

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN BIOPHYSIQUE

PAR  
HÉLÈNE BOURQUE

CONSTRUCTION ET MISE AU POINT D'UN MICROSCOPE  
À EFFET TUNNEL ET SON APPLICATION À L'ÉTUDE  
DES FILMS LANGMUIR-BLODGETT DE CHLOROPHYLLE a

AVRIL 1996

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

**À la mémoire de ma mère et à mon père**

## RESUMÉ

La molécule de chlorophylle a tient un rôle primordial dans le processus photosynthétique. On la retrouve dans le complexe antenne et dans le centre photochimique. Dans le complexe antenne, elle sert à capter l'énergie électromagnétique permettant la formation d'excitons et de stabiliser ces excitons jusqu'à leur transfert à un centre photochimique. Ce centre photochimique piège l'énergie lumineuse, produit une séparation de charge entre un donneur et un accepteur primaire d'électron, puis transfère cet électron à un intermédiaire. Les études démontrent que ce donneur se composerait d'une ou deux molécules de chlorophylle a.

Nos connaissances actuelles nous empêchent de préciser la nature de l'interaction des molécules de chlorophylle a entre elles et avec les autres composantes dans le complexe antenne et dans le centre photochimique. Pour tenter d'élucider ce point, des études *in vitro* ont vu le jour. En particulier, les films Langmuir-Blodgett de chlorophylle a nous permettent d'élucider le comportement des molécules dans un environnement bien ordonné représentatif de leur état naturel. Jusqu'à maintenant, plusieurs résultats ont été obtenus sur ces films. Toutefois, aucune des techniques utilisées ne peut donner des informations directes sur la structure du film.

Depuis 1982, il existe un nouveau type de microscope, le microscope à effet tunnel, qui élimine les problèmes des microscopes conventionnels (par exemple,

l'obligation d'utiliser une coloration) en plus de donner une résolution verticale de 0.1 Angström et une résolution latérale de quelques Angströms. Comme de nombreuses études démontrent que nous pouvons l'utiliser pour l'étude des films Langmuir-Blodgett, nous avons voulu étudier les films Langmuir-Blodgett de chlorophylle a par ce type de microscope. La première étape consistait à élaborer un design rencontrant les exigences du domaine biologique. La seconde étape consistait à construire et à mettre au point le microscope à effet tunnel. La troisième étape visait à améliorer la méthode de fabrication des pointes du microscope par électrochimie. Et enfin, notre dernier objectif était l'étude des films de chlorophylle a.

Cette présente étude démontre que les films de chlorophylle a, immédiatement après leur fabrication, subissent une reconstruction pour atteindre un état plus stable. Cette reconstruction diffère légèrement d'un film à l'autre. De plus, nos résultats démontrent que, durant la mesure, il y a présence d'une force d'interaction entre la pointe du microscope et l'échantillon ayant pour effet de perturber la structure de l'échantillon. L'intensité de la force varie d'un échantillon à l'autre, ce qui démontre une reconstruction différente des échantillons. Et enfin, une coupe transversale de la surface des films Langmuir-Blodgett de chlorophylle a montre clairement que les molécules, dans le film, se réorganisent sous forme de dimères. Chaque dimère interagit avec un autre dimère donnant une structure organisée au film. Cette étude permet de renforcer l'hypothèse de l'existence d'un dimère de chlorophylle a dans le centre photochimique.

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier mon directeur de thèse, le Professeur Roger Leblanc, pour la confiance qu'il m'a fait pour rendre à terme ce projet de recherche. Je remercie Alain Tessier pour le temps qu'il a consacré à me montrer les notions de base de l'électronique. La disponibilité constante de Gaétan Munger m'a beaucoup aidée durant ce projet. Je tiens aussi à remercier Danny Lemay, de l'atelier mécanique, pour la fabrication des pièces du microscope, Abderrahim Tazi pour m'avoir fourni de la chlorophylle a et André Paquett pour le développement du programme de contrôle du microscope.

Je remercie les secrétaires du centre de recherche en photobiophysique, Denise Toupin et Denise Pronovost, pour leur aide. Une pensée spéciale va à Jocelyne Couture pour son dévouement à mon égard et son amitié. Et enfin, le soutien de mes parents et de ma famille, tout au long de ces années, m'a permis de finir ce travail.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	iii
REMERCIEMENTS .....	v
LISTE DES TABLEAUX .....	x
LISTE DES FIGURES .....	xi
LISTE DES SYMBOLES .....	xxii
CHAPITRES	
I. INTRODUCTION .....	1
1.1. Le microscope à effet tunnel .....	3
1.1.1. Effet tunnel .....	3
1.1.2. Principe physique du microscope .....	5
1.1.3. Éléments du microscope à effet tunnel .....	7
1.1.4. Modes topographiques .....	9
1.1.5. Applications du STM aux molécules organiques et biologiques .....	12
1.2. Rôle de la chlorophylle <u>a</u> en photosynthèse .....	15
II. THÉORIE DU MICROSCOPE À EFFET TUNNEL .....	18
2.1. La résolution atomique du STM .....	18
2.1.1. Rôle des états de surface de la pointe .....	19
2.1.2. Interaction pointe-échantillon .....	22
2.2. Formalisme mathématique .....	24
2.2.1. Approche modifiée de Bardeen .....	24
2.2.2. Les éléments de matrice M .....	32
2.2.3. Résultats généraux de la théorie MBA .....	43

2.3. La relation entre les forces atomiques et l'effet tunnel .....	45
2.3.1. Molécule ionisée $H_2^+$ .....	45
2.3.2. Relation entre la force atomique attractive et la conductance tunnel .....	54
III. INSTRUMENTATION GÉNÉRALE	
3.1. Inséparabilité entre la mesure et l'instrument .....	59
3.2. La mesure STM par rapport à l'instrument .....	61
3.3. Stabilité de la distance pointe-échantillon avant balayage .....	63
3.3.1. Les systèmes d'isolation des vibrations dans le STM .....	68
3.3.1.1. Systèmes de suspension à ressort .....	71
3.3.1.2. Le système d'empilement de plaques .....	78
3.3.2. L'expansion thermique des matériaux .....	82
3.4. Le contrôle des déplacements de la pointe .....	89
3.4.1. Les céramiques piézoélectriques .....	92
3.4.1.1. Les déplacements non linéaires des céramiques .....	100
IV. INSTRUMENTATION DU STM .....	110
4.1. Critères de performance de la tête du STM .....	111
4.1.1. Configurations de la céramique piézoélectrique .....	112
4.1.2. Les non-linéarités du scanner et leurs corrections .....	123
4.1.2.1. L'influence de la géométrie de la tête sur la mesure .....	123
4.1.2.2. Corrections des non-linéarités du scanner .....	133
4.1.2.3. Tests de la non-linéarité du scanner .....	136
4.1.2.4. Le type de céramique en fonction de	

l'environnement .....	138
4.2. Le circuit électronique .....	142
4.3. Les pointes .....	147
4.3.1. Les artefacts dus à la géométrie de la pointe .....	147
V. DESIGN DU STM ET FABRICATION DES POINTES .....	153
5.1. Bases préliminaires au design du STM .....	153
5.2. Design du STM .....	159
5.2.1. Le système d'approche .....	161
5.2.2. La tête .....	162
5.2.3. L'électronique et l'acquisition des données .....	167
5.3. La procédure d'approche .....	171
5.4. Fabrication électrochimique des pointes STM .....	172
5.4.1. Design du dispositif .....	174
5.4.2. Résultats .....	176
5.5. Calibration et performance du STM .....	178
VI. ÉTUDE DES FILMS LANGMUIR-BLODGETT DE CHLOROPHYLLE <u>a</u> PAR LA MICROSCOPIE À EFFET TUNNEL .....	184
6.1. Méthodes de préparation des échantillons biologiques et organiques .....	184
6.1.1. Les substrats .....	185
6.1.2. Substrat conducteur et échantillon ombragé .....	186
6.1.3. Le cryodécapage .....	188
6.2. Études des films Langmuir-Blodgett par le STM .....	188
6.2.1. Technique des films Langmuir-Blodgett .....	189
6.3. Les films Langmuir-Blodgett de chlorophylle <u>a</u> .....	193
6.3.1. Structure de la chlorophylle <u>a</u> .....	193

6.3.2. Préparation des films LB de chlorophylle <u>a</u> .....	196
6.3.3. Les mesures STM .....	198
6.4. Résultats et Discussion .....	199
6.4.1. Description générale des images STM .....	200
6.4.2. Le dimère de chlorophylle a .....	212
VII. CONCLUSION .....	216
BIBLIOGRAPHIE .....	218
ANNEXE	
A. DESIGN DU CIRCUIT ÉLECTRONIQUE .....	230

## LISTE DES TABLEAUX

### Tableaux

1.	Films Langmuir-Blodgett étudiés par le STM .....	14
2.	Les éléments de la matrice tunnel. ....	36
3.	Partie des fonctions d'onde de la pointe dans le vide. ....	42
4.	Coefficients de dilatation linéaire de matériaux commerciaux près de la température ambiante. ....	86
5.	Propriétés importantes des céramiques piézoélectriques utilisées dans le STM. ....	139

## LISTE DES FIGURES

### Figures

1.	Les microscopes conventionnels. ....	2
2.	Fonction d'onde état-stationnaire s'étendant à travers la structure tunnel entière. ....	4
3.	Jonction métal-vide-métal. ....	6
4.	Microscope à effet tunnel. ....	8
5.	La pointe tunnel. ....	10
6.	Modes courant constant et hauteur constante. ....	11
7.	Techniques principales de spectroscopie tunnel. ....	13
8.	Traitements <i>in situ</i> de la pointe. (a) L'application d'une haute tension fait migrer les atomes de tungstène vers l'extrémité de la pointe (b) induisant un état de type $d_z^2$ . (c) La pointe touche délicatement la surface de silicium Si (d) produisant un cratère sur l'échantillon et un amas de Si sur la pointe. ....	21

9. Vue schématique de l'approche de la théorie des perturbations. .... 26
10. Application de la théorie des perturbations au problème de la barrière de potentiel carrée. (a) Problème original. (b) et (c) Approche du problème par la théorie MBA. (d) Les résultats du coefficient de transmission en fonction de la théorie. .... 31
11. Dérivation des éléments de la matrice tunnel. Une surface de séparation est placée entre la pointe et l'échantillon. La position exacte de cette séparation n'est pas importante. On montre aussi le système de coordonnées cartésiennes et le système de coordonnées sphériques, à l'exception de  $y$  et  $\phi$ . .... 34
12. (a) Dépendance de l'amplitude de modulation dans les images STM du cuivre Cu(001) pour différents états de la pointe. (b) L'amplitude de modulation de l'aluminium Al(111), calculée à partir d'un état  $d_{z^2}$  de la pointe, est en accord avec les résultats expérimentaux. .... 44
13. Les trois régimes d'interaction dans la molécule ionisée d'hydrogène [36]. (a) À des distances  $> 8 \text{ \AA}$ , on considère le système comme un atome d'hydrogène neutre plus un proton. Le proton polarise l'atome neutre générant une force de van der Waals. (b) À des distances intermédiaires, l'électron

	peut passer de l'atome au proton, et vice versa, par effet tunnel. Une force de résonance, répulsive ou attractive, est générée. (c) À des distances inférieures à 2.5 Å, la force de répulsion entre les protons devient importante. ....	46
14.	Courbes de potentiel pour la molécule ionisée d'hydrogène et pour deux atomes d'hydrogène neutres. On voit que l'énergie de van der Waals est différente pour ces deux cas. ....	49
15.	Vue schématique du traitement de la théorie des perturbations pour la molécule ionisée d'hydrogène. (a) La courbe de potentiel exacte et les niveaux d'énergie exactes du problème. (b) et (c) Application de la théorie des perturbations. ....	50
16.	(a) Pointe dont l'extrémité a une forme parabolique. (b) Pointe dont l'extrémité a une forme conique. (c) Comparaison des forces expérimentales (ligne) et des forces théoriques (points) pour le cas parabolique. ....	57
17.	Principe d'opération du STM. ....	62
18.	Vue schématique du STM. ....	64
19.	(a) Spectre typique des vibrations du plancher d'un bâtiment. La courbe représente la sortie de l'accéléromètre, les barres pleines donnent les amplitudes correspondantes et les barres	

