en énergie est utilisée pour améliorer la visualisation des structures.

états de puits quantiques non couplés.

Dans le régime intermédiaire ($d = 39 \text{ \AA}$), les spectres obtenus sur la face vicinale d' Au(788) présentent plusieurs ouvertures de gaps séparant les différentes bandes. Ces résultats suggèrent une transmission à travers les marches plus importantes que dans le cas précédent (0.35) et une barrière de potentiel modérée à 2.2 eV.\AA [82]. Il existe ainsi une transition continue et progressive entre deux régimes complètement différents. Pour les faces vicinales à faible miscut, nous avons une (quasi) discrétisation de la bande avec des états de puits quantique unidimensionnel confinés dans les terrasses, alors que pour les

faces présentant de petites terrasses, l'état électronique bidimensionnel¹⁰ se propage sur la surface moyenne interagissant avec une barrière de potentiel effective bien plus faible.

L'origine de cette transition, étudiée par [84], [83], [85], s'explique qualitativement par un couplage progressif des états de surface avec ceux du volume à mesure que l'on diminue la largeur des terrasses. Ce couplage avec les états du volume a récemment été mis en évidence au niveau des bords de marche pour les états électroniques de surface des faces vicinales de Cu(111) [86]. Il en résulte une pénétration plus importante de l'état de surface dans le cristal et par conséquent une plus faible interaction avec le potentiel des marches, conduisant à un potentiel effectif U_0b plus faible.

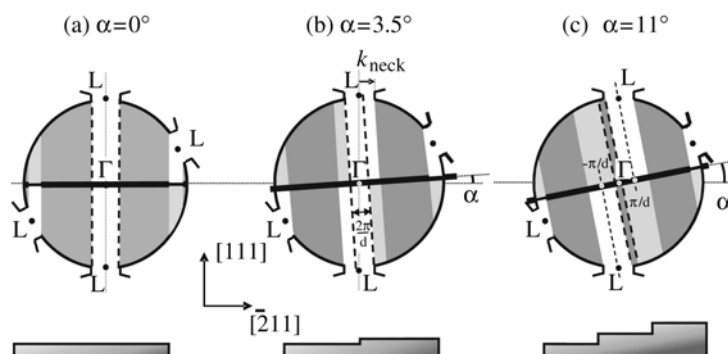


FIGURE 2.12 – Représentation schématique de la projection des bandes du volume au voisinage de l'énergie de Fermi pour des surfaces vicinales d'angle de désorientation α croissant. Le gap à $\bar{\Gamma}$ de la surface plate de l'Au(111) (a) rétrécie pour la surface d'Au(23 23 21) en (b), et a déjà disparu pour la surface d'Au(233) en (c). La réduction de la taille du gap conduit à un recouvrement progressif surface-volume suivant la ligne ΓL , où sont localisés les états de surface. Un recouvrement effectif au point L peut apparaître même avec de plus petit angle de désorientation via des vecteurs umklapp $2\pi/d$, comme présenté en (b). Figure issue de [83].

L'origine de ce couplage peut, quant à lui, s'expliquer si l'on considère la projection des états du volume sur le plan de la surface. En effet sur la surface plate d'Au(111) cette projection conduit à l'existence d'un gap à $\bar{\Gamma}$, où l'on peut trouver l'état de surface complètement découplé des états du volume. En changeant l'angle de désorientation, le plan de la surface tourne et modifie par conséquent la projection des états du volume sur la zone de Brillouin de surface, avec une fermeture progressive du gap. Pour des faibles désorientations comme pour la surface d'Au(23 23 21), il n'y a pas de recouvrement de l'état de surface avec les états du volume, l'état de Shockley reste alors très localisé à la surface et interagit donc avec un potentiel effectif important. Pour des tailles de terrasses inférieures à 35 Å, nous avons alors la projection du gap suffisamment rétrécie pour que le recouvrement de l'état de surface avec les états du volume devienne significatif. Dans le cas de la surface d'Au(223) ($d = 12$ Å), le gap est complètement fermé. On parle alors de

10. aussi appelé résonance de surface dans ce régime délocalisé.

résonance pour l'état électronique de surface.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes aux faces vicinales d'Au(23, 23, 21) et Au(788) qui présentent des largeurs de terrasses respectivement de 56 Å et 38 Å. En plus de reproduire à plus haute résolution (mais seulement à $h\nu = 21\text{eV}$...) les mesures de photoémission obtenues par A. Mugarza montrant un état électronique de surface confiné partiellement dans la direction perpendiculaire aux marches, nous confronterons ces résultats à des nouvelles mesures de spectroscopie tunnel réalisée à basse température sur ces systèmes.

2.4.2 Confinement électronique dans une structure quasiment unidimensionnelle

Nous nous intéressons ici aux effets de confinement observables dans des structures quasiment unidimensionnelles formées par deux bords de marches séparés d'une distance de l'ordre de la longueur de Fermi des électrons de surface. Pour les métaux nobles, ces longueurs sont de l'ordre de quelques nanomètres (29 Å, 36 Å et 49 Å respectivement pour le Cu(111), l'Au(111) et l'Ag(111) [87]). En 1994, Ph. Avouris et I.W. Lyo [88] étudièrent sur la surface Au(111) la densité d'états locale de l'état de Shockley interagissant avec des marches de hauteur monoatomique séparées de 36 Å. Leurs résultats de spectroscopie furent complétés par des simulations utilisant une marche infinie de potentiel pour la marche montante et une barrière de type delta $V_0\delta$ pour la marche descendante.

Les premiers résultats de photoémission sur ces systèmes unidimensionnels furent réalisés par Sanchez et al. [79]. Ils étudièrent sur différentes surfaces vicinales de Cu(111) l'évolution de l'énergie de bas de bande avec l'angle de désorientation azimutale de la surface¹¹ et modélisèrent ces résultats à l'aide d'un potentiel type Krönig-Penney. Les barrières de potentiel U_0b , coefficients de transmission T et déphasages ϕ furent déterminés à partir du décalage de l'énergie de bas de bande.

Des systèmes analogues ont été par la suite étudiés par spectroscopie tunnel à basse température. Bürgi et al. [71] analysèrent, en tant que cavité Fabry-Pérot, des structures formées par deux bords de marches monoatomique parallèles et parfaitement rectilignes sur une surface d'Ag(111). Ils observèrent ainsi les signatures de type confinement quantique dans la densité d'états locale. Celle ci dépend fortement du potentiel de confinement, c'est à dire des propriétés de réflexion aux bords des marches. La méthodologie employée permet alors de déterminer finement les propriétés de diffusion associées aux bords de marche.

Les coefficients de réflexion r et les déphasages ϕ en bords de résonateurs sont directement corrélés à la densité d'états locale mesurée par spectroscopie tunnel. En effet les valeurs des coefficients de réflexion déterminent l'amplitude des oscillations de la densité d'états locale et la largeur des différents pics de densité d'états associés aux états quantifiés. Les énergies et positions latérales des maxima sont, quant à elles, principalement déterminées par les déphasages en bords de marches. De par leurs influences différentes, il est possible, en comparant simplement les simulations aux mesures de densité d'états locale, de quantifier de manière indépendante et avec une grande précision, les coefficients

11. aussi appelé miscut, correspond à la différence entre la direction (111) et la normale à la surface optique.