- formées de tirets décrivent l'effet d'une personne marchant dans le laboratoire. (b) Modèle simple du couplage mécanique entre la pointe et l'échantillon. .... 69
20. Systèmes d'isolation des vibrations. (a) Système de lévitation magnétique, (b) Système de suspension par ressorts et (c) Système d'empilement des plaques ..... 72
21. Modèle décrivant  $n$  oscillateurs multiplés couplés ayant  $n$  degrés de liberté et consistant de masses  $M_1, M_2, \dots, M_n$ . .... 73
22. (a) Fonction de transfert calculée pour un degré de liberté d'ordre 2 avec différentes valeurs des constantes d'amortissement  $c_1$  et  $c_2$ . I :  $c_1 = c_2 = 0$ ; II :  $c_1 = c_2 = 10 \text{ N s/m}$ ; III :  $c_1 = c_2 = 20 \text{ N s/m}$ ; IV :  $c_1 = c_2 = 50 \text{ N s/m}$ . (b) Performance de l'isolation en fonction des différents emplacements des amortisseurs ayant une même constante d'amortissement. I :  $c_1 = c_2 = 20 \text{ N s/m}$ ; II :  $c_1 = 20 \text{ N s/m}, c_2 = 0$ ; III :  $c_1 = 0, c_2 = 20 \text{ N s/m}$ ; IV :  $c_1 = c_2 = 0$ . .... 75
23. (a) Vue schématique d'un système d'isolation à deux étages avec ressorts hélicoïdaux. Fonction de transfert résultante du système avec les amortisseurs induits (b) et sans les amortisseurs de courant induit (c). Les lignes formées de tirets montrent les calculs théoriques. En mortaise, on voit la forme de l'oscillation après une petite poussée. .... 77

24.	Fonction de transfert calculée pour un système d'isolation composé d'un empilement de plaques de métal en variant le nombre de plaques. ....	79
25.	(a) Modèle d'un système d'isolation des vibrations composé de plaques de métal et de pièces de caoutchouc. (b) Fonction de transfert du système (ligne pleine). Fonction de transfert calculée excluant (ligne formée de tirets) et incluant (ligne formée de tirets et de points) la dépendance de la constante de ressort du caoutchouc en fonction de la fréquence. ....	81
26.	Élément bimétallique montrant l'effet de distorsion d'un assemblage de deux métaux dû à la différence de leur coefficient d'expansion thermique. ....	84
27.	Design d'un STM compensé thermiquement.....	87
28.	Vue schématique de la tête du STM. ....	91
29.	Alignement des dipôles. (a) Avant le "poling". (b) Après le "poling". ....	93
30.	Définition des coefficients piézoélectriques. ....	95
31.	Courbe représentant la variation du coefficient de déformation des matériaux piézoélectriques, $d$ , en fonction du temps selon	

	sa fréquence d'utilisation. ....	98
32.	(a) Courbe représentant la non-linéarité intrinsèque de la céramique piézoélectrique. (b) Grille du trajet de la céramique lors du balayage d'un échantillon. ....	102
33.	(a) L'hystérèse de la céramique piézoélectrique. (b) Effet de l'hystérèse sur une image STM d'un saut. ....	104
34.	(a) Effet du mouvement lent sur la céramique piézoélectrique. (b) Effet du mouvement lent sur un saut dans une image STM. ....	106
35.	Différentes configurations de la céramique piézoélectrique. ....	113
36.	Montage des céramiques piézoélectriques et leurs modes de vibration du plus petit ordre. (a) Arrangement linéaire avec les deux extrémités fixées. (b) Arrangement sous forme de trépied. ....	115
37.	Courbes illustrant les caractéristiques de performance de la céramique légère et de la céramique avec un poids. ....	118
38.	Vue schématique de la céramique fixée à une seule extrémité. (a) Le bimorphe. (b) Déplacement du bimorphe. (c) Tube piézoélectrique. (d) Déplacement du tube. ....	121

39.	(a) Le trépied conventionnel. (b) Déplacement du trépied conventionnel. (c) Le nouveau design du trépied. (d) Déplacement du nouveau design de trépied. ....	124
40.	Tube piézoélectrique. (a) La surface interne est recouverte d'une électrode métallique continue tandis que la surface externe se caractérise par quatre électrodes métalliques identiques. (b) Représentation du mouvement non orthogonal du tube. (c) Illustration du problème causé par l'expansion limitée du tube lors du balayage d'une surface en pente. ....	128
41.	Modèle de design du STM utilisant le bimorphe. ....	131
42.	Correction des effets non linéaires du scanner sur une image STM. (a) Correction de l'image à l'aide d'une table de référence. (b) Correction du mouvement du scanner à l'aide d'un senseur. ....	134
43.	Variation du coefficient $d_{31}$ en fonction de la température. ....	141
44.	Diagramme du circuit électronique du STM. ....	144
45.	(a) Vue schématique d'une pointe tunnel se composant de deux aspérités. Illustration d'une pointe avec deux aspérités balayant (b) un échantillon plat, (c) un échantillon rugueux et (c) une surface caractérisée par un plateau. ....	149

46.	Illustration des artefacts provenant à la fois de la géométrie de la pointe (large rayon de courbure, forme pyramidale écrasée, très fine) et de la surface de l'échantillon. (a) La caractéristique de la surface est sous forme de boule. (b) La caractéristique de la surface est un saut. (c) La caractéristique de la surface est sous forme de tranchée. (d) L'effet de l'asymétrie de la pointe sur une image STM. ....	151
47.	Designs illustrant la correction de la dérive thermique selon Z du STM en utilisant (a) deux tubes piézoélectriques, (b) et (c) trois tubes piézoélectriques. ....	156
48.	Systèmes d'approche de la pointe vers l'échantillon. (a) Moteur pas-à-pas activant une vis micrométrique. (b) Moteur pas-à-pas relié à un système d'engrenage. ....	158
49.	Vue schématique du design du STM. ....	160
50.	Vue schématique de la tête du STM. ....	163
51.	Méthode de préparation des électrodes externes du tube piézoélectrique. ....	164
52.	Diagramme du système électronique du STM. ....	168
53.	Design du dispositif de fabrication des pointes. ....	175

54. Images de microscope électronique à balayage (SEM) d'un fil de tungstène après un traitement électrochimique sous une tension ac dans 2 M NaOH. (a) Image SEM de faible résolution de la pointe de tungstène. (b) Image SEM à haute résolution de la région extrême. La forme de la pointe est approximativement exponentielle et caractérisée par un rapport de forme faible. .... 179
55. Image STM du HOPG à l'air ambiant et à la température de la pièce. Le courant tunnel était de 1 nA et la tension appliquée était de 50 mV (pointe positive). Les dimensions de l'image sont de 27 Å x 14 Å. Aucun traitement d'image n'a été fait. .... 180
56. Méthode de fabrication des monocouches à l'interface air-eau. (a) Étalement des molécules sur la sous-phase liquide. (b) Compression des molécules résultant en une monocouche de structure ordonnée. .... 190
57. Modèles de déposition des molécules sur le substrat. (a) Déposition X. (b) Déposition Y. (c) Déposition Z. .... 192
58. Molécule de chlorophylle a. .... 194
59. Isotherme de pression de surface de la molécule de chlorophylle a. .... 197
60. Images STM d'un film LB de chlorophylle a. Les dimensions des

- images sont de 141.6 Å X 141.6 Å. La tension est - 118 mV et le courant tunnel est de 0.5 nA. (a) L'image est balayée du haut vers le bas. (b) L'image est balayée du bas vers le haut. .... 201
61. Les FFTs des images #1 et #2. (a) La FFT de l'image #1 nous donne deux distances périodiques de 3.7 Å (point A) et de 6.9 Å (point B). (b) La FFT de l'image #2 nous donne des distances périodiques de 4.4 Å (point C) et de 7.2 Å (point D). .... 202
62. Images STM d'un film LB de chlorophylle a. Les dimensions des images sont de 188.8 Å X 188.8 Å. La tension est - 118 mV (pointe négative) et le courant tunnel est de 0.5 nA. Les images proviennent de deux dépositions. .... 204
63. Les FFT de l'image #3 sur deux aires différentes nous donnent les distances périodiques de (a) 4.1 Å (point A) et 7.7 Å (point B) et de (b) 5.4 Å (point C) et 12.2 Å (point D). La FFT de l'image #4 nous donne des distances périodiques de (c) 6.7 Å (point E) et 4.8 Å (point F) et de (d) 4.8 Å (point G) et 6.4 Å (point H). .... 206
64. Images STM d'un film LB de chlorophylle a. Les dimensions des images sont de 141.6 Å X 141.6 Å. La tension est - 118 mV (pointe négative) et le courant tunnel est de 0.5 nA. Les films ont été fabriqués en même temps. .... 208
65. (a) Image STM du graphite. La tension est de 50 mV et le courant

- tunnel est de 1 nA. (b) Image STM d'un film LB de chlorophylle a.  
La tension est 81 mV (pointe positive) et le courant tunnel est de  
0.8 nA. Les dimensions des images sont de 47.2 Å X 47.2 Å. .... 209
66. Image STM d'un film LB de chlorophylle a dopé avec des vapeurs  
de dioxane. Les dimensions des images sont de 283.2 Å X 283.2 Å.  
La tension est 128 mV (pointe positive) et le courant tunnel est  
de 0.5 nA. .... 210
67. Coupe transversale d'une section de (a) l'image #4 et de  
(b) l'image #3. .... 214

## LISTE DES SYMBOLES

mm	Millimètre
nm	Nanomètre
$\mu\text{m}$	Micromètre
pm	Picomètre
$\lambda$	Longueur d'onde
h	Constante de Planck
UV	Ultraviolet
STM	Microscope à effet tunnel
Å	Angström
PZT	Piézoélectrique
LB	Langmuir-Blodgett
3D	Trois dimensions
Si	Silicium
V	Voltage
AFM	Microscope à force atomique
MBA	Approche modifiée de Bardeen
M	Éléments de matrice
Al	Aluminium
Cu	Cuivre
Hz	Hertz
UHV	Ultra-vide
kg	Kilogramme
nA	Nanoampère

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

Les études *in vivo* et les études *in vitro* permettent d'élaborer des modèles sur un système naturel tant au point de vue dynamique que topographique. La vérification de ces modèles, en particulier des modèles topographiques, peut s'effectuer par différentes techniques. Parmi celles-ci, la microscopie demeure la technique privilégiée puisqu'elle permet une observation directe de la topographie du spécimen biologique.

Les microscopes les plus utilisés en biologie sont les microscopes optiques et les microscopes électroniques (figure 1). Bien qu'ils aient répondu à de nombreuses questions de cette discipline, ces microscopes ont des limitations sérieuses. Le microscope optique ne peut pas atteindre de meilleures résolutions (0.5 mm en lumière visible, 0.1 mm en lumière ultraviolette) dû à la longueur d'onde limite de la lumière et aux phénomènes d'aberration et de diffraction. Le microscope électronique possède un pouvoir séparateur (0.2 nanomètre) deux cents fois supérieur au microscope optique, mais il se restreint au vide poussé et, en plus, il est handicapé par les phénomènes d'aberration. Lors des applications, on recourt souvent à la fixation de l'échantillon puis à sa coloration avec des métaux lourds pour augmenter les contrastes de ses différentes parties, ce qui empêche une observation du spécimen nu.

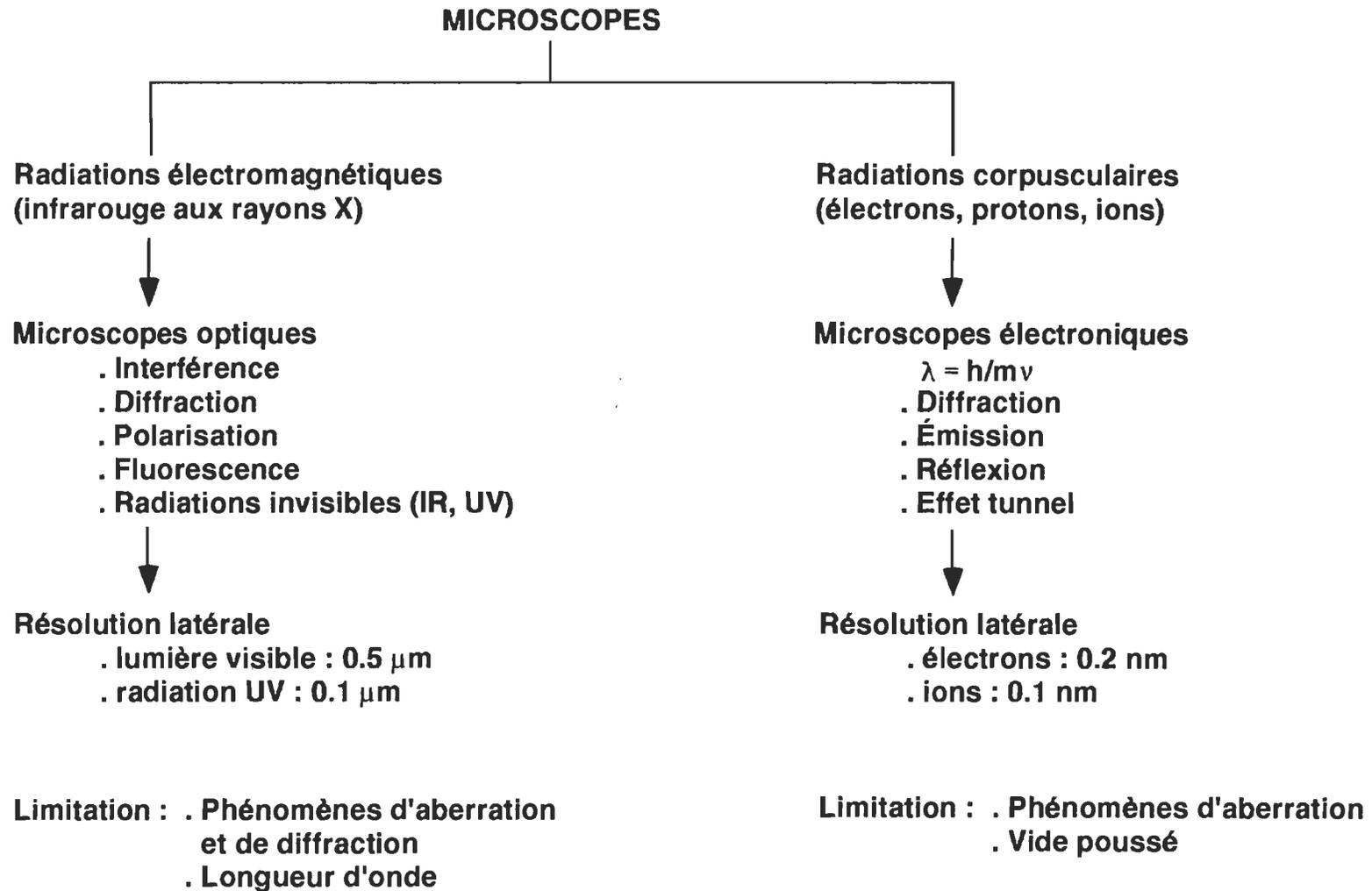


Figure 1. Les microscopes conventionnels.

Depuis 1982, il existe un nouveau type de microscope conçu par Binnig et Rohrer [1], le microscope à effet tunnel (STM), qui élimine les problèmes des microscopes conventionnels (par exemple, l'obligation d'utiliser la coloration) en plus de donner une résolution verticale de 0.1 Angström (Å) et une résolution latérale de quelques Å. Il s'adapte à toute une gamme de températures (des températures cryogéniques à la température ambiante [2,3]) et à toute une gamme de pression (du vide poussé à la pression ambiante [4,5]). On peut aussi l'utiliser dans l'eau comme dans les solutions électrolytiques [6]. Dans la prochaine section, on décrit le STM.

### 1.1. Le microscope à effet tunnel (STM)

Pour bien comprendre le STM, nous expliquerons d'abord l'effet tunnel puis, nous aborderons le principe physique de base. Nous passerons aux éléments composant le microscope et enfin, aux modes opérationnels qui permettent d'obtenir les images topographiques d'un échantillon.

#### 1.1.1. Effet tunnel

En mécanique quantique, on associe à l'électron une fonction d'onde et cette fonction d'onde le décrit entièrement. Dans une structure métal-vide-métal (figure 2), la fonction d'onde  $\Psi_k$  de l'électron est oscillatoire dans le métal 1, décroît de façon exponentielle dans le vide et, redevient oscillatoire dans le métal 2. Comme la probabilité de présence de l'électron dans un espace bien défini se calcule par la norme  $(\Psi_k^* \Psi_k)$  et que la fonction d'onde de l'électron

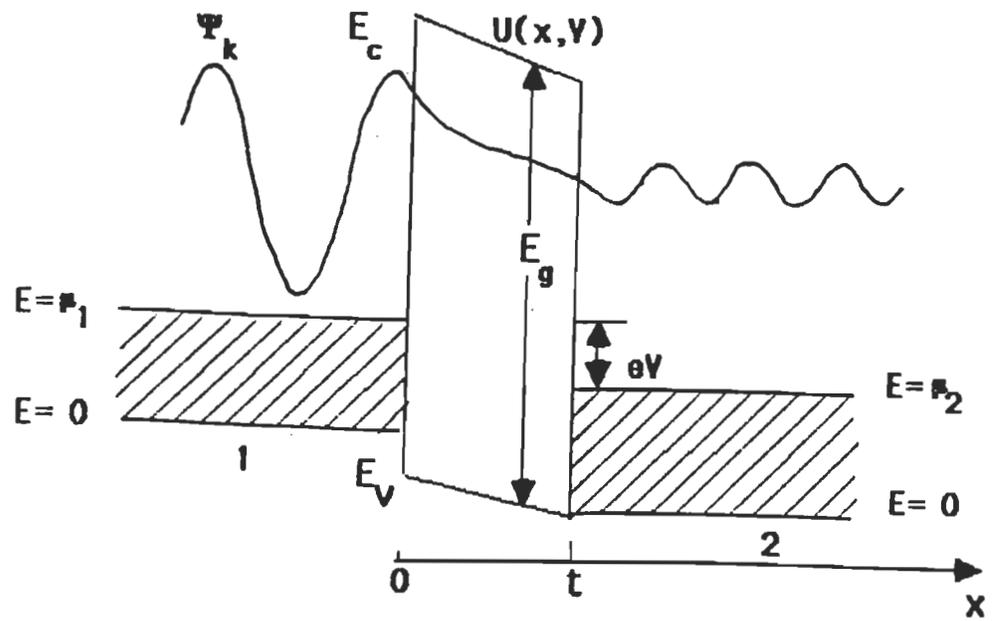


Figure 2. Fonction d'onde état-stationnaire s'étendant à travers la structure tunnel entière [7].

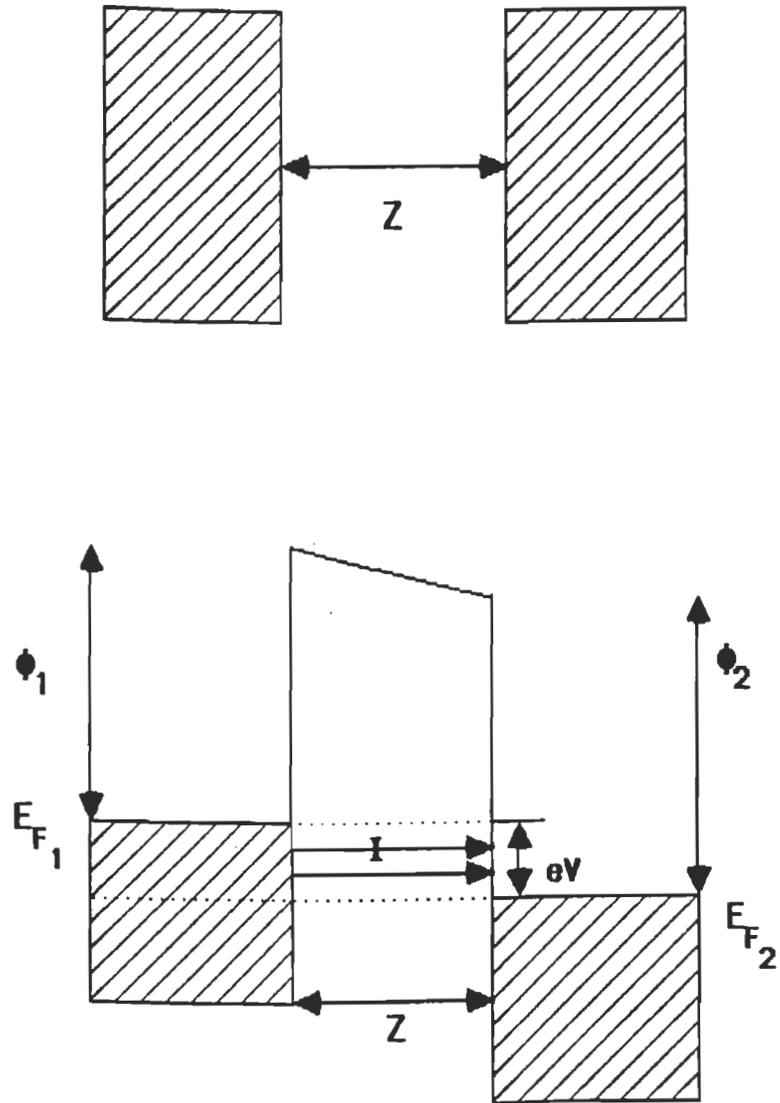
dans le vide (la barrière de potentiel) est non nulle, l'électron a donc une probabilité de se trouver dans la barrière de potentiel et ce, en dépit du fait qu'il ait une énergie inférieure à celle qu'il devrait avoir pour s'y localiser. Ainsi, en appliquant une différence de potentiel  $eV$  à notre structure dont la largeur de barrière de potentiel est assez petite, l'électron du métal 1 a une probabilité non nulle de passer au métal 2 par la barrière. Ce phénomène est appelé effet tunnel.

### 1.1.2. Principe physique du microscope

Maintenant, quel est le principe physique de base du microscope à effet tunnel ? Simmons [8] a montré qu'aux basses températures et faibles tensions, le courant tunnel  $I$ , d'une structure métal-vide-métal avec une largeur de barrière de potentiel  $Z$ , suit la relation de proportionnalité suivante (figure 3):

$$I \propto V \exp \left[ - \frac{2m}{\hbar} \left( \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \right)^{1/2} Z \right], \quad k_B T, eV \ll \bar{\phi}$$

où  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont les fonctions de travail des métaux 1 et 2 respectivement et,  $E_{F1}$  et  $E_{F2}$  sont les énergies de Fermi des métaux 1 et 2 respectivement. La fonction de travail  $\phi$  d'une surface métallique est définie comme l'énergie minimale requise pour arracher un électron du métal au niveau du vide. En général, elle dépend non seulement du type de matériau mais aussi de l'orientation cristallographique de la surface. Lorsqu'on néglige l'excitation thermique des électrons, le niveau de Fermi est la limite supérieure des états occupés dans un



$$I \propto V \exp \left[ -\frac{2m}{\hbar} \left( \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \right)^{1/2} z \right], \quad k_B T, eV \ll \bar{\phi}$$

Figure 3. Jonction métal-vide-métal [8].

métal. Il en découle qu'en prenant comme point de référence de l'énergie le niveau du vide, on obtient  $E_F = -\phi$ . En utilisant dans cette expression une valeur de 4 eV (l'ordre de grandeur habituel pour un métal) pour la fonction de travail moyenne (expression entre parenthèses dans l'équation), on obtient un changement du courant tunnel d'un facteur de 10 pour chaque variation de la largeur de la barrière de potentiel  $Z$  égale à 1 Å. De plus, cette équation nous dit qu'en maintenant un courant tunnel constant à l'intérieur de 2%, on peut atteindre une résolution en deçà de l'Angström dans la détermination de  $Z$ . C'est cette extrême sensibilité du courant tunnel aux variations de la largeur de la barrière de potentiel qui sert de fondement à l'opération du STM. Pour la résolution latérale, on se sert d'une pointe très fine.