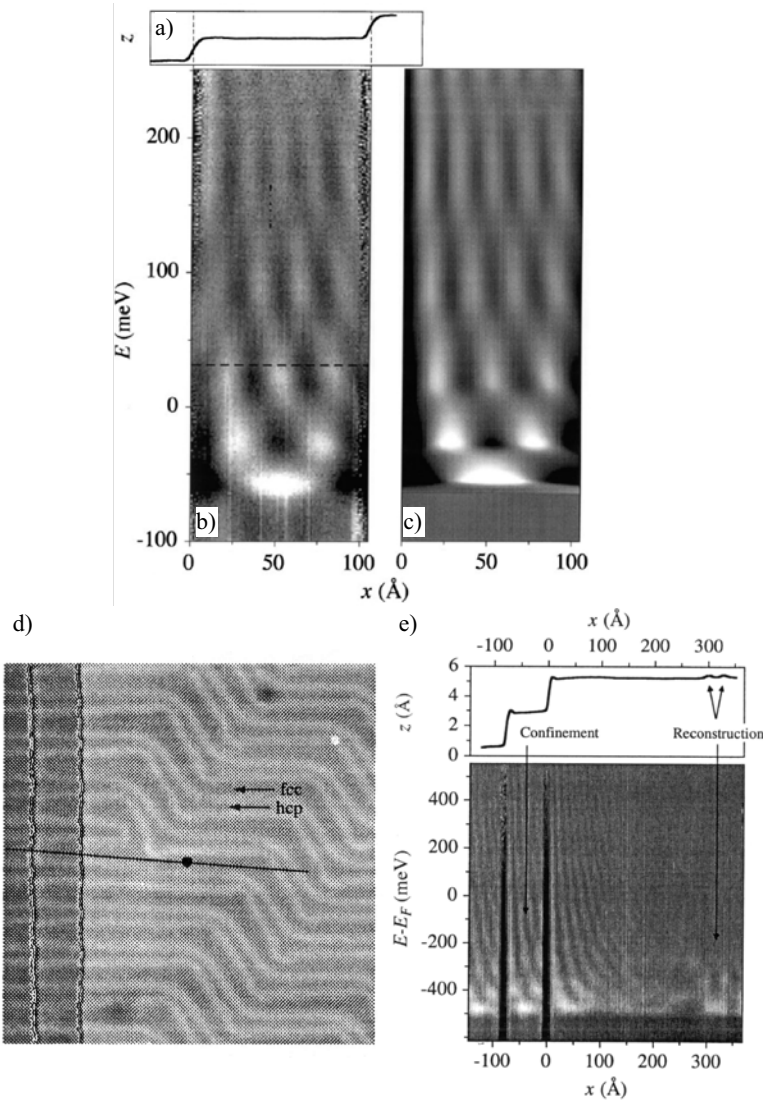


FIGURE 2.13 – (a) Profil topographique à courant constant sur un résonateur asymétrique large de 104 \AA mesuré à $V_{bias} = 115 \text{ mV}$ et $I = 1 \text{ nA}$. (b) Cartographie de conductance tunnel correspondante. (c) Modélisation de la densité d'états de surface $\rho_s(E, x)$ avec $a = 104 \text{ \AA}$, $\phi_l = \phi_r = -\pi$, $r_l = r_{desc}(E)$, et $r_r = r_{asc}(E)$. La composante constante de chaque ligne a été soustraite afin d'améliorer le contraste en (b) et (c). D'après Bürgi et al. [71]. (d) Image à courant constant de la surface d' Au(111) (600×600^2). (e) Profil de conductance tunnel pris dans une région fcc le long de la ligne représenté sur l'image en (d). dI/dV est tracé en fonction de la distance depuis le bord de marche (x) et de l'énergie ($E = eV$) relativement au niveau de Fermi E_F . Le tracé au dessus montre le profil à courant constant ($V_{bias} = +0.9 \text{ V}$ et $I_t = 2 \text{ nA}$) sur lequel la pointe fut déplacée pendant l'enregistrement des spectres $dI/dV(V)$ ($T = 4.9 \text{ K}$, boucle ouverte, $\Delta V = 20 \text{ mV}$, $\nu = 1.8 \text{ kHz}$).

de réflexion et les déphasages en bords de marche. Bürgi et al. ont réalisé de cette manière une étude détaillée de différents types de résonateurs (symétriques et asymétriques) pour la surface d'Ag(111)[71] (cf. figure 2.13), remontant jusqu'à la dépendance en énergie du coefficient de réflexion.

Pour la surface d'Au(111), étudiée dans la thèse de Bürgi, la présence de la reconstruction perturbe la libre propagation des électrons dans la direction parallèle aux bords de marche (le long du résonateur Fabry-Pérot). L'analyse nécessite donc un degré de raffinement supplémentaire pour pouvoir quantifier les différents paramètres (déphasage et coefficient de réflexion pour chaque marche). Il en a donc fait une étude qualitative que nous avons reproduite sur les faces vicinales d'Au(111) afin notamment de pouvoir quantifier les niveaux d'énergies.

Les mesures de conductivité différentielle que nous présentons sur la figure 2.14, ont été réalisées à l'aide d'une technique de détection synchrone ($\nu = 700\text{Hz}$, $V_{mod} = 10\text{meV}$) et avec la boucle de contre-réaction ouverte. La cartographie de conductivité différentielle $dI/dV = f(E, x)$ est produite en mesurant ponctuellement la conductivité différentielle en fonction de l'énergie $dI/dV(E)|_x$ sur un ensemble de points le long de la direction x (perpendiculaire aux bords de marche). Les tensions de stabilisation ont été choisies suffisamment élevées pour que la conductivité différentielle puisse être interprétée directement comme la densité d'états locale (LDOS). De plus nous avons vérifié que nous obtenions bien les mêmes cartographies de LDOS pour différentes tensions de stabilisation, rejetant ainsi toute influence des paramètres de mesures sur la LDOS.

De par la présence de domaines structuraux différents induits par la reconstruction de surface, la densité d'états locale n'est pas invariante dans la direction parallèle aux bords de marche. Nous avons donc réalisé ces mesures sur une centaine de lignes voisines couvrant ainsi plusieurs périodes de la reconstruction. La résolution spatiale et le pas en énergie choisis sont respectivement inférieurs à 2Å et 2meV . En intégrant sur un nombre entier de périodes de la reconstruction suivant la direction parallèle aux marches, nous obtenons la densité d'états locale moyenne qui ne dépend plus que de l'énergie E et de la position latérale x dans le résonateur (profil moyen de conductance tunnel au travers de la marche). Ainsi on tient compte de la contribution de chacun des domaines de la reconstruction et cette représentation a pour principal intérêt d'être plus proche en terme d'analyse de ce que l'on mesure par photoémission résolue en angle.

La distance entre les deux bords de marches, c'est à dire la largeur de la terrasse mesurée sur la figure 2.14, vaut 56Å , ce qui correspond à la taille de terrasse caractéristique de la face vicinale d'Au(23 23 21) (centre de la distribution de largeur de terrasse). Pour les simulations Fabry Pérot nous prendrons comme référence pour la position des miroirs, les points à mi-hauteur de chaque bord de marche observable sur le profil topographique (cf. figure 2.14-a). Nous pouvons observer sur la figure 2.14-b le même comportement qualitatif que celui observé par L. Bürgi sur un résonateur à la surface d'un cristal d'Au(111) (cf. figure 2.13-e)). Sur cette représentation de la densité d'état des électrons de surface, l'effet de confinement est clairement observable avec un mode fondamental localisé $E - E_F = -460\text{meV}$, le premier état excité avec un noeud en centre de terrasse vers -320meV puis un second et un troisième état excité avec respectivement 2 noeuds à -100meV et 3 noeuds à $+200\text{meV}$. Les mesures de densité locale aux énergies correspondantes

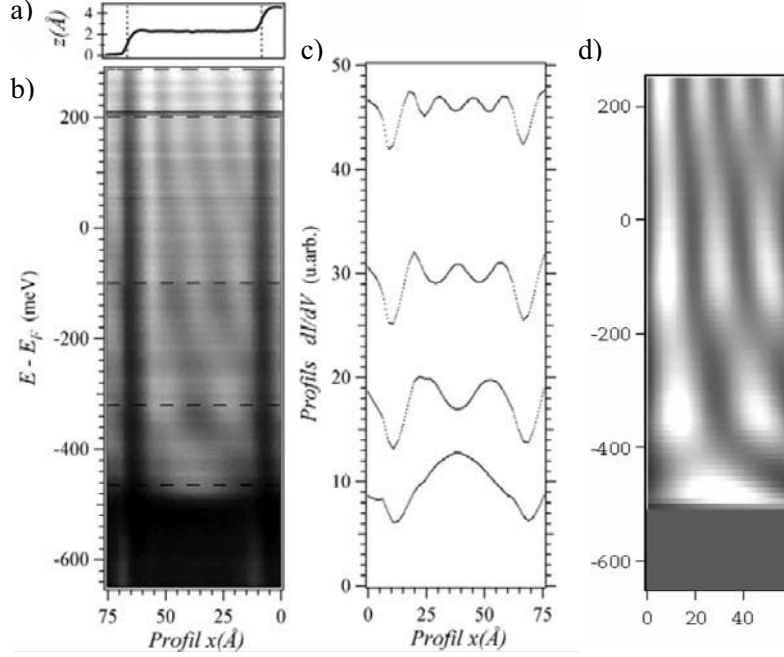


FIGURE 2.14 – Haut droite : (a) Profil topographique de la cavité résonante asymétrique formée par les deux bords de marche séparés de 56 \AA mesuré avec $V_{\text{bias}} = +1.0V$ et $I_t = 0.5nA$. (b) Cartographie de conductivité différentielle ($T = 5K$, boucle ouverte, $\nu = 700Hz$, $\Delta V = 10mV$). (c) Différentes coupes à énergie constante de (b) réalisées aux différents niveaux d'énergie. (d) Simulation avec $r_d = 0.6$, $r_a = 0.25$, $\phi_a = \phi_d = 2\pi/3$ et une largeur de terrasse de 58\AA .

à ces états quantifiés montrent que les maxima sont centrés au milieu du résonateur. Le déphasage en bords de marche est donc équivalent pour les marches ascendantes (à droite) et descendantes (à gauche) $\phi_a = \phi_d$. Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution des maxima de la densité d'états avec l'énergie, on peut facilement remarquer que celle-ci est asymétrique. Les nouveaux maxima apparaissent au niveau de la marche ascendante (sur la droite), avant de se décaler progressivement, à plus haute énergie, vers la marche descendante (gauche). Ce comportement reflète l'asymétrie des coefficients de réflexion pour les marches descendante et ascendante, on a donc pour la surface d' Au(232321) le même comportement que pour l' Au(111) et l' Ag(111) : $r_a < r_d$. Enfin l'observation des élargissements des pics de LDOS montre que ceux-ci sont bien plus marqués que dans le cas de la surface d' Ag(111). Sur la figure 2.14-d nous présentons une simulation par le modèle de Fabry-Pérot avec $r_d = 0.7$, $r_a = 0.37$ et $\phi_a = \phi_d = 2\pi/3$.

Les marches furent traitées dans les précédents travaux expérimentaux comme des marches de potentiel infini ou comme des potentiels de type δ . Les processus d'absorption en bords de marche due au couplage avec les états du volume furent donc jusque là négligés. Or les calculs réalisés par Heller et al. [89] sur les largeurs des niveaux quantifiés de

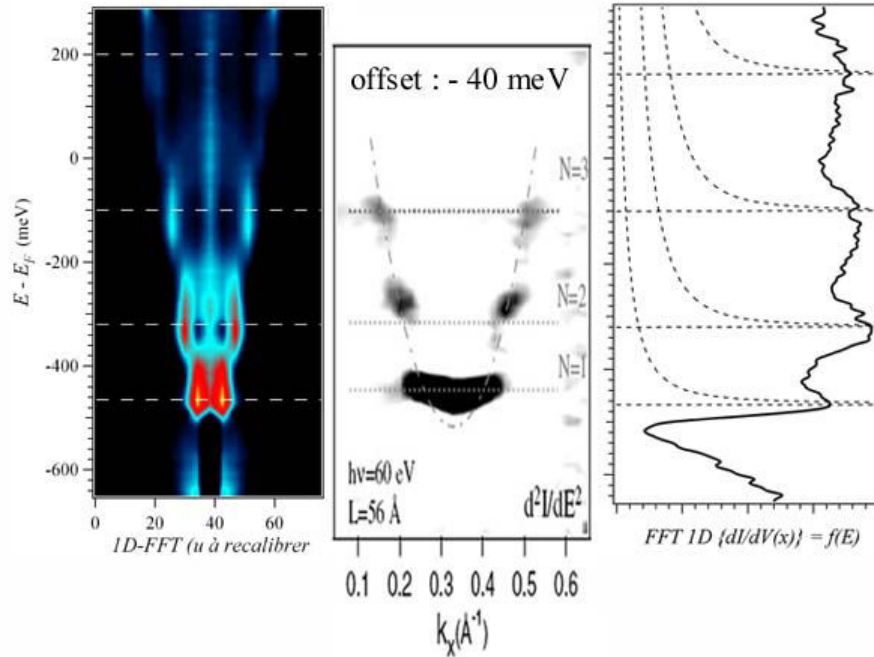


FIGURE 2.15 – a) Transformée de Fourier 1D (ligne par ligne) de la cartographie de conductivité différentielle. b) Dérivée seconde en énergie de la distribution de photoélectrons mesurée dans la direction parallèle aux marches de la surface d’Au(23 23 21), d’après [93]. c) Courbe intégrant en k la cartographie de transformée de Fourier présentée en a).

l’état de surface dans des corrals quantiques montrèrent que le processus de couplage de ces électrons avec les états de volume est la principale limitation pour un confinement électronique parfait. Ainsi ils estimèrent que 50% des électrons étaient absorbés vers les états du volume et seulement 25% d’entre eux étaient réfléchis. De plus des calculs récents ont montré qu’il existait, dans le cas de surfaces vicinales de Cu(111), un couplage important de l’état de surface avec les états du volume au voisinage des bords de marches [86].

Comme nous l’avons vu dans le chapitre 1, appliqué à l’état de Shockley de la surface Cu(111), il est possible de remonter à la relation de dispersion $E(k)$ à partir de l’analyse de Fourier des diagrammes d’ondes stationnaires observés [90], [91],[92]. Chaque composante sinusoïdale du signal, associée à une longueur d’onde dans l’espace réel donne lieu à une contribution à la fréquence associée dans la transformée de Fourier du signal. En appliquant cette méthode, nous obtenons l’image de transformée de Fourier de la figure 2.15-a. Cette image est produite en calculant ligne par ligne le logarithme du spectre de puissance (carré de la transformée de Fourier) de la cartographie de conductance tunnel (figure 2.14-a). Notons que la ligne verticale au voisinage du centre de l’image ($k_{//} = 0$) est simplement due à la taille finie de l’image dans l’espace réel. Les ondes stationnaires résolues spatialement et en énergie sur nos cartographies de conductivité différentielle dI/dV reproduisent en première approximation la densité d’états locale. Si nous réalisons alors simplement la transformée de Fourier unidimensionnelle sur ces oscillations de dI/dV ,

il nous est possible d'extraire pour chaque énergie le vecteur d'onde \vec{k}_\perp caractéristique de l'état de surface. Nous obtenons ainsi la figure 2.15-a qui révèle la forme de la relation de dispersion. Par cette méthode indirecte, nous pouvons observer la discrétisation de l'état de surface confiné par les bords de marche dans la direction perpendiculaire. Il nous est de plus possible de définir les positions des différents niveaux d'énergies avec précision. Pour cela nous devons identifier les maxima présents soit sur les profils en énergie réalisés à vecteur d'onde \vec{k}_\perp constant sur les différents niveaux, soit sur la courbe intégrant la cartographie de transformée de Fourier sur les vecteurs d'ondes \vec{k}_\perp et qui donne alors une grandeur proche de la densité d'états intégrée (cf. figure 2.15-c). Par cette méthode utilisant le réseau réciproque nous obtenons des résultats évidemment en accord avec l'analyse directe de la LDOS, mais aussi avec une plus faible incertitude. En effet, il est plus difficile de déterminer la position des différents niveaux d'énergie par la méthode directe qui consiste à tenir compte de l'évolution en fonction de l'énergie à la fois de l'intensité des maxima et de leur position au sein du résonateur.

Ces niveaux d'énergie estimés ainsi avec une moindre incertitude sont reportés sous formes de traits pointillés sur la figure 2.15, et peuvent être comparés aux calculs de puits infini :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} \quad (2.1)$$

Après cette description d'un résonateur associé à une terrasse de la surface d'Au(23 23 21), nous allons comparer ces résultats à ceux de photoémission. La principale différence observée entre des mesures d'état de surface par STS et par ARPES est le décalage systématique des énergies de bas de bande, pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de meV ¹². C'est pourquoi nous représentons maintenant, les résultats avec des énergies relatives au bas de bande de l'état électronique de la surface d'Au(111) et non plus l'énergie du niveau de Fermi. On observe alors une bonne correspondance entre la dispersion mesurée par photoémission parallèlement aux marches et la transformée de Fourier des résultats de spectroscopie tunnel.

L'autre point important pour confronter nos mesures de photoémission aux données de STS est la qualité structurale des surfaces vicinales à grande échelle. La photoémission intègre sur une zone de taille micrométrique et donc tout élargissement de la distribution des largeurs de terrasses aura pour effet d'élargir les niveaux d'énergie quantifiés et, de ce fait, de réduire la précision sur leur détermination. Pour tenir compte de cela, nous pouvons estimer cet élargissement en calculant la dépendance avec la largeur de terrasse des niveaux d'énergie. Cet élargissement des niveaux de puits quantiques peut être estimé par la formule suivante :

$$\Delta E_n = \frac{2\pi \hbar^2}{2m^* d^3} n^2 \Delta d \quad (2.2)$$

De la même manière, l'incertitude sur la largeur des terrasses mesurées en microscopie à effet tunnel, conduira à une incertitude de la même forme sur la position calculée des niveaux d'énergie.

12. point discuté plus en détails dans le chapitre 1.

Afin de confronter les différents résultats, nous reportons dans le tableau 2.1 à la fois les mesures des niveaux d'énergie obtenues par spectroscopie tunnel, par photoémission¹³ ainsi que les résultats correspondant à un calcul de puits quantique infini. Les incertitudes pour les calculs présentés dans ce tableau sont obtenues en considérant une dispersion sur la largeur de terrasse de $\Delta d = 4$ et 5 respectivement pour les surfaces Au(788) et Au(23 23 21)¹⁴. Les énergies des différents niveaux sont données relativement à l'énergie de bas de bande de l'état de Shockley de Au(111), estimée à $E_0 = -505 \pm 15 \text{ meV}$ et $E_0 = -480 \pm 10 \text{ meV}$ respectivement pour les mesures STS et ARPES. Enfin les incertitudes expérimentales tiennent compte de la résolution expérimentale finie mais aussi de la dispersion observée sur les mesures. Nous pouvons donc considérer que les écarts énergétiques entre les différents niveaux quantifiés mesurés sont aux incertitudes près similaires pour les deux techniques.

| Au(23 23 21) | STS (5K) | calc. QWS | ARPES (120K) |
|--------------|--------------|---------------|--------------|
| n=1 | 45 ± 13 | 48 ± 8 | 53 ± 27 |
| n=2 | 185 ± 20 | 193 ± 34 | 206 ± 41 |
| n=3 | 405 ± 25 | 435 ± 76 | 420 |
| n=4 | 705 ± 65 | 768 ± 134 | |
| Au(788) | STS (5K) | calc. QWS | ARPES (120K) |
| n=1 | 80 ± 20 | 100 ± 17 | 80 ± 15 |
| n=2 | 380 ± 30 | 399 ± 74 | 370 ± 38 |
| n=3 | 885 ± 85 | 898 ± 165 | |

TABLE 2.1 – Niveaux d'énergies pour les faces vicinales d'Au(788) et Au(23 23 21) obtenus à partir de nos mesures de spectroscopie tunnel ainsi que des données d'ARPES (d'après[94]), et comparés aux valeurs calculées à partir du modèle de puits infini avec la largeur des terrasses comme longueur de confinement.

2.5 Propriétés électroniques dans la direction parallèle aux marches

2.5.1 Description générale

Les surfaces vicinales d'Au(111) présentent une reconstruction de surface analogue à celle de la surface plate. Toutefois la grande densité de bords de marche, présentant tous des microfacettes de type $\{111\}$, réduit les contraintes de surface et rend cette reconstruction monodomaine, avec des fautes d'empilement perpendiculaires aux bords de marche. Cette reconstruction de surface ne présente alors plus qu'une seule orientation sur l'ensemble de

13. Pour les mesures de photoémission, l'énergie des différents niveaux quantifiés ainsi que leur déviation standard sont obtenues en analysant les pics obtenus sur les spectres.

Pour la surface d'Au(23, 23, 21), l'estimation de la déviation standard pour le troisième niveau n'est pas permise en raison de la proximité avec le niveau de Fermi. D'après Mugarza.

14. Equivalent à une incertitude sur la calibration de l'ordre de 10 %.

la surface. Dans le cas des faces vicinales reconstruites d'Au(788) et d'Au(23 23 21), l'état de Shockley est "confiné" par les barrières de potentiel associées aux bords de marche. Dans l'autre direction (parallèle aux marches) les ondes électroniques sont propagatives. Ainsi l'état de surface peut être considéré comme quasiment unidimensionnel.

En comparaison aux données de la surface plate de l'Au(111), des mesures fines de la relation de dispersion dans la direction parallèle au réseau de marches des faces vicinales d'Au(788) et Au(23 23 21) devrait donc pouvoir permettre d'observer plus facilement les effets du potentiel périodique associé à la reconstruction sur l'état électronique de surface. Mugarza et al. ont réalisé ces mesures à température ambiante et avec une résolution totale en énergie de 50 meV , et n'ont pu observer simplement que le déplacement en énergie du bas de bande induit par le confinement dans la direction perpendiculaire aux marches [93, 94].