### 1.1.3. Éléments du microscope à effet tunnel

Le STM se divise en plusieurs éléments fonctionnels. Nous décrivons un modèle (figure 4) mais, il existe plusieurs variantes d'un microscope à l'autre. D'abord, pour approcher l'échantillon d'une distance de plusieurs millimètres près de la pointe, on recourt à un système de réduction par levier et à deux micromètres, un qui effectue des pas supérieurs au micromètre et l'autre qui avance à pas de 200 Å. Une fois l'échantillon positionné à une distance inférieure au micromètre, on utilise un sondeur piézoélectrique (PZT) pour approcher la pointe sur de très fines distances. Ce sondeur sert aussi à balayer la surface de l'échantillon et il est relié à une unité de contrôle (amplificateur avec générateur) pour effectuer les déplacements désirés. On dépose sur le sondeur la pointe tunnel par lequel le courant tunnel passera. Finalement, pour

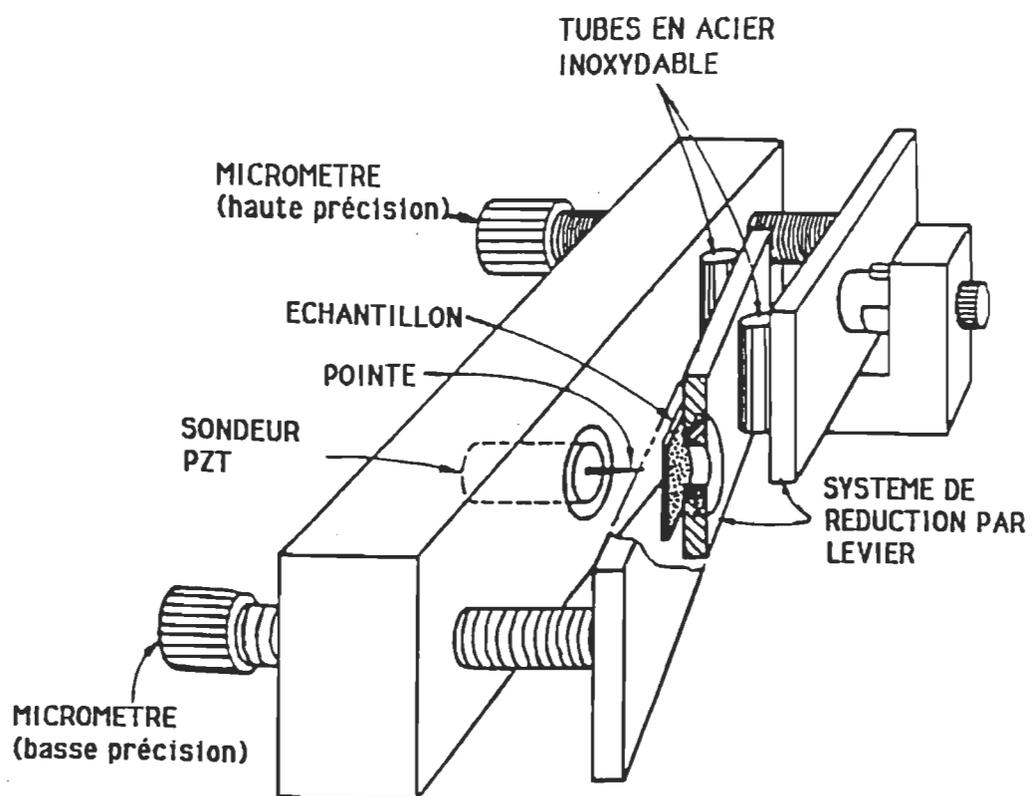


Figure 4. Microscope à effet tunnel [9].

isoler le microscope des vibrations externes, on dépose le STM sur un système d'isolation des vibrations.

Habituellement, la pointe tunnel se fabrique à partir d'un fil de métal au bout duquel on enlève des atomes par électrochimie ou par meulage pour obtenir un seul atome au sommet. En fait, par ces techniques, on réalise une seule pointe ou des micropointes. Le courant tunnel passe par l'atome de la micropointe située le plus près de la surface (équation de Simmons, figure 5). Dans le chapitre IV, on discute des artefacts produits par la pointe.

#### 1.1.4. Modes topographiques

Pour obtenir la topographie d'une surface, on peut recourir à deux modes: le mode courant constant et le mode hauteur constante (figure 6). Dans le mode courant constant, on fixe d'abord la tension et le courant à un point de la surface. Puis, on avance la pointe dans la direction  $x$  vers le second atome. Comme cet atome se trouve à une distance plus éloignée de la pointe que l'atome précédent, le courant tunnel est plus faible. Alors, pour maintenir la valeur du courant fixée au départ, l'unité de contrôle applique la tension au tube de façon à approcher la pointe vers la surface. De cette manière, les variations de tension reflètent la topographie. Dans l'autre mode, le mode hauteur constante, on fixe la tension et la position de la pointe en programmant l'unité de contrôle à une réponse lente, c'est-à-dire, à un courant moyen. En balayant plus rapidement que la réponse de l'unité de contrôle, le sondeur garde la même longueur. On reproduit la topographie en enregistrant les grandes variations du courant

## Pointe tunnel

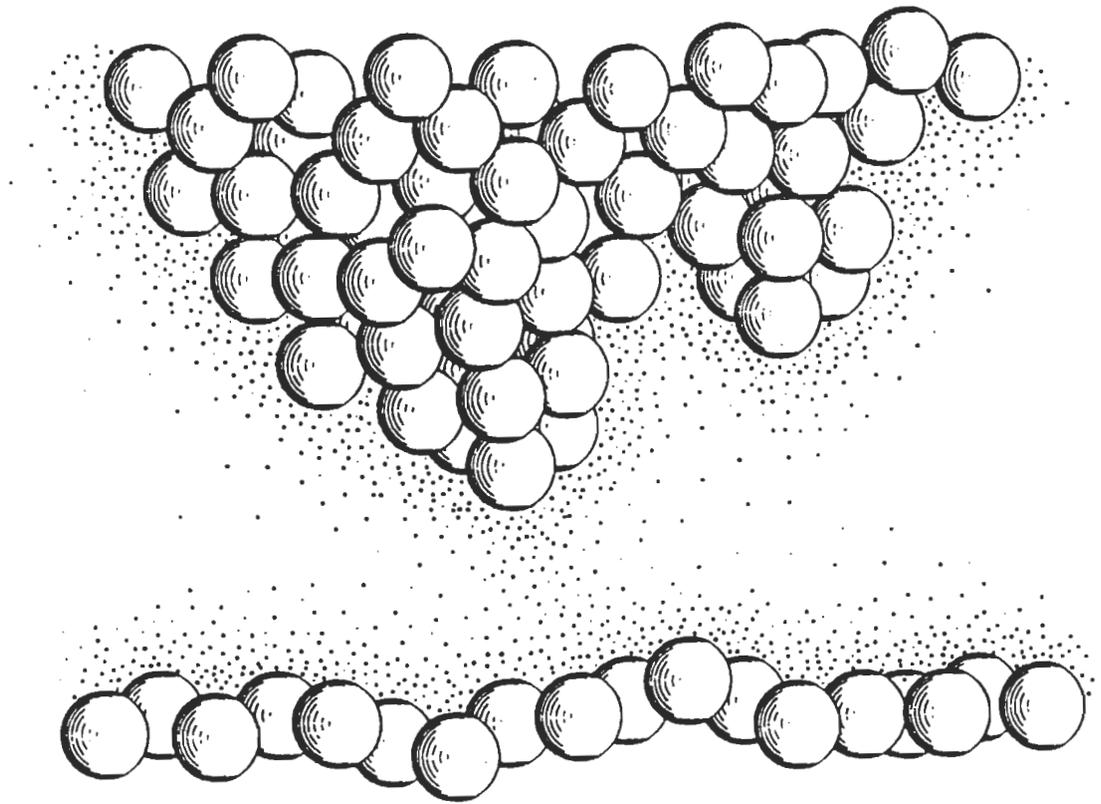


Figure 5. La pointe tunnel [10].

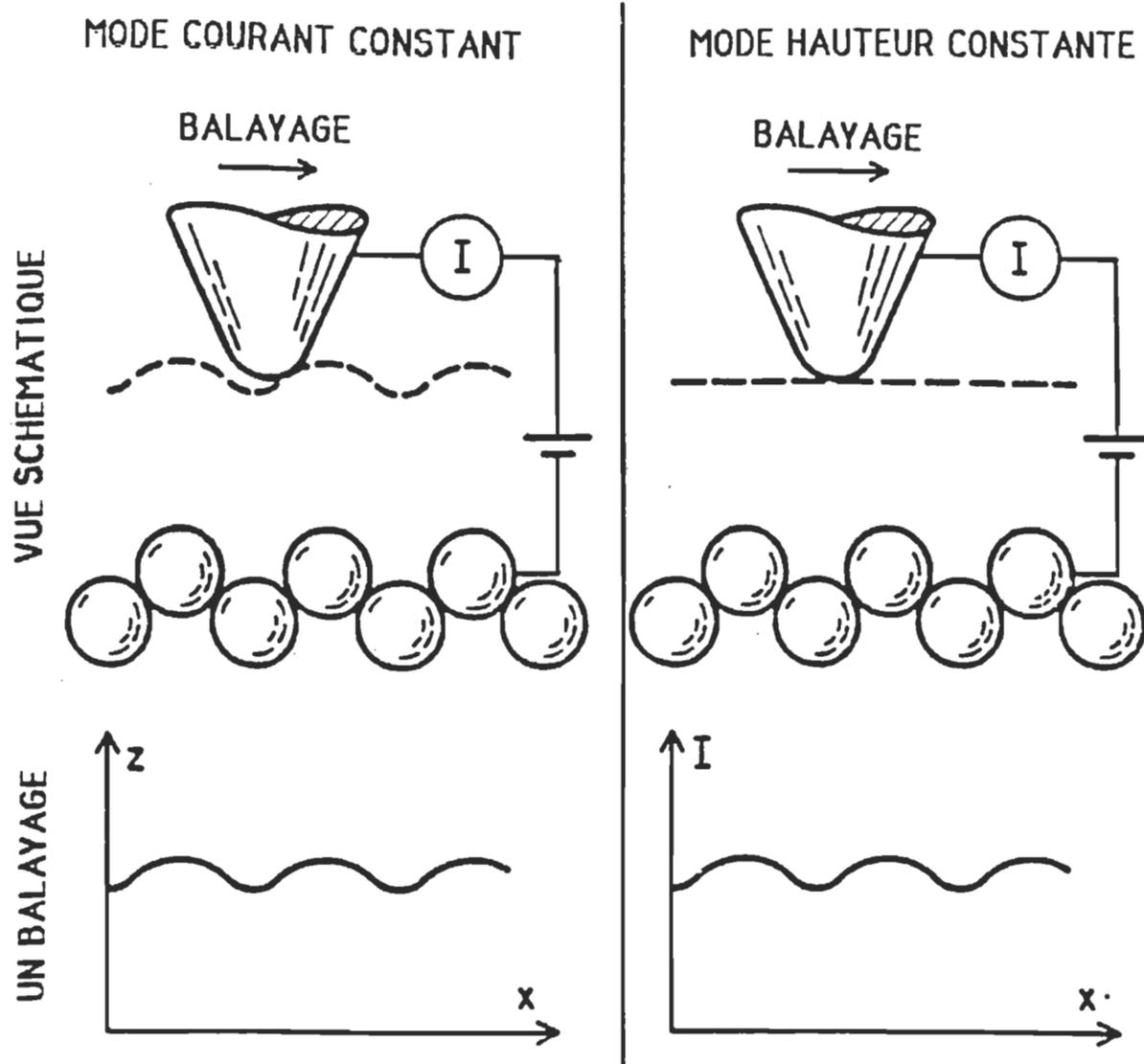


Figure 6. Modes courant constant et hauteur constante [11].

tunnel. Notons que ce dernier mode s'opère seulement sur des surfaces assez plates.