Nous avons donc effectué une étude de la dispersion dans la direction parallèle aux marches avec une résolution énergétique de 5 meV et angulaire de 0.3° en angle. Nous présentons sur la figure 2.16 une cartographie de l'intensité de photoélectrons en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde (parallèle aux marches) pour l'état de Shockley de la surface vicinale d'Au(23 23 21). A la différence de la surface plate, on peut clairement observer

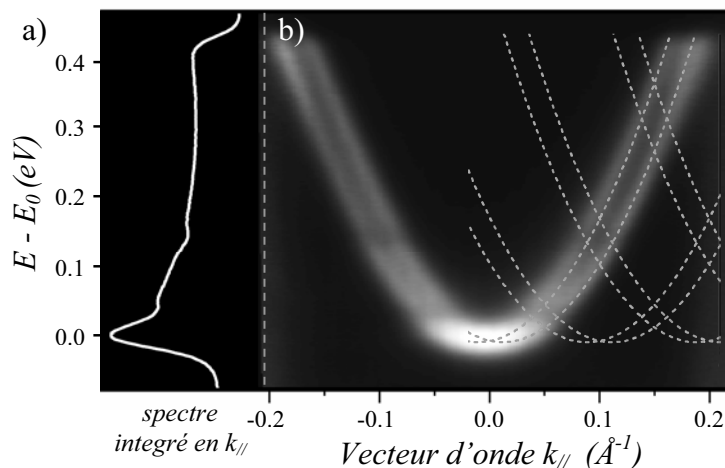


FIGURE 2.16 – (a) Densité d'états des électrons de l'état de surface intégrée sur $k_{//}$. (b) Distribution de photoélectrons en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle aux bords de marche. Les lignes en pointillés représentent les paraboles centrées dans différentes zones de Brillouin

sur ces données brutes¹⁵ une modulation de l'intensité sur les deux bandes dispersives résultant de l'interaction spin-orbite. Les bandes paraboliques présentent deux régions de faible intensité observables aux intersections avec les paraboles centrées sur des vecteurs réciproques associés à la périodicité de la reconstruction $G_1 = 2\pi/L_{sp}$, $G_2 = 2.G_1, \dots$), où L_{sp} correspond à la période de la reconstruction de surface. Ces baisses d'intensité

15. simplement renormalisées à l'intégrale, ligne par ligne.

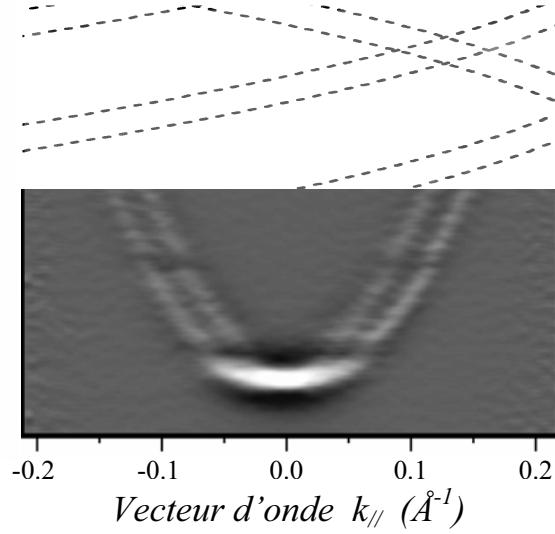


FIGURE 2.17 – Dérivée seconde de l'intensité de photoélectrons mesurée sur Au(232321) montrant les deux bandes dues au couplage spin-orbite et l'ouverture de deux gaps centrés à $E=40\text{ meV}$ et $E=145\text{ meV}$ au dessus du bas de bande.

apparaissent respectivement aux énergies $E_1 \approx 40\text{ meV}$ et $E_2 \approx 145\text{ meV}$ relativement au bas de bande de l'état de surface $E_0 = -442 \pm 3\text{ meV}$ et peuvent être interprétées comme l'ouverture de gaps sur les bandes de l'état de Shockley sous l'effet du potentiel périodique associé à cette reconstruction de surface. Sur le spectre 1D de photoémission intégré en angle (figure 2.16-a), nous pouvons observer sur la forme caractéristique de la densité d'états unidimensionnelle d'électrons libres deux déplétions, aux énergies $E_1 \approx 40\text{ meV}$ et $E_2 \approx 145\text{ meV}$, corroborant ainsi l'ouverture des gaps. Ces ouvertures sont beaucoup plus marquées que pour la surface d'Au(111), ce qui peut s'expliquer par le caractère quasi-unidimensionnelle de l'état de surface sur la surface vicinale et l'existence d'une seule orientation pour le potentiel périodique (contre 3 pour la surface plate). Nous montrerons également que le potentiel de la reconstruction est plus important.

Sur la figure 2.17 nous avons reporté la dérivée seconde en énergie de cette mesure d'ARPES qui permet de visualiser plus aisément la position de 2 gaps. Notons qu'aucune évidence directe d'un troisième gap n'est observée. En considérant notre résolution expérimentale en énergie ainsi que l'élargissement intrinsèque des bandes de l'état de Shockley, nous pouvons estimer que l'amplitude du troisième gap, s'il existe, est très petite (inférieure à 15 meV).

Les courbes de distribution en énergie associées à la mesure précédente de l'état de Shockley de la face vicinale d'Au(232321) sont présentées sur la figure 2.18. Les deux bandes induites par le couplage spin-orbite sont clairement résolues et nous pouvons observer quelques déviations d'un comportement purement parabolique. Celles-ci apparaissent à des vecteurs d'ondes multiples du demi vecteur de l'espace réciproque associé à la cellule

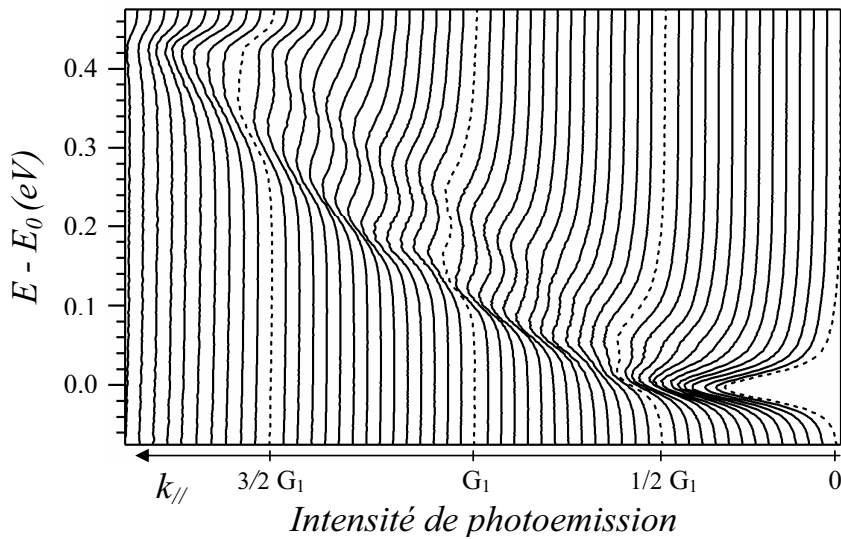


FIGURE 2.18 – Courbes de dispersion en énergie des bandes de l'état de surface. Les lignes en pointillés sont les EDC correspondant aux vecteurs d'ondes multiples du demi vecteur d'onde associée à la reconstruction.

de la reconstruction : $G_1 = 2\pi/L_{sp}$, corroborant l'existence de gaps.

Avec l'ouverture des gaps induite par la diffraction de Bragg, nous nous attendons à pouvoir observer le repliement des bandes dans la zone de Brillouin voisine. Or les mesures montrent que le poids spectral est principalement localisé le long des paraboles centrées en $\bar{\Gamma}$. L'intensité dans les bandes repliées est par conséquent très faible, confirmant comme nous allons le montrer, la faiblesse du potentiel périodique associé à la reconstruction de surface¹⁶. Nous verrons plus loin que même s'il est difficile d'être quantitatif concernant ces bandes repliées, elles se manifestent dans la forme des EDC.

2.5.2 Calcul de la distribution de poids spectral

Essayons maintenant de mieux comprendre cette distribution de poids spectral et de connaître notamment la dépendance avec l'amplitude du potentiel périodique à la fois de l'intensité des bandes repliées et de l'amplitude des gaps. Pour cela nous allons rappeler brièvement quelques éléments de théorie des bandes afin de montrer que si dans le réseau réciproque l'énergie est périodique, ce n'est pas le cas du poids spectral. Dans le cadre de bandes d'énergie unidimensionnelle et en l'absence d'interactions, les niveaux d'énergie électronique sont caractérisés par des paraboles en k . Une dégénérescence apparaît en bord de zone de Brillouin qui peut être levée sous l'effet d'un potentiel périodique. Le vecteur

16. Notons que l'utilisation d'un monochromateur nous permettrait d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit en supprimant la contribution des états sondés par le rayonnement provenant de la désexcitation de HeI^* . Le contraste au niveau des ouvertures de gap ainsi que l'intensité dans les bandes repliées devraient s'en trouver nettement améliorés.

d'onde \vec{k} , nombre quantique caractéristique de la symétrie de translation du potentiel périodique, peut d'après le théorème de Bloch toujours être limité à la première zone de Brillouin. Ainsi tout vecteur d'onde \vec{k}' n'appartenant pas à la première zone de Brillouin peut s'écrire :

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (2.3)$$

où \vec{k} appartient à la première zone et \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par un multiple de $2\pi/L$ (L correspondant à la période du potentiel électronique). Un état de Bloch est donc caractérisé par un vecteur d'onde défini modulo ce vecteur d'onde \vec{G} . Il peut être décomposé en ondes planes correspondant à un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et de tous les vecteurs d'ondes décalés d'un vecteur du réseau réciproque :

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_G C_{\vec{k}+\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.4)$$

où $|\vec{k} + \vec{G}\rangle$ est une onde plane. Dans le cas des électrons presque libres, une seule onde plane est prépondérante sauf en bords de zone où plusieurs ondes planes peuvent contribuer. Les conditions de Bragg sont satisfaites quand, pour un vecteur d'onde \vec{k} , il existe un vecteur d'onde du réseau réciproque satisfaisant :

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (2.5)$$

La dégénérescence est alors levée ce qui conduit à une correction des niveaux d'énergie par rapport à la parabole d'électrons libres et l'ouverture d'une bande d'énergie interdite en bords de zone de Brillouin.

Pour les surfaces vicinales d'Au(111) que nous considérons, le potentiel de la reconstruction est faible, si bien que nous pouvons employer la théorie des perturbations au 1er ordre et le modèle des électrons presque libres. Dans cette approximation, au voisinage des conditions de Bragg, seulement deux ondes planes sont pertinentes $|\vec{k}\rangle$ et $|\vec{k} + \vec{G}\rangle$, de telle sorte que les deux états de Bloch ($|\Psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle$), d'énergie située de part et d'autre de l'énergie du gap, peuvent s'écrire :

$$|\Psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle = C_{\vec{k}}^{\pm} |\vec{k}\rangle + C_{\vec{k}+\vec{G}}^{\pm} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.6)$$

où \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque associé à la périodicité de la reconstruction. L'amplitude du gap reflète les composantes de Fourier $V_{\vec{G}}$ du potentiel qui induit la diffraction de Bragg. Pour un vecteur d'onde \vec{k} donné, nous obtenons deux états dont les énergies sont données par :

$$E_{\vec{k}}^{\pm} = \frac{1}{2}(E_{\vec{k}}^0 + E_{\vec{k}+\vec{G}}^0) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}+\vec{G}}^0)^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2} \quad (2.7)$$

de telle sorte que la largeur du gap est : $E_{\vec{G}/2}^+ - E_{\vec{G}/2}^- = 2|V_{\vec{G}}|$. Les états correspondant sont caractérisés par les coefficients $C_{\vec{k}}^{\pm}$ et $C_{\vec{k}+\vec{G}}^{\pm}$, reliés aux composantes de Fourier du

potentiel par l'expression suivante :

$$\frac{C_{\vec{k}}^{\pm}}{C_{\vec{k}+\vec{G}}^{\pm}} = \frac{-2V_{\vec{G}}}{(E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}+\vec{G}}^0) \mp \sqrt{(E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}+\vec{G}}^0)^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2}} \quad (2.8)$$

A partir de ces coefficients, il est possible de déduire le poids spectral dans les bandes originales et repliées. En effet, en raison de la loi de conservation dans le processus de photoémission, la composante parallèle à la surface (\vec{K}_{\parallel}) du vecteur d'onde du photoélectron peut être soit \vec{k} ou $\vec{k} + \vec{G}$ (figure 2.19).

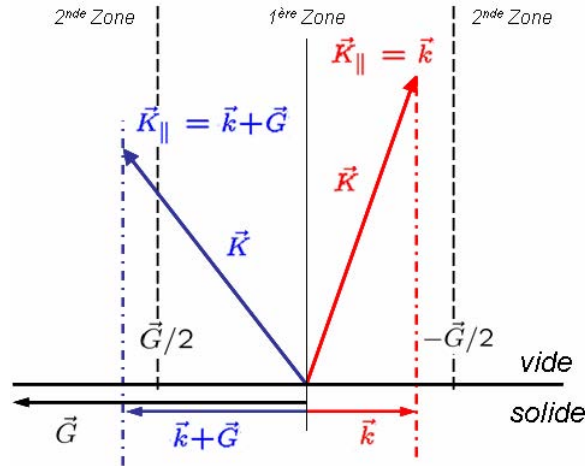


FIGURE 2.19 – Schéma de principe illustrant la conservation du vecteur d'onde dans le processus de photoémission. Deux angles d'émission différents peuvent être trouvés, un dans la première zone de Brillouin, correspondant à \vec{k} , et un autre dans la seconde zone de Brillouin correspondant à $\vec{k} + \vec{G}$.

Par conséquent le poids spectral peut se trouver dans deux zones de Brillouin correspondant à ces vecteurs d'onde (\vec{k} et $\vec{k} + \vec{G}$) avec une intensité respectivement égale à $|C_{\vec{k}}^{\pm}|^2$ et $|C_{\vec{k}+\vec{G}}^{\pm}|^2$. Ainsi pour les énergies inférieures à l'ouverture de gap ($E < E_{\vec{G}/2}^-$), le poids spectral est majoritairement dans la première zone de Brillouin, c'est à dire $|C_{\vec{k}}^-| \gg |C_{\vec{k}+\vec{G}}^-|$. Au delà de l'énergie du gap ($E > E_{\vec{G}/2}^+$), on a cette fois $|C_{\vec{k}+\vec{G}}^+| \gg |C_{\vec{k}}^+|$ et le poids spectral est principalement dans la seconde zone.

Le poids spectral est alors directement relié à l'amplitude du potentiel. Nous illustrons ce comportement dans la figure 2.20 où nous reportons le poids spectral calculé pour différentes valeurs de $V_{\vec{G}}$ dans cette approche simple du modèle à deux bandes. Pour des potentiels de faible amplitude ($V_G = 0.2$), l'intensité spectrale est trouvée essentiellement le long de la parabole d'électrons libres. Le poids spectral est donc localisé dans la première zone de Brillouin sous le premier gap ($k < \pi/L_{sp}$) et dans la seconde zone de Brillouin

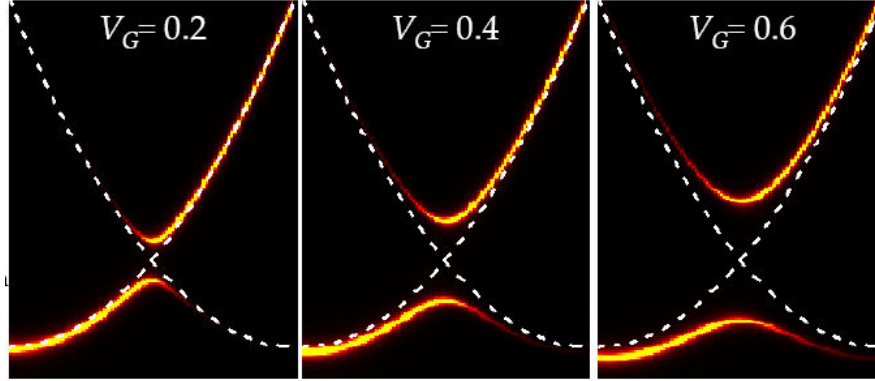


FIGURE 2.20 – Distributions de poids spectral calculées pour différentes valeurs du potentiel. Avec l'augmentation du potentiel, l'amplitude du gap et le poids spectral dans les bandes repliées augmentent.

au-dessus du gap ($k > \pi/L_{sp}$). L'intensité observée dans les bandes repliées est très faible pour cette valeur du potentiel. A mesure que l'on augmente le potentiel V_G , nous pouvons observer une augmentation de l'amplitude du gap mais aussi un poids spectral dans les bandes repliées de plus en plus important. Cette dépendance avec le potentiel observée dans le cadre du modèle des électrons presque libres est très similaire aux résultats récemment obtenus dans l'approche des liaisons fortes [95].

Afin de prendre en compte l'interaction spin-orbite des états de Shockley sur les vicinales d' Au(111), il faut considérer deux bandes décalées en k qui conduisent à la même ouverture de gaps aux mêmes énergies. Nous reportons sur la figure 2.21 les dispersions calculées pour les deux bandes spin-orbite de l'état de surface d' Au(23 23 21) dans le cadre du modèle des électrons presque libres avec une masse effective $m^* = 0.26m_e$, et des amplitudes de gap de 38 et 50 meV (ces valeurs ont été choisies en accord avec les données expérimentales). Le poids spectral est représenté sur la cartographie par l'intensité des lignes de dispersion. Ce calcul néglige la largeur spectrale induite par la résolution énergétique et angulaire ainsi que par le temps de vie intrinsèque.

En s'intéressant à la position dans le réseau réciproque où apparaît la diffraction électronique de Bragg, nous pouvons remarquer sur cette figure que les vecteurs d'ondes associés à l'ouverture des gaps ne correspondent pas exactement aux bords de la zone de Brillouin associée à la période de la reconstruction. En effet, en raison de l'interaction spin-orbite les deux bandes de l'état de Shockley (polarisées en spin) sont décalées en k ¹⁷. En considérant les bandes des zones de Brillouin¹⁸ voisines, nous avons en l'absence d'interaction plusieurs intersections avec les différentes bandes. Sous l'effet du faible potentiel périodique de la reconstruction, la condition de Bragg peut ainsi être satisfaite. Nous avons alors une levée de dégénérescence à la même énergie pour les deux bandes, mais à des vecteurs d'ondes

17. L'effet Rashba induit un décalage linéaire en k entre les bandes de spins opposés.

18. associées à la périodicité du potentiel de la reconstruction.

différents $k_{\pm} = \pi/L_{sp} \pm \Delta k_{so}/2$.