Il existe aussi d'autres modes qui nous renseignent sur la topographie obtenue par les deux modes précédents (figure 7). C'est-à-dire, on peut vérifier si la présence d'une bosse reflète vraiment la topographie et non pas une structure électronique différente d'un atome, qui ferait en sorte que le courant tunnel augmenterait à cet endroit. De la première dérivée de la courbe courant-tension et de la courbe courant-largeur de barrière de potentiel, on s'informe sur la densité locale d'états et sur la barrière de potentiel locale respectivement. Dans le chapitre II, nous discutons de l'utilité de ces modes dans le domaine biologique.

#### 1.1.5. Applications du STM aux molécules organiques et biologiques

Dès les premières années suivant son invention, on utilisait le STM pour l'étude des molécules biologiques et organiques. Cependant, l'applicabilité du STM sur ces molécules n'est pas aussi directe que dans le cas des métaux et des semiconducteurs. Il y a en effet plusieurs facteurs à prendre en considération que nous aborderons dans le chapitre VI. Néanmoins, des résultats intéressants ont été obtenus comme en témoignent les nombreux articles publiés. (Une revue de littérature de l'ensemble des résultats est donnée dans plusieurs articles [13, 14, 15].) En particulier, les applications du STM sur les films Langmuir-Blodgett sont nombreuses. Le tableau 1.1 énumère l'ensemble des molécules ayant servi à la fabrication des films LB. Dans un

Quantité observable	Paramètres variables		(Paramètres constants)	
	V (X,Y,I)	V (X,Y,s)	I (X,Y,V)	X,Y (I,V)
z	V-s	-	I-s	Topographie
I	-	I-V	-	-
(dI/dV)	LTS (distordu)	LTS	-	STS
(dI/ds)	-	$\phi = f(V)$	$\phi = f(s)$	$\phi$ -images
(d <sup>2</sup> I/dV <sup>2</sup> )	-	Effet tunnel inélastique	-	Images inélastiques

LTS: spectroscopie tunnel locale ; STS : spectroscopie tunnel à balayage

Figure 7. Techniques principales de spectroscopie tunnel [12].

<u>Molécule</u>	<u>Molécule</u>
Acide arachidique	Polyglutamate
Acide stéarique	Polyacrylate
Acide diacétylénique	Cellulose
Acide dyonique	Polysiloxane
Acide tricosénoïque	Cristaux liquides
Acide oléique	Protéines, enzymes
Acide phosphatidique	Phospholipides
Polyimide	Lécithine
Polysulfone	Azobenzène
Cyanobiphényle	C <sub>60</sub>

Tableau 1. Films Langmuir-Blodgett étudiés par le STM. [16]

article récemment publié par DeRose et Leblanc [16], on y fait une description de ces images obtenues. Il ne nous apparaît pas nécessaire de décrire de nouveau ces résultats puisqu'aucun ne touche directement le sujet de cette thèse. Par contre, ils nous confirment la faisabilité d'appliquer le STM pour l'investigation des films Langmuir-Blodgett de chlorophylle a.

## 1.2. Rôle de la chlorophylle a en photosynthèse [16a, 16b]

La photosynthèse est le processus décrivant la production des hydrates de carbone par les plantes nécessaires à leur développement. Plus précisément, sous l'influence de l'énergie solaire, les plantes produisent à partir de gaz carbonique et d'eau, les hydrates de carbone. De plus, lors du processus photosynthétique, il s'effectue une libération d'oxygène, élément vital pour l'être humain.

Les molécules de chlorophylle a interviennent à deux endroits dans le processus photosynthétique. On les retrouve dans un complexe antenne et dans un centre photochimique. Dans le complexe antenne, elles servent à capter l'énergie électromagnétique permettant la formation d'excitons et de stabiliser ces excitons jusqu'à leur transfert à un centre photochimique. Ce centre photochimique piège l'énergie lumineuse, produit une séparation de charges entre un donneur et un accepteur primaire d'électron, puis transfère cet électron à un intermédiaire. Les études démontrent que ce donneur se composerait d'une ou deux molécules de chlorophylle a. Il est clair que la

molécule de chlorophylle a joue un rôle primordial dans la compréhension de la photosynthèse.

La réalisation du processus photosynthétique fait intervenir de nombreuses composantes. Nos connaissances actuelles nous empêchent de préciser la nature de l'interaction des molécules de chlorophylle a entre elles et avec les autres composantes dans le complexe antenne et dans le centre photochimique. Pour tenter d'élucider ce point, des études *in vitro* ont vu le jour. En particulier, les films LB de chlorophylle a nous permettent d'étudier le comportement des molécules dans un environnement bien ordonné représentatif de leur état naturel. Jusqu'à maintenant, plusieurs résultats ont été obtenus sur ces films. Nous discuterons de ces résultats dans le chapitre VI. Toutefois, aucune des techniques utilisées ne peut donner des informations directes sur la structure du film. Le STM devient donc une technique privilégiée dans l'étude du mode d'interaction intervenant entre les molécules de chlorophylle a dans un milieu ordonné.

Le projet de la présente thèse se divise donc de la façon suivante. La première étape consiste à élaborer un design rencontrant les exigences du domaine biologique comme la possibilité d'effectuer des expériences sous liquide. (Notons qu'à cette époque, un seul microscope non commercial permettait d'entreprendre ce genre d'études. Quant aux microscopes commerciaux, ils étaient destinés aux études des métaux et des semiconducteurs.) Ce design doit au moins égaler la performance des autres microscopes. La seconde étape consiste à construire et à mettre au point le

STM. La troisième étape vise à améliorer la méthode de fabrication des pointes par électrochimie de telle sorte que nous obtenions des pointes avec un petit rayon de courbure sans avoir recours à des systèmes complexes. Et enfin, notre dernier objectif est l'étude des films de chlorophylle a.

## CHAPITRE II

### THÉORIE DU MICROSCOPE À EFFET TUNNEL

#### 2.1. La résolution atomique du STM

Le modèle à une dimension de la jonction métal-vide-métal, présenté dans l'introduction, ne permet pas de décrire adéquatement le mécanisme de la prise d'image et la résolution atomique du STM. Une description à trois dimensions (3D) de l'effet tunnel dans le STM s'avérait donc nécessaire pour tenter de comprendre à la fois le mécanisme intervenant lors de la prise de l'image et l'obtention de la résolution atomique. Plusieurs groupes ont effectué des études théoriques en utilisant des modèles 3D [17, 18, 19, 20]. Dans certaines approches, la pointe était vue comme un point. D'autres approches supposaient que seule la fonction d'onde de type  $s$  était importante. Mais, toutes ces approches tendaient vers la même conclusion ; les propriétés de la pointe peuvent être exclues du problème puisque l'image STM reflète seulement les propriétés de la surface plutôt que les propriétés du système pointe-échantillon. Quoique ces premiers modèles s'accordent avec certains faits expérimentaux, ils ne peuvent expliquer l'origine de la résolution atomique sur certaines surfaces métalliques. (Pour le lecteur désirant connaître soit les faits saillants des premières études théoriques sur le STM ou soit les détails mathématiques de ces modèles, nous le référons au livre de Chen [21].)

### 2.1.1. Rôle des états de surface de la pointe

Malgré la ligne directrice vers laquelle tendaient les approches théoriques (c'est-à-dire l'absence des propriétés de la pointe dans une image STM), Baratoff [22] suggère, dès les premières expériences STM, que la résolution atomique tire son origine d'un état de surface du type  $p_z$  ou  $d_{z^2}$  localisé sur l'extrémité de la pointe. Ces états avaient toujours été négligés dans les approches théoriques mentionnées ci-haut. Pour vérifier cette hypothèse, Ohnishi et Tsukada [23] ont effectué des calculs théoriques sur différents amas d'atomes de tungstène, métal couramment utilisé dans la fabrication de la pointe. Les résultats ont révélé l'existence d'un état localisé  $d_{z^2}$  près du niveau de Fermi. (Rappelons que les fonctions d'onde contribuant au courant tunnel se situent au niveau de Fermi.) De plus, leurs calculs ont démontré que ces états  $d$  contribuaient à plus de 90% au courant tunnel.

Cette hypothèse d'un état de surface localisé à l'extrémité de la pointe tunnel expliquait aussi certains faits expérimentaux concernant l'obtention de la résolution atomique. Rappelons d'abord ces faits. Selon le modèle simple du courant tunnel décrit dans l'introduction, une haute résolution peut s'obtenir en remplaçant une des électrodes de la jonction tunnel par une pointe ayant un bout extrêmement fin. Face à cette vision du STM, certains chercheurs ont développé des méthodes de fabrication des pointes STM de façon à obtenir un bout extrêmement fin de la pointe (voir chapitre IV). Néanmoins, même une préparation très sophistiquée de la pointe ne garantissait pas une résolution atomique. De plus, durant les expériences, il arrivait que la résolution atomique

disparaisse ou apparaisse subitement. D'autres chercheurs ont développé des traitements *in situ* de la pointe STM, c'est-à-dire une fois le courant tunnel établi. Un premier traitement [24] consistait à augmenter la valeur de la tension appliquée à l'échantillon à -7.5 V et à balayer environ 4 lignes. En réponse à cette tension, la pointe se retirait abruptement d'une distance de 30 Å de l'échantillon. Il en résultait fréquemment une image avec une résolution atomique. Notons que cette procédure fonctionne uniquement avec une tension positive sur la pointe. Un deuxième traitement effectué par Demuth et al. [25] consistait à approcher la pointe jusqu'à ce qu'elle touche, de manière contrôlée, la surface du silicium (Si). Ceci produisait un cratère sur la surface impliquant l'adhérence d'un amas de Si sur le bout de la pointe. La résolution atomique était alors souvent obtenue.