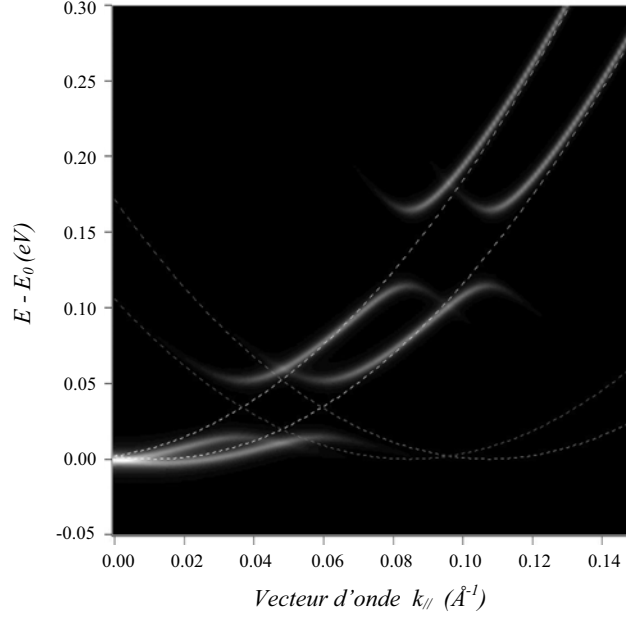


FIGURE 2.21 – Image représentant pour la surface d’Au(23 23 21) la distribution de poids spectral calculée pour les deux bandes dues au couplage spin-orbite et calculées dans le modèle des électrons presque libres (les lignes en pointillées représentent les dispersions d’électrons libres).

2.5.3 Analyse détaillée des données d’ARPES de l’Au(23 23 21)

Évolution qualitative

L’évolution des EDC expérimentales présentées sur la figure 2.18 peut être qualitativement expliquée avec nos simulations en considérant l’élargissement spectral. Sur la figure 2.22, nous pouvons observer sur la double dispersion associée aux deux bandes de spin-orbite, une anomalie correspondant à l’ouverture du premier gap. Au voisinage du minimum de l’état de surface ($E \approx 10 \text{ meV}$), les deux bandes sont non résolues sous le premier gap et forment une structure spectrale quasiment sans dispersion (cf. figure 2.22 (1) : flèche bleue et EDC associée en pointillés). Lorsque le vecteur d’onde k augmente, cette structure s’estompe alors que deux autres structures apparaissent successivement à $E \approx 55 \text{ meV}$ (cf. repère (3)) et dispersent différemment avant d’atteindre le second gap. Ces deux structures correspondent aux deux bandes de spin-orbite localisées au dessus du premier gap (cf. repère (4)). Nous verrons plus loin qu’un comportement similaire apparaît pour le second gap. L’existence de plusieurs contributions issues des bandes induites par la diffraction de Bragg sur les deux branches de spin-orbite est à l’origine de la forme

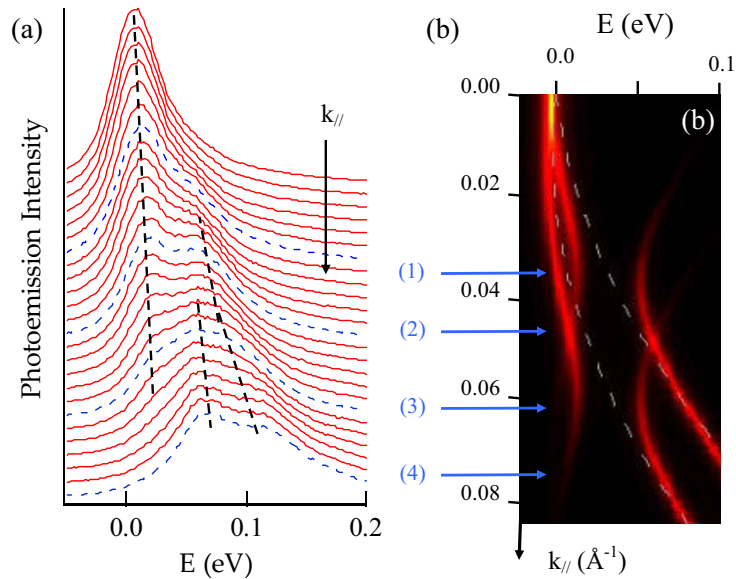


FIGURE 2.22 – Spectres EDC sur l'intervalle en $k_{||}$ associé à la première ouverture de gap. Les courbes en pointillés ainsi que les flèches bleues en (b) correspondent aux valeurs de $k_{||}$ suivantes : 0.035 \AA^{-1} pour (1), 0.048 \AA^{-1} pour (2), 0.062 \AA^{-1} pour (3), et 0.075 \AA^{-1} pour (4). Les lignes en pointillés servent de guide à l'oeil. (b) Image représentant la dispersion des deux bandes de spin-orbite calculés dans le modèle des électrons presque libres. Les lignes en pointillés représentent les dispersions des électrons libres.

complexe des EDC, notamment au voisinage des vecteurs d'ondes associés aux ouvertures de gaps.

L'analyse fine de ces courbes de distributions en énergie est donc nécessaire pour permettre d'extraire des informations quantitatives sur les effets du potentiel périodique agissant sur les états de Shockley des faces d' Au(788) et d' Au(23 23 21). Mais avant de décrire quelques EDC caractéristiques, nous allons maintenant expliquer la procédure d'analyse utilisée.

Méthodologie employée pour analyser les EDC

Les courbes de distribution en énergie sont composées de 2 à 4 contributions correspondant chacune à une bande. Ces contributions sont choisies de forme lorentzienne et leur position en énergie, grossièrement prédéfinie par le modèle des électrons presque libres, reste un paramètre libre au cours de la procédure d'ajustement tout comme le poids spectral de chaque bande. La largeur de ces lorentziennes, dépendant de l'énergie et du vecteur d'onde associé à ces contributions, est au contraire un paramètre imposé pour l'ajustement. Pour déterminer de manière adéquate ce paramètre, nous tenons compte à la fois du temps de vie de l'état électronique mais aussi de la résolution angulaire finie. L'élargissement naturel ΔE_0 est estimé au bas de bande, c'est à dire à sa valeur maximale,

par l'ajustement à une seule composante de l'EDC à $k_{//} = 0$, point k où se croisent les deux bandes de spin-orbite. De plus les variations de cet élargissement naturel avec l'énergie sont négligeables par rapport à l'élargissement induit par la résolution angulaire finie $\Delta k_{//}$ ¹⁹. En tenant compte de la relation de dispersion parabolique des états de Shockley, nous arrivons ainsi, pour la détermination de la largeur à mi-hauteur des lorentziennes, à l'expression suivante :

$$\Delta E(E, k) = \Delta E_0 + 2E(k) \cdot \frac{\Delta k}{k} = \Delta E_0 + \frac{\hbar^2 \cdot k \cdot \Delta k_{//}}{m^*} \quad (2.9)$$

où ΔE_0 est obtenu expérimentalement à partir de l'EDC à $k_{//} = 0$ ($\Delta E_0 = 39 \text{ meV}$). Δk est déterminé en ajustant des spectres EDC à 2 composantes (en bord des zones de Brillouin). On trouve $\Delta k_{//} = 0.0006 \text{ \AA}^{-1}$. Chaque EDC est ajusté à l'aide de n lorentziennes. Les paramètres libres sont les positions et les intensités des lorentziennes alors que leur largeur est fixée comme expliqué ci-dessus. Par ailleurs leur nombre est simplement le nombre de bandes intervenant au point k considéré. Illustrons cette méthode sur deux EDC (figure 2.23). Pour $k = 0.048 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à la limite de la première zone de Brillouin (repère (2) sur la figure 2.22), nous avons seulement 2 structures spectrales. L'ajustement avec 2 lorentziennes (lignes pointillées) permet d'obtenir la position et l'intensité des 2 bandes (notez que les largeurs ne sont pas identiques). La seconde EDC correspond à 0.035 \AA^{-1} (repère (1) de la figure 2.22). Comme discuté qualitativement ci-dessus, cet EDC est constitué de quatre structures. Les deux structures à basse énergie, très proches l'une de l'autre, sont associées aux deux bandes de spin orbite de la première zone de Brillouin. Les troisième et quatrième structures, quant à elles, correspondent aux bandes qui apparaissent de l'autre côté du gap. Notre ajustement permet donc de retrouver et de positionner les 4 structures spectrales en ce point k de la zone de Brillouin.

Analyse quantitative des données d'ARPES de l'Au(23 23 21)

Décrivons maintenant en détails l'analyse réalisée pour l'Au(23 23 21) et illustrée par la figure 2.24, où sont reportées plusieurs EDC caractéristiques dans les trois zones de Brillouin (cf. figure 2.24-b)²⁰. Sur la figure 2.24-a, les symboles représentent le résultat de l'analyse des EDC (leur taille reflète l'intensité de la contribution correspondante dans la courbe de distribution en énergie). Pour faciliter la compréhension des résultats, nous allons discuter les EDC correspondantes aux points k les plus caractéristiques. Le lecteur pourra suivre cette discussion sur la figure 2.24.

Pour de faibles vecteurs d'onde (spectre 2), nous retrouvons une structure qui peut être décomposée en 2 structures non résolues, de même intensité et correspondant aux deux bandes de spin-orbite (spin \uparrow et spin \downarrow).

Pour des vecteurs d'ondes plus grands, nous pouvons observer l'apparition d'un épaulement additionnel à plus haute énergie. Celui-ci correspond à la bande de faible intensité repliée au dessus du gap. Sur le spectre 3 ($k_{//} = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$), cette structure spectrale est à son minimum en énergie alors que la structure sous le premier gap atteint son maximum

19. $\Delta k_{//}$ est constant dans le petit domaine exploré.

20. où les états occupés de Shockley sont observables.