Chen [26] explique toutes ces expériences à partir du concept d'état de surface localisé. Reprenons d'abord l'expérience du traitement de la pointe où on augmente abruptement la tension appliquée (figure 8a). À l'intérieur du tungstène, les ions positifs sont entourés d'un nuage négatif d'électrons. En appliquant un champ électrique dans le métal, les ions sentent une force dans la même direction que le vecteur intensité du champ électrique. Cependant, le nuage électronique exerce lui aussi une force de même amplitude mais de direction opposée. Il en résulte que les atomes de tungstène de volume sentent une force nette nulle. Par ailleurs, pour les atomes se situant sur la surface du métal, la situation se présente différemment dû au fait que le nuage électronique est plus dilué à cet endroit. Il s'ensuit que la force d'opposition de ce nuage étant réduite, les ions de tungstène de surface ont une charge positive nette. Par

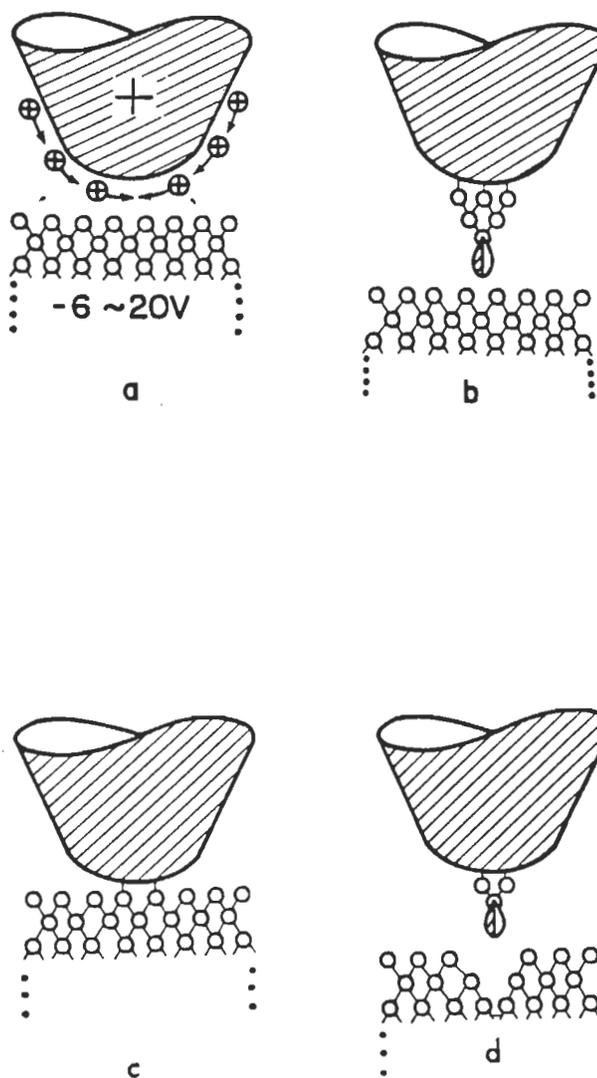


Figure 8. Traitements *in situ* de la pointe. (a) L'application d'une haute tension fait migrer les atomes de tungstène vers l'extrémité de la pointe (b) induisant un état de type  $d_z^2$ . (c) La pointe touche délicatement la surface de silicium Si (d) produisant un cratère sur l'échantillon et un amas de Si sur la pointe [26].

conséquent, le champ électrique appliqué attire les ions vers le bout de la pointe. Un amas de tungstène est alors formé (figure 8b). Selon les calculs théoriques sur les amas de tungstène [23], un état localisé de type  $d_{z^2}$  se retrouve au bout de cet amas. L'expérience effectuée par Demuth et al. [25] s'explique aussi par un état de surface localisé. Lorsque la pointe touche la surface Si, un amas d'atomes adhère au bout de la pointe (figure 8c). Des calculs théoriques ont montré que la surface du Si se caractérise par des états de surface de type  $sp^3$  localisés au niveau de Fermi [27]. Donc, l'amas de Si situé sur le bout de la pointe montrerait un état de surface hautement localisé (figure 8d). *Donc, nous pouvons conclure que la résolution atomique du STM dépend directement des états électroniques de la pointe.*

### 2.1.2. Interaction pointe-échantillon

Dans la section précédente, nous avons démontré l'importance des états de surface de la pointe en nous basant sur des calculs théoriques et sur des faits expérimentaux. Dans cette section, nous montrons aussi l'importance de l'interaction pointe-échantillon dans le mécanisme de la prise de l'image et dans l'obtention de la résolution atomique. Une première expérience mettant en évidence cette interaction a été effectuée par Dürig et al. [28, 29]. À l'aide d'une combinaison de microscopes AFM/STM, ce groupe démontrait que, dans les conditions normales d'utilisation du STM, la distance pointe-échantillon (métal) se situait de 1- 4 Å avant le point de contact. On définit la distance de contact comme étant la distance où la force nette entre la pointe et la surface est nulle, c'est-à-dire la force d'attraction égale la force de répulsion. Par conséquent, le

domaine des distances utilisé lors de l'opération du STM correspond au domaine des forces d'attraction dominantes. Dans ces mêmes articles, Dürig et al. montrent que la force atomique attractive dépend de façon exponentielle de la séparation pointe-échantillon sur un domaine de 3 Å. Bref, *ces résultats démontrent que, dans le domaine normal d'opération du STM, une force d'attraction accompagne toujours l'effet tunnel.* De plus, ces auteurs notaient que cette force attractive ne pouvait être du type de van der Waals en raison de sa grande valeur en amplitude. En raison de son amplitude et de sa dépendance exponentielle, *Dürig et al. ont attribué cette force à un recouvrement des fonctions d'onde de l'échantillon et de la pointe par similitude au phénomène d'adhérence métallique* [30, 31].

D'autres expériences ont mis en évidence la force de répulsion entre la pointe et l'échantillon [32, 33, 34, 35]. L'exemple le plus connu est l'obtention d'images du graphite où l'amplitude de modulation de la surface est géante comparativement aux données cristallographiques [32, 33]. On explique ce phénomène de la façon suivante. Durant l'expérience, la pointe balaie l'échantillon et se meut de façon à maintenir le courant tunnel. Supposons qu'au départ la pointe se situe au-dessus d'un site de haute densité électronique et que la distance corresponde à la distance du contact mécanique. Alors, lorsque la pointe se déplace sur un site de basse densité électronique, la pointe doit s'approcher de la surface du graphite pour maintenir le courant tunnel. La diminution de la distance implique l'entrée en jeu de la force de répulsion. Cette force génère une compression de la surface du graphite. Parce que le graphite se déforme facilement, dû à sa nature lamellaire, la pointe doit effectuer un

déplacement supplémentaire causé par la déformation de la surface afin de maintenir le courant tunnel fixe. Lorsque la pointe s'éloigne de nouveau de la surface, la distance pointe-échantillon augmente et par conséquent, la force de répulsion diminue. La pointe revient à son point de départ et ainsi de suite. Il en résulte une amplitude de modulation de la surface très grande.

*En conclusion, le mécanisme de la prise d'une image STM et l'obtention de la résolution atomique dépend des états de surface de la pointe et des interactions pointe-échantillon.*

## 2.2. Formalisme mathématique

Dans cette section, nous présentons le formalisme mathématique développé par Chen [21, 26, 36, 37, 38]. Ce formalisme permet de comprendre le mécanisme de la prise de l'image et l'obtention de la résolution atomique. L'application de cette théorie donne des résultats en accord avec l'ensemble des mesures expérimentales.

### 2.2.1. Approche modifiée de Bardeen (MBA) [21, 39]

Le système global pointe-échantillon est un système trop complexe pour le traiter de façon analytique. Néanmoins, nous pouvons avoir recours à des méthodes d'approximation qui permettent d'obtenir analytiquement des solutions approchées du système et facilitent la compréhension conceptuelle et la

comparaison avec les mesures expérimentales. L'une de ces méthodes est la théorie des perturbations.

Dans la figure 9, nous montrons une vue schématique de cette approche. On trace de façon arbitraire une surface de séparation  $\sigma$  entre la pointe et l'échantillon. Nous verrons plus loin que la localisation et la forme de la surface de séparation ne sont pas critiques. Nous prenons notre système global pointe-échantillon et le divisons en deux sous-systèmes stationnaires, soient la pointe et l'échantillon, chacun caractérisé respectivement par son potentiel de surface,  $U_T$  et  $U_S$ . Ces potentiels sont différents des potentiels de la pointe libre  $U_{T0}$  et de l'échantillon libre  $U_{S0}$  et doivent répondre aux conditions suivantes

$$U_T + U_S = U \quad (2.1)$$

et

$$U_T U_S = 0. \quad (2.2)$$

(Notons que le niveau du vide,  $U = 0$ , est défini uniquement comme l'énergie d'un électron au repos très loin de l'échantillon.) Au temps  $t < 0$ , on suppose que la perturbation  $U_T$  est inactive. L'équation de Schrödinger nous donne les états stationnaires pour le potentiel  $U_S$ . De plus, puisque nous nous intéressons seulement à l'évolution d'un état, alors pour simplifier la notation, nous supposons que l'échantillon est dans son état fondamental  $\psi_\mu$ . Donc, les fonctions d'onde distortionnées (par rapport aux fonctions d'onde des deux sous-systèmes libres) de la pointe  $\chi$  et de l'échantillon  $\psi$  sont définies comme solutions des équations de Schrödinger à l'état stationnaire,

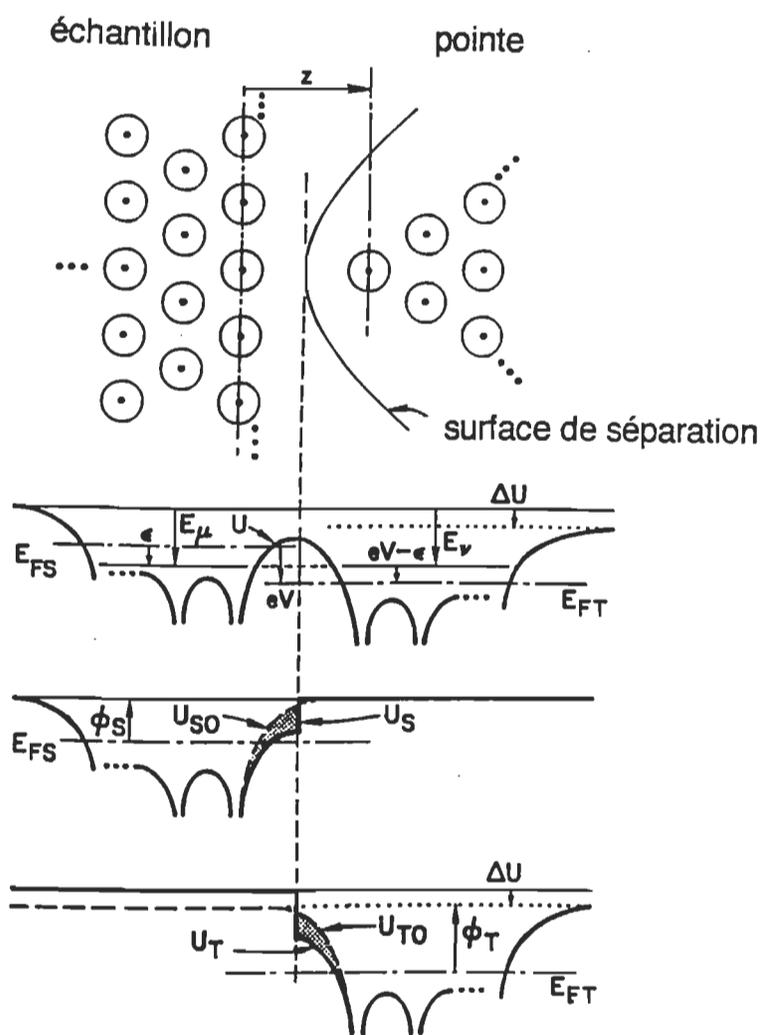


Figure 9. Vue schématique de l'approche de la théorie des perturbations [21].

$$(T + U_S)\psi_\mu = E_0 \psi_\mu \quad (2.3)$$

$$(T + U_T)\chi_\nu = E_\nu \chi_\nu \quad (2.4)$$

où

$$T = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 \quad (2.5)$$

est l'énergie cinétique. Au temps  $t > 0$ , le potentiel de la pointe entre en action et le système échantillon évolue conformément à l'équation de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (T + U_S + U_T)\Psi \quad (2.6)$$

Puisque les fonctions d'onde  $\chi_\nu$  forment un ensemble complet d'états orthogonaux, alors la solution générale  $\Psi$  de l'équation (2.6) peut s'exprimer comme suit,

$$\Psi = \sum_\nu a_\nu(t)\chi_\nu e^{-E_\nu t/\hbar} \quad (2.7)$$

où les fonctions  $a_\nu(t)$  sont à déterminer. Parce que les équations (2.3) et (2.4) sont réelles alors nous allons exiger que toutes les fonctions d'onde soient réelles. Pour décrire l'évolution de l'état  $\psi_\mu$  à  $t = 0$ , nous supposons que

$$a_\nu(t) = (\chi_\nu, \psi_\mu) e^{-i(E_0 - E_\nu)t/\hbar} + c_\nu(t), \quad (2.8)$$

avec  $c_\nu(0) = 0$ . Alors on obtient

$$\Psi = \psi_0 e^{-iE_0 t/\hbar} + \sum_{\lambda} c_{\lambda}(t) \chi_{\lambda} e^{-iE_{\lambda} t/\hbar}. \quad (2.9)$$

En substituant l'équation (2.9) dans l'équation (2.6), nous obtenons les équations exactes permettant de déterminer les composantes  $c_{\lambda}(t)$  de  $\Psi(t)$ ,

$$i\dot{c}_{\nu}(t) = (\chi_{\nu}, U_T \psi_{\mu}) e^{-i(E_0 - E_{\nu})t/\hbar} + \sum_{\lambda} c_{\lambda}(t) (\chi_{\nu}, U_S \chi_{\lambda}) e^{-i(E_{\lambda} - E_{\nu})t/\hbar}. \quad (2.10)$$

Pour un temps  $t$  petit, le second terme de l'équation (2.10) est négligeable. Nous considérons seulement le premier terme, c'est-à-dire une perturbation dépendante du temps au premier ordre. Par ailleurs, à l'exception du terme  $n=0$ , le facteur exponentiel oscille très rapidement [39]. On peut le négliger si le temps est assez grand pour qu'il puisse être assimilé, à un facteur près, à la fonction  $\delta(E_0 - E_{\nu})$ . Cette situation décrit une transition élastique. Alors, on obtient

$$i\dot{c}_{\nu}(t) \equiv M = \int_{\Omega_T} \psi_{\mu} U_T \chi_{\nu} dV. \quad (2.11)$$

On évalue l'intégrale dans le volume  $\Omega_T$  de la pointe puisque  $U_T$  devient nul à l'extérieur de ce volume. En utilisant l'équation (2.4), on écrit  $M$  sous la forme

$$\begin{aligned}
M &= \int_{\Omega_T} \psi_\mu U_T \chi_\nu^* d\tau \\
&= \int_{\Omega_T} \psi_\mu (E_0 - T) \chi_\nu^* d\tau
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Alors, en utilisant l'équation (2.3) et en se rappelant que  $U_S$  est nul dans le volume de la pointe, l'élément de matrice peut s'écrire comme

$$\begin{aligned}
M &= \int_{\Omega_T} (\chi_\nu^* E_0 \psi_\mu - \psi_\mu T \chi_\nu^*) d\tau \\
&= \int_{\Omega_T} (\chi_\nu^* T \psi_\mu - \psi_\mu T \chi_\nu^*) d\tau
\end{aligned} \tag{2.13}$$

En écrivant explicitement le terme de l'énergie cinétique donné dans l'équation (2.5) et en utilisant le théorème de Green, soit

$$\int_S \mathbf{A} \cdot d\mathbf{a} = \int_\tau (\nabla \cdot \mathbf{A}) d\tau, \tag{2.14}$$

alors  $M$  une intégrale de surface en termes des fonctions d'onde modifiées, soit

$$M = \int_\sigma (\chi_\nu^* \nabla \psi_\mu - \psi_\mu \nabla \chi_\nu^*) \cdot d\mathbf{S} \tag{2.15}$$

où l'intégrale est évaluée sur la surface de séparation. L'estimation du terme au deuxième ordre démontre que la théorie des perturbations dépendante du temps au premier ordre est justifiée.

À une température finie, les électrons de chaque électrode suivent une distribution de Fermi. En intégrant sur tous les états de la pointe et de l'échantillon et en tenant compte des fonctions de distribution de Fermi, le courant tunnel s'écrit [40]

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_F - eV + \varepsilon) - f(E_F + \varepsilon)] \times \rho_S(E_F - eV + \varepsilon) \rho_T(E_F + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon \quad (2.16)$$

où  $f(E) = \{1 + \exp [(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$  est la distribution de Fermi,  $\rho_S(E_F)$  est la densité d'états de l'échantillon et  $\rho_T(E_F)$  est la densité d'états de la pointe. Si  $k_B T$  est beaucoup plus petit que les dimensions caractéristiques dans le spectre d'énergie d'intérêt, alors l'expression du courant devient

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \varepsilon) \rho_T(E_F + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon. \quad (2.17)$$

Chen [21] compare les résultats de cette approche avec la solution exacte d'une barrière de potentiel carrée d'une épaisseur de 2 Å, en calculant le coefficient de transmission. Dans la figure 10, on montre (a) la transmission à travers cette barrière, (b) et (c) l'approche de la théorie de Bardeen modifiée et (d) les résultats du coefficient de transmission en fonction de la théorie. La méthode originale de Bardeen, utilisée par plusieurs théoriciens pour décrire les résultats du STM, ne décrit plus correctement le comportement du coefficient de transmission lorsque la hauteur de la barrière diminue. Or, la hauteur de barrière impliquée dans les conditions normales d'utilisation du STM est très basse. La

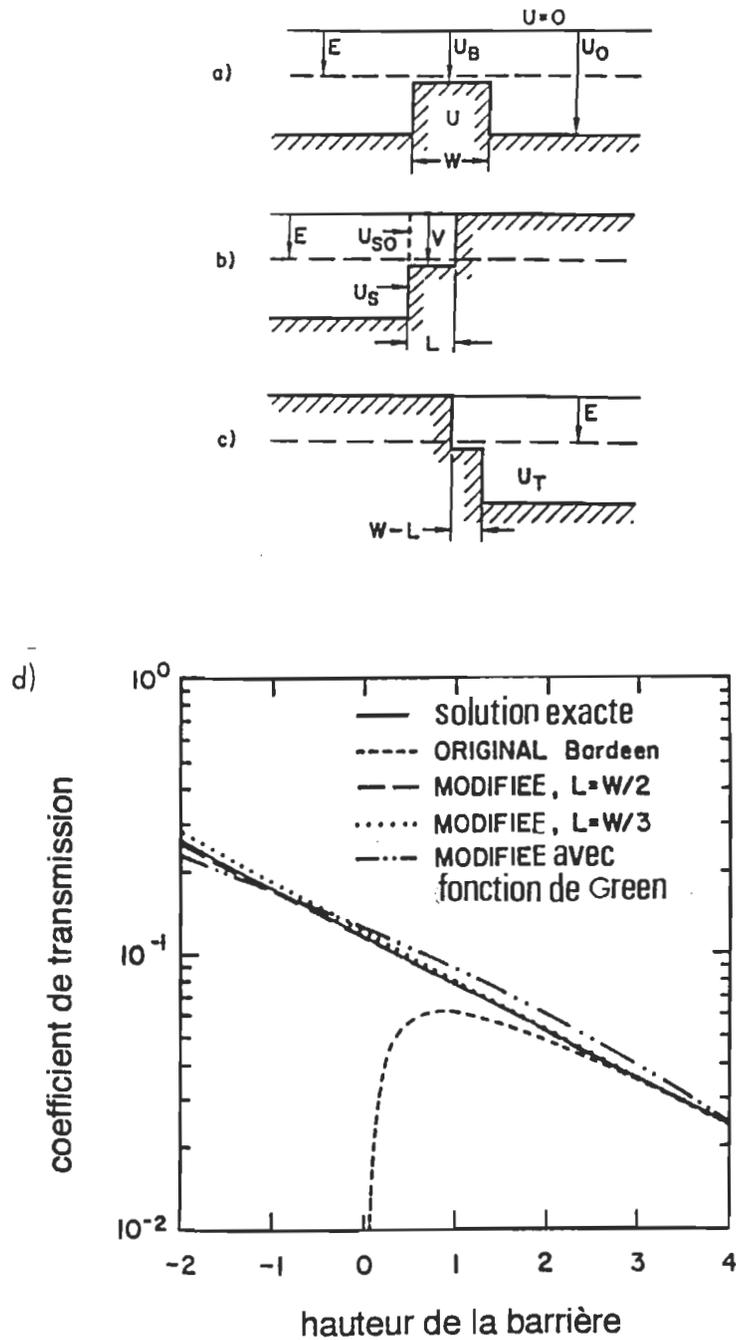


Figure 10. Application de la théorie des perturbations au problème de la barrière de potentiel carrée. (a) Problème original. (b) et (c) Approche du problème par la théorie MBA. (d) Les résultats du coefficient de transmission en fonction de la théorie [21].

théorie de Bardeen originale n'est donc pas adéquate. Par contre, l'approche de Chen donne une bonne description du comportement du coefficient de transmission en plaçant la surface de séparation soit au centre ( $L=W/2$ ) ou soit hors centre ( $L=W/3$ ). Ceci montre l'indépendance des résultats en fonction de la localisation de la surface dans la méthode de Chen. Dans la figure, on montre aussi le comportement du coefficient de transmission en utilisant la méthode de la fonction de Green, c'est-à-dire la fonction d'onde distorsionnée  $\Psi$  au premier ordre est reliée à la fonction d'onde non distorsionnée,  $\Psi_0$  (de l'électrode libre) par

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_0(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (2.18)$$

où

$$\left( -\left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla^2 + U_{SO} - E \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.19)$$

Nous voyons que l'erreur est seulement de quelques centièmes par rapport au résultat exact du coefficient de transmission. Nous parlerons à nouveau de cette méthode des fonctions de Green dans la section suivante.

### 2.2.2. Les éléments de matrice M

Dans la section précédente, nous avons donné une expression du courant tunnel, l'équation (2.16), qui tire son origine de la théorie des perturbations dépendante du temps au premier ordre. Il nous reste maintenant à évaluer les éléments de matrice  $M$  donnés par l'équation (2.15). D'après cette équation,

seules les valeurs des fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon à la séparation de surface, localisée à peu près à mi-chemin entre les électrodes, sont importantes. De plus, les résultats de la figure 10, nous démontrent que les fonctions d'onde de la pointe libre et de l'échantillon libre peuvent être utilisées moyennant une correction.

Les états de la pointe et les états de l'échantillon près du niveau de Fermi sur et près de la surface de séparation se décrivent par des fonctions d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger dans le vide,

$$(\nabla^2 - \kappa^2) \chi(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.20)$$

où  $\kappa = (2m\phi)^{1/2}\hbar^{-1}$  est une constante déterminée par la fonction de travail  $\phi$ . Près du centre de l'atome du bout de la pointe (figure 11), l'équation (2.20) n'est plus valide. On choisit une expansion en harmoniques sphériques pour décrire les fonctions d'onde de la pointe dans la région du vide,

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} C_{lm} f_{lm}(\kappa\rho) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.21)$$

où  $\rho = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$  et  $\mathbf{r}_0$  est le centre de l'atome au bout de la pointe. En substituant l'équation (2.21) dans l'équation (2.20), on obtient une équation différentielle pour les fonctions radiales  $f_{lm}(u)$ ,

$$\frac{d}{du} \left( u^2 \frac{df(u)}{du} \right) - [u^2 + l(l+1)] f(u) = 0. \quad (2.22)$$

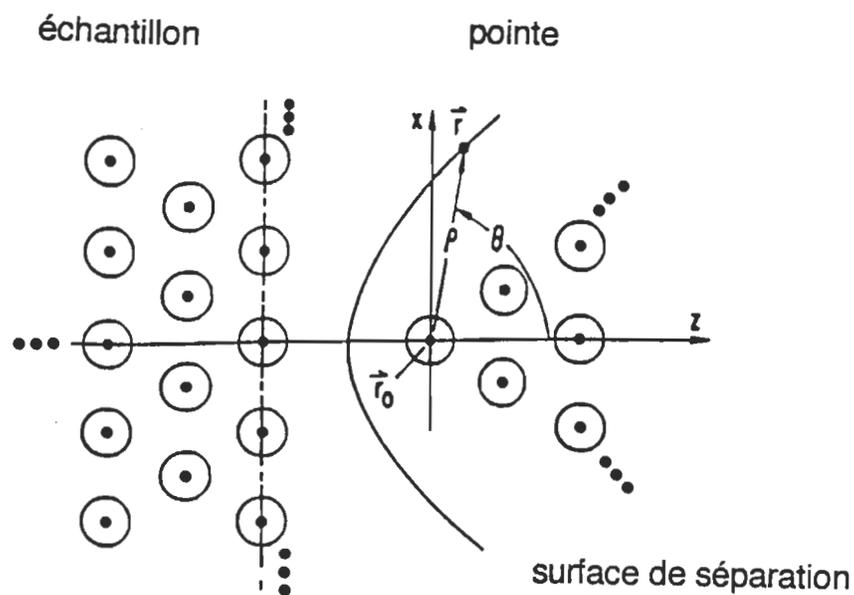


Figure 11. Dérivation des éléments de la matrice tunnel. Une surface de séparation est placée entre la pointe et l'échantillon. La position exacte de cette séparation n'est pas importante. On montre aussi le système de coordonnées cartésiennes et le système de coordonnées sphériques, à l'exception de  $y$  et  $\phi$  [21].