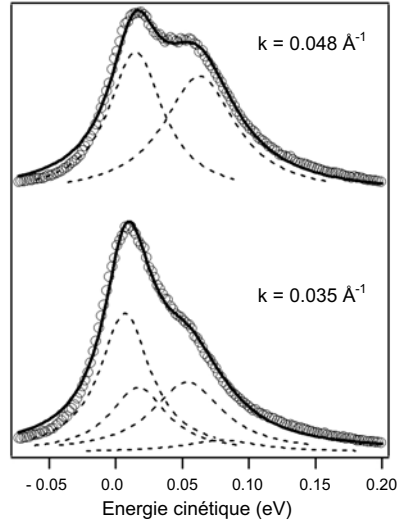


FIGURE 2.23 – Courbes d’ajustement (trait noir) associées aux EDC expérimentales de (cercle gris) prises à $k_{//} = 0.048 \text{ \AA}^{-1}$ (haut) et $k_{//} = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$ (bas). Les courbes en tirets gris correspondent aux contributions des différentes structures spectrales.

en énergie. De ce fait, nous pouvons remonter directement à l’amplitude du premier gap en mesurant simplement la différence d’énergie séparant ces deux structures. On estime ainsi la largeur du premier gap sur la surface d’Au(23 23 21) à $\Delta E_{g1} = 38 \pm 5 \text{ meV}$.

A mesure que $k_{//}$ augmente, l’évolution spectrale reflète la balance de poids spectral de part et d’autre du gap. A la limite de la première zone de Brillouin (spectre 4), seules deux contributions sont observées comme prévu dans la dispersion simulée (figure 2.21). Ce point de Bragg est trouvé à $k = 0.048 \pm 0.0012 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à une périodicité du potentiel $L_{sp} = 65 \pm 2 \text{ \AA}$ ²¹.

Au voisinage du spectre 6 dans la seconde zone de Brillouin, c’est à dire à $k_{//} = 0.062 \text{ \AA}^{-1}$, nous pouvons observer trois structures dans le spectre (cf. figure 2.24-a) : un épaulement à $E = 18 \text{ meV}$ correspondant à une bande repliée en dessous du premier gap et 2 structures à $E = 56 \text{ meV}$ et $E = 96 \text{ meV}$ associées aux 2 bandes de spin orbite au-dessus du gap. La séparation entre les 2 bandes de part et d’autre du gap permet de confirmer la valeur de 38 meV .

Notons qu’avec l’augmentation du vecteur d’onde $k_{//}$, le poids spectral de la première composante, qui correspond à la bande repliée sous le premier gap, s’atténue alors qu’une première puis une seconde contribution apparaissent dans la seconde zone de Brillouin au dessus du second gap. Le poids spectral est quasiment nul dans ces bandes repliées et il reste principalement localisé le long des paraboles centrées en $\bar{\Gamma}$.

Comme pour le premier gap, nous pouvons vérifier que le second gap obéit aussi à la condition de Bragg avec une ouverture coïncidant à l’intersection à $k_{\pm} = 2\pi/L_{sp} \pm \Delta k_{so}/2$. au voisinage du second gap, le spectre 8 ($k_{//} = 0.086 \text{ \AA}^{-1}$) présente une forme complexe

21. $L_{sp} = 65.4 \text{ \AA}$, $\Delta L_{sp} = 1.7 \text{ \AA}$.

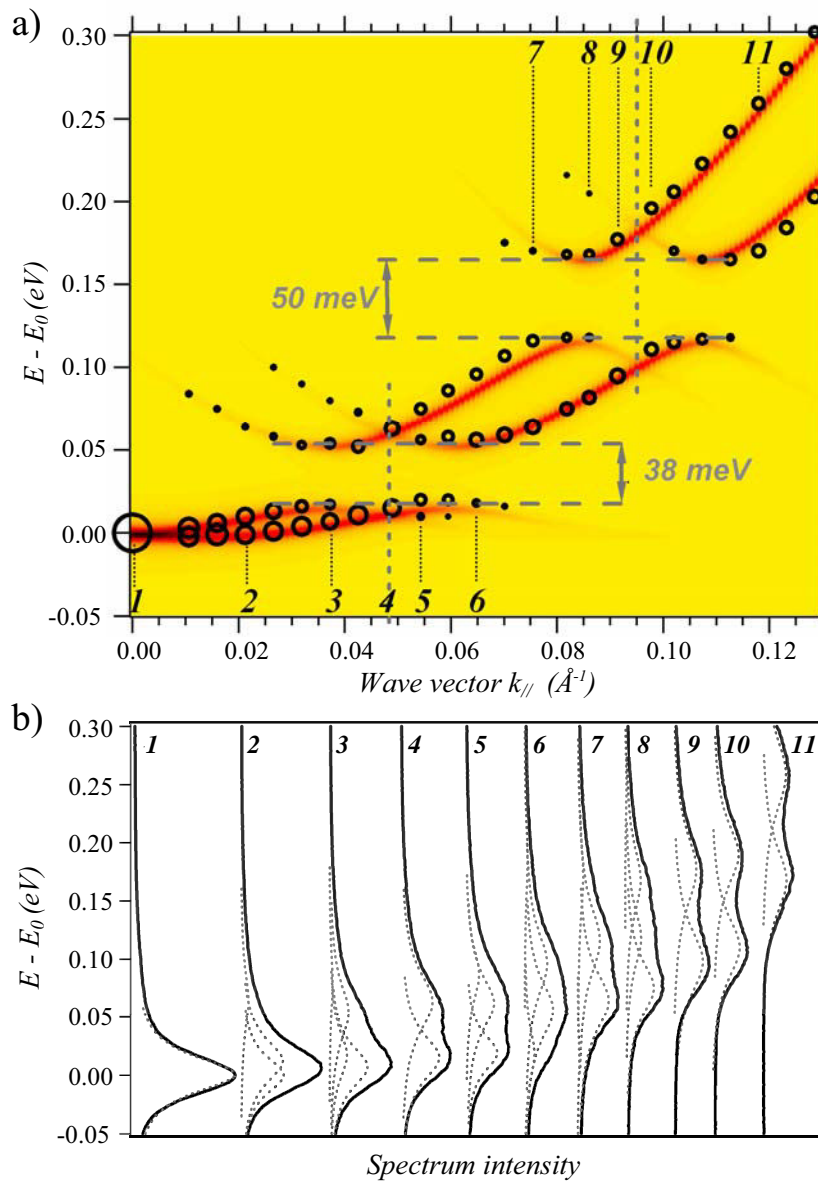


FIGURE 2.24 – a) Comparaison entre les dispersions des bandes de Shockley simulés et expérimentales. Le poids spectral calculé dans le cadre du modèle des électrons presque libres est représenté par l'intensité des lignes. Les symboles représentent les résultats des fits réalisés sur les spectres expérimentaux. La taille des symboles reflète l'intensité expérimentale de la caractéristique spectrale correspondante. b) Courbes de distributions expérimentales en énergie (lignes pleines) et contributions spectrales comme expliquées dans le texte (lignes pointillées) pour différents vecteurs d'onde.

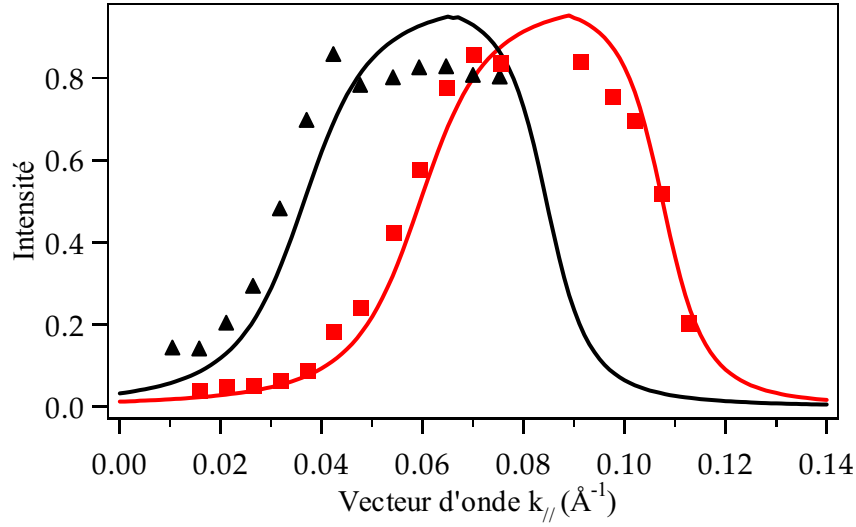


FIGURE 2.25 – Comparaison de l'intensité expérimentale (points) et calculée (traits) des bandes dont l'énergie est comprise entre E_{G1} et E_{G2} .

décomposable en 4 contributions correspondant aux bandes principales et repliées.

A $k = 0.095^{-1}$ (entre les spectres 9 et 10 sur la figure 2.24-a), le spectre de dispersion en énergie correspond à celui en bord de la seconde zone de Brillouin et n'est plus composé que de deux structures spectrales de part et d'autre du second gap.

Au delà de cette valeur de k , nous observons à nouveau une troisième contribution due à une bande rempliée juste au-dessus du second gap. Sur le spectre à $k = 0.107^{-1}$, nous trouvons ainsi deux contributions principales à $E = 115 \text{ meV}$ et 223 meV avec la présence d'un épaulement à $E = 165 \text{ meV}$. Tout comme pour le spectre 8, nous pouvons sur ce spectre estimer avec précision l'amplitude du gap en mesurant la différence d'énergie minimale entre les bandes de même spin. Nous trouvons ainsi pour le second gap $\Delta E_{g2} = 50 \pm 5 \text{ meV}$. L'ouverture de ce second gap est centrée à $E = 146 \pm 5 \text{ meV}$ pour les deux bandes de spin opposés.

Enfin au dessus du second gap, le spectre 11 est formé de deux composantes dominantes et correspondant aux deux bandes dispersives de spin-orbite.

Sur la figure 2.24, nous pouvons remarquer le bon accord entre les énergies calculées des différentes structures spectrales, et celles déterminées par les ajustements sur les données expérimentales. Nous pouvons de plus suivre l'évolution de l'intensité de ces structures spectrales, symbolisée par la taille des marqueurs expérimentaux de la figure 2.24. Pour étudier cet autre paramètre libre des ajustements, nous reportons sur la figure 2.25 les intensités renormalisées correspondant aux bandes dont l'énergie est comprise entre E_{G1} et E_{G2} . En comparant les intensités calculées à celles déterminées par les ajustements expérimentaux, nous pouvons remarquer une évolution similaire. L'intensité de ces bandes,

repliées dans la première zone de Brillouin, devient maximale au niveaux des points de rebroussement (ouverture de gap pour chacune des bandes). Ces maxima apparaissent donc au voisinage de $k_{G1} \pm \Delta k_{so}/2$. L'intensité reste alors maximale dans la seconde zone de Brillouin, avant de diminuer de nouveau au voisinage du second gap.

Nous obtenons donc de cette analyse un accord satisfaisant avec l'approche du modèle d'électrons presque libres. Les informations ainsi extraites (positions et amplitudes des gaps) nous permettront par la suite de mieux caractériser le potentiel électronique de surface.

2.5.4 Comparaison avec ARPES de la surface d'Au(788)

Les mesures de photoémission à haute résolution sur la surface d'Au(788) ont été réalisées dans les mêmes conditions de températures et de résolution que celles de la surface d'Au(23 23 21), c'est à dire une température de 90 K ainsi qu'une résolution de 0.3° en angle et de 5 meV en énergie.

Nous présentons sur la figure 2.26 la dérivée seconde en énergie de la distribution de photoélectrons en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde dans la direction parallèle aux bords de marche. Les énergies sont données relativement au bas de bande de l'état de surface, mesuré à $E_0 = -408 \text{ meV}$ pour cette surface. Les différentes bandes induites par l'interaction spin-orbite sont clairement identifiables et nous pouvons observer facilement avec cette représentation l'ouverture des deux premiers gaps respectivement à 35 meV et 140 meV . De nouveau aucune évidence directe d'un troisième gap n'est directement identifiable sur les données brutes ou sur la dérivée seconde en énergie. Les mesures de dispersion dans la direction parallèle aux marches donnent pour cette face vicinale qualitativement les mêmes résultats que la face d'Au(23 23 21).

Afin de réaliser la même analyse quantitative, nous avons mesuré le temps de vie pour l'état de surface de l'Au(788), trouvé inférieur à celui de la surface d'Au(23 23 21). La largeur à mi-hauteur du spectre de photoémission pris à $k_{//} = 0$ est estimé à $\Delta E_0 = 61 \text{ meV}$ pour la surface d'Au(788) contre 39 meV pour l'Au(23 23 21). Afin d'ajuster au mieux les différentes composantes des EDC, nous réutilisons cette mesure de ΔE_0^{Au788} tout en conservant la même contribution à l'élargissement de la résolution finie instrumentale $\Delta k_{//}$.

Malgré la largeur des structures plus importantes et la faible courbure des bandes au voisinage du premier gap, il est encore possible d'analyser quantitativement les spectres de distribution en énergie. Leur décomposition permet de retrouver chaque bande, qu'il est possible d'observer sur la figure 2.26. Notons qu'en dessous du premier gap, les bandes de la première zone de Brillouin sont suffisamment bien résolues pour mesurer précisément la position et l'amplitude de ce premier gap. L'analyse nous donne alors pour cette première ouverture de gap, centrée à $E_{G1} = 35 \text{ meV}$ au dessus du bas de bande, une amplitude ΔE_{g1} égale à $37 \pm 5 \text{ meV}$. Cette ouverture de gap a lieu au bord de la première zone de Brillouin, mesurée à $k_{g1} = \pi/L_{SF} = 0.045 \pm 0.0012 \text{ \AA}^{-1}$.

L'amplitude pour le second gap est aussi trouvée égale aux incertitudes près à celle de la surface d'Au(23 23 21), c'est à dire $\Delta E_{g2} = 49 \pm 5 \text{ meV}$. Le bord de la seconde zone de Brillouin est trouvé à $k_{g2} = 0.090 \pm 0.0012 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond bien au double de k_{g1} et conduit à une périodicité du potentiel électronique de la reconstruction à $70 \pm 1 \text{ \AA}$.

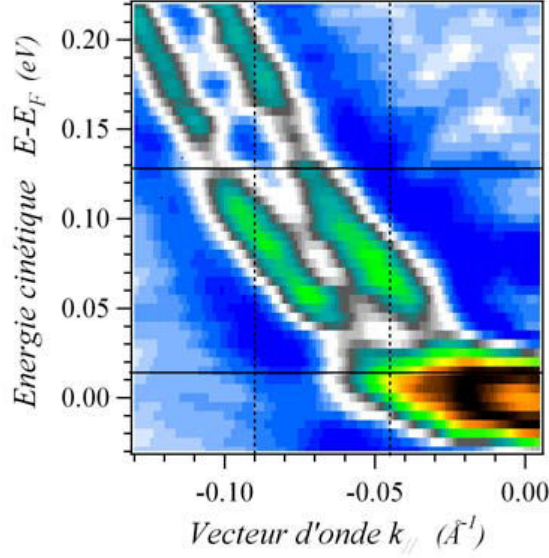


FIGURE 2.26 – Dérivée seconde en énergie de la distribution de photoélectrons en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde dans la direction parallèle aux marches mesurée sur l'état de Shockley de l'Au(788)

Enfin la position du second gap est estimée à $E_{G2} = 140 \text{ meV}$, soit 105 meV au dessus du premier gap.

Sur ces mesures de la surface d'Au(788), les différences avec la surface d'Au(23 23 21) sont nettement moins importante que dans la direction perpendiculaire. Nous pouvons remarquer une variation du bas de bande de 34 meV qui décrit la variation de la largeur des terrasses sur le confinement dans la direction perpendiculaire. La distribution de largeur de terrasses étant au moins aussi bonne que sur la surface d'Au(23 23 21), le fait que la largeur au bas de bande pour la surface d'Au(788) soit 1.5 fois plus large reflète un élargissement intrinsèque plus important. Cette différence sur le temps de vie électronique suggère un couplage avec les états du volume plus important sur la surface d'Au(788). Enfin les faibles variations de k_{G1} et k_{G2} traduisent la variation de la période de la reconstruction, en bon accord avec les mesures de microscopie à effet tunnel.

L'incertitude sur la calibration de θ en k est suffisamment importante pour nous empêcher de réaliser une analyse quantitative sérieuse de l'évolution du couplage spin-orbite en fonction de l'angle de miscut des faces vicinales. A partir des précédentes mesures, il semblerait notamment que la masse effective ne soit que très peu affectée par la vicinalité, tout du moins dans la direction parallèle aux bords de marche. Les différences observables sur le splitting au voisinage du niveau de Fermi seraient donc simplement dues à la différence d'énergie de bas de bande pour les surfaces d'Au(111), Au(788) et Au(23 23 21).

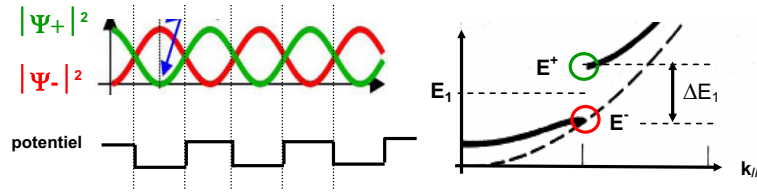


FIGURE 2.27 – Formation d’ondes stationnaires aux conditions de Bragg. Alors que l’état associé à l’énergie E^- est localisé au dessus des régions des minima de potentiel, l’état E^+ est localisé sur les maxima.

2.5.5 Spectroscopie tunnel sur v -Au(111)

Description générale

Après avoir montré par des mesures de photoémission que la réflexion de Bragg pour les ondes associées à l’état de surface conduisait à l’apparition de bandes interdites, nous allons maintenant mettre en évidence d’autres aspects de la diffraction des électrons de surface sur une structure périodique en exploitant la haute résolution spatiale et énergétique des mesures de spectroscopie tunnel. Cette sonde des propriétés électroniques dans l’espace direct nous permet de compléter les données de photoémission par des mesures de densité d’états locale. Cette technique intégrant en k , nous avons de ce fait accès à la superposition résolue spatialement de différents états. Il est toutefois possible d’étudier distinctement certains états en exploitant leur localisation spatiale particulière²².

Aux conditions de Bragg définies pour le potentiel périodique de la reconstruction, nous avons une levée de dégénérescence des états de Bloch associés à l’état de surface qui conduit à la formation de bandes d’énergie interdite en bord de zones de Brillouin. Au voisinage de ces ouvertures dans la structure de bandes, les ondes de Bloch forment alors des états stationnaires par interférence entre ondes de directions opposées. Deux solutions existent pour ces nouveaux états électroniques déphasés de π et d’énergie $E^- = E_G - \Delta E_G$ et $E^+ = E_G + \Delta E_G$ comme nous pouvons le voir schématiquement sur la figure 2.27.

Sur la figure 2.28, nous présentons deux images de conductance tunnel, réalisées à des énergies de part et d’autre de la première bande interdite observée par photoémission sur la surface d’Au(788). Ces cartographies, qui donnent en première approximation la densité d’états locale, mettent en évidence la modulation des propriétés électroniques dont la périodicité est celle de la reconstruction. Nous pouvons aussi observer sur ces images l’homogénéité à grande échelle de la densité d’états locale, qui traduit la grande qualité structurale de ces surfaces.

Pour éviter d’être perturbés par les corrugations de la reconstruction de surface (typiquement de $\approx 0.2 \text{ \AA}$), nous avons étudié ces ondes stationnaires en réalisant des mesures de conductance tunnel en boucle ouverte. En choisissant la tension de stabilisation telle que les variations de densité d’états intégrée entre cette tension et le niveau de Fermi

22. notamment en réalisant des mesures sur leurs minima ou resp. maxima de probabilité de présence.