La solution convergente de cette dernière équation est donnée par

$$k_l(u) = (-1)^l u^l \left( \frac{d}{u du} \right)^l \frac{\exp(-u)}{u} \quad (2.23)$$

Donc, la composante de fonction d'onde de nombres quantiques  $l$  et  $m$  de la pointe a la forme générale,

$$\chi_{lm}(r) = C k_l(\kappa\rho) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.24)$$

En l'absence de champ magnétique, nous exprimons les composantes des fonctions d'onde données par l'équation (2.24) sous une forme réelle. Le tableau 2 donne l'expression de ces composantes décrivant la partie de la fonction d'onde de la pointe dans le vide. On détermine les coefficients  $C$  en comparant avec les calculs donnant les états réels de la pointe.

Maintenant, il est possible d'exprimer les fonctions d'onde de la pointe en terme de la fonction de Green. En effet, la fonction de Green pour l'équation de Schrödinger (2.20) est définie par l'équation différentielle

$$\left[ \nabla^2 - \kappa^2 \right] G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (2.25)$$

où

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \quad (2.26)$$

État	Élément de matrice
$s$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \psi(\mathbf{r}_0)$
$p_z$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial \psi}{\partial z}(\mathbf{r}_0)$
$p_x$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial \psi}{\partial x}(\mathbf{r}_0)$
$p_y$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial \psi}{\partial y}(\mathbf{r}_0)$
$d_{zx}$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial x}(\mathbf{r}_0)$
$d_{zy}$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial y}(\mathbf{r}_0)$
$d_{xy}$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}(\mathbf{r}_0)$
$d_{z^2} - \frac{1}{3} r^2$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{3} \kappa^2 \psi \right)(\mathbf{r}_0)$
$d_{x^2} - y^2$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right)(\mathbf{r}_0)$

Tableau 2. Les éléments de la matrice tunnel [21].

En effectuant la substitution  $\rho = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ , on peut écrire la fonction de Green sous la forme suivante,

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{\kappa}{4\pi} k_0(\kappa\rho) \quad (2.27)$$

Donc, la fonction d'onde  $s$  de la pointe est égale à la fonction de Green, à une constante près, en définissant  $\mathbf{r}_0$  comme le centre de l'atome situé sur le bout de la pointe, soit

$$\chi_s(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (2.28)$$

En dérivant l'équation (2.27) de chaque côté par rapport à  $z_0$  et en utilisant la relation

$$\frac{d}{du} k_0(u) = -k_1(u) \quad (2.29)$$

on obtient

$$\frac{\partial}{\kappa \partial z_0} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{\kappa}{4\pi} \frac{z - z_0}{\rho} k_1(\kappa\rho) \quad (2.30)$$

Donc, la fonction d'onde de la pointe pour l'état  $p_z$  s'écrit

$$\chi_{pz}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\kappa \partial z_0} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (2.31)$$

En dérivant l'équation (2.27) par rapport à  $x_0$  et  $y_0$ , on obtient respectivement les relations suivantes,

$$\chi_{\rho x}(r) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\kappa \partial x_0} G(r - r_0) \quad (2.32)$$

$$\chi_{\rho y}(r) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\kappa \partial y_0} G(r - r_0) \quad (2.33)$$

Maintenant, on fait la dérivée, par rapport à  $x_0$ , de l'équation (2.30). Alors, en tenant compte de la relation suivante,

$$\frac{d}{du} \left( \frac{k_1(u)}{u} \right) = - \frac{k_2(u)}{u} \quad (2.34)$$

nous obtenons

$$\frac{\partial^2}{\kappa^2 \partial x_0 \partial z_0} G(r - r_0) = \frac{\kappa}{4\pi} \frac{x - x_0}{\rho} \frac{z - z_0}{\rho} k_2(\kappa\rho) \quad (2.35)$$

En utilisant la relation géométrique

$$\frac{x - x_0}{\rho} \frac{z - z_0}{\rho} = \cos\theta \sin\theta \sin\phi \quad (2.36)$$

et en comparant avec les fonctions d'onde du tableau 2, on a la relation

$$\chi_{d_{xz}}(r) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial^2}{\kappa^2 \partial x_0 \partial z_0} G(r - r_0). \quad (2.37)$$

De façon similaire, nous obtenons aussi les relations suivantes,

$$\chi_{d_{yz}}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial^2}{\kappa^2 \partial y_0 \partial z_0} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.38)$$

$$\chi_{d_{xy}}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial^2}{\kappa^2 \partial x_0 \partial y_0} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.39)$$

Maintenant en prenant la dérivée par rapport à  $z_0$  de l'équation (2.30), on obtient

$$\frac{\partial^2}{\kappa^2 \partial z_0^2} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{\kappa}{4\pi} \left( \frac{(z - z_0)^2}{\rho^2} k_2(\kappa\rho) - \frac{1}{\rho} k_1(\kappa\rho) \right). \quad (2.40)$$

En tenant compte de la relation

$$\frac{3k_1(u)}{u} = k_0(u) - k_2(u) \quad (2.41)$$

et de l'équation (2.28), nous obtenons

$$\chi_{d_{z^2}}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} \left( \frac{\partial^2}{\kappa^2 \partial z_0^2} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \frac{1}{3} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \right). \quad (2.42)$$

Et enfin, on trouve de la même façon la relation

$$\chi_{d_{x^2-y^2}}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} \left( \frac{\partial^2}{\kappa^2 \partial x_0^2} - \frac{\partial^2}{\kappa^2 \partial y_0^2} \right) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.43)$$

Nous pouvons maintenant calculer les éléments de matrice donnés par l'équation (2.15) pour différents états de la pointe. Pour un état de type  $s$  de la

pointe, nous obtenons, en utilisant l'équation (2.28), l'élément de matrice  $M_S$  suivant,

$$\begin{aligned} M_S &\equiv \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{\sigma} (\chi_S \nabla \psi - \psi \nabla \chi_S) \cdot dS \\ &= \frac{2\pi C \hbar^2}{\kappa m} \int_{\sigma} [G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \nabla \psi - \psi \nabla G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] \cdot dS. \end{aligned} \quad (2.44)$$

À l'aide du théorème de Green donné par l'équation (2.14), nous pouvons convertir l'intégrale de surface ci-dessus en une intégrale de volume sur  $\Omega_T$ , le volume du côté de la pointe commençant à partir de la surface de séparation. Sachant que la fonction d'onde de l'échantillon satisfait l'équation (2.20) dans le volume  $\Omega_T$  et que la fonction de Green satisfait l'équation (2.25), alors on obtient

$$\begin{aligned} M_S &= \frac{2\pi C \hbar^2}{\kappa m} \int_{\sigma} [G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] d\tau \\ &= \frac{2\pi C \hbar^2}{\kappa m} \psi(\mathbf{r}_0) \end{aligned} \quad (2.45)$$

Nous trouvons l'élément de matrice  $p_Z$  en dérivant l'équation (2.44) par rapport à  $z_0$ . Puisque  $z_0$  est un paramètre dans l'intégrale, alors en utilisant l'équation (2.31), nous trouvons

$$\begin{aligned}
& \frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial \psi(\mathbf{r}_o)}{\partial z_o} \\
&= \frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial}{\partial z_o} \int_{\sigma} [G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) \nabla \psi - \psi \nabla G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o)] \cdot d\mathbf{S} \\
&= \frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \int_{\sigma} \left( \frac{\partial G}{\partial z_o} \nabla \psi - \psi \nabla \frac{\partial G}{\partial z_o} \right) \cdot d\mathbf{S} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\sigma} [\chi_{pz}(\mathbf{r}) \nabla \psi - \psi \nabla \chi_{pz}(\mathbf{r})] \cdot d\mathbf{S} \\
&= M_{pz}
\end{aligned} \tag{2.46}$$

L'élément de matrice  $M_{dxz}$  se trouve de la façon suivante,

$$\begin{aligned}
& \frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial \psi(\mathbf{r}_o)}{\partial x_o \partial z_o} \\
&= \frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial}{\partial x_o \partial z_o} \int_{\sigma} [G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) \nabla \psi - \psi \nabla G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o)] \cdot d\mathbf{S} \\
&= \frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \int_{\sigma} \left( \frac{\partial G}{\partial x_o \partial z_o} \nabla \psi - \psi \nabla \frac{\partial G}{\partial x_o \partial z_o} \right) \cdot d\mathbf{S} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\sigma} [\chi_{dxz}(\mathbf{r}) \nabla \psi - \psi \nabla \chi_{dxz}(\mathbf{r})] \cdot d\mathbf{S} \\
&= M_{dxz}
\end{aligned} \tag{2.47}$$

On obtient ainsi tous les éléments de matrice  $M$ . Dans le tableau 3, on donne ces éléments de matrice. À partir de ceux-ci, Chen [21] démontre qu'en choisissant de façon appropriée les fonctions d'onde de la surface, il peut reproduire l'ensemble des faits expérimentaux concernant l'effet de l'état de la pointe sur la résolution d'une image STM. Dans la section suivante, nous résumons ces résultats.

État	Fonctions d'onde
$s$	$C \frac{1}{\kappa\rho} e^{-\kappa\rho}$
$p_z$	$C \left[ \frac{1}{\kappa\rho} + \frac{1}{(\kappa\rho)^2} \right] e^{-\kappa\rho} \cos \theta$
$p_x$	$C \left[ \frac{1}{\kappa\rho} + \frac{1}{(\kappa\rho)^2} \right] e^{-\kappa\rho} \sin \theta \cos \phi$
$p_y$	$C \left[ \frac{1}{\kappa\rho} + \frac{1}{(\kappa\rho)^2} \right] e^{-\kappa\rho} \sin \theta \sin \phi$
$d_{z^2}$	$C \left[ \frac{1}{\kappa\rho} + \frac{3}{(\kappa\rho)^2} + \frac{3}{(\kappa\rho)^3} \right] e^{-\kappa\rho} \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right)$
$d_{xz}$	$C \left[ \frac{1}{\kappa\rho} + \frac{3}{(\kappa\rho)^2} + \frac{3}{(\kappa\rho)^3} \right] e^{-\kappa\rho} \sin 2\theta \cos \phi$
$d_{yz}$	$C \left[ \frac{1}{\kappa\rho} + \frac{3}{(\kappa\rho)^2} + \frac{3}{(\kappa\rho)^3} \right] e^{-\kappa\rho} \sin 2\theta \sin \phi$
$d_{xy}$	$C \left[ \frac{1}{\kappa\rho} + \frac{3}{(\kappa\rho)^2} + \frac{3}{(\kappa\rho)^3} \right] e^{-\kappa\rho} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
$d_{x^2 - y^2}$	$C \left[ \frac{1}{\kappa\rho} + \frac{3}{(\kappa\rho)^2} + \frac{3}{(\kappa\rho)^3} \right] e^{-\kappa\rho} \sin^2 \theta \cos 2\phi$

Tableau 3. Parties des fonctions d'onde de la pointe dans le vide [21].

### 2.2.3. Résultats généraux de la théorie MBA

Au début de ce chapitre, nous avons relaté les diverses expériences mettant en évidence l'importance du type de fonction d'onde sur l'extrémité de la pointe pour obtenir la résolution atomique. Nous montrons maintenant que la théorie MBA décrit bien ces faits. D'autres faits expérimentaux ont été expliqués par cette théorie. Toutefois, pour éviter d'alourdir cette thèse, nous référons le lecteur au livre de Chen [21].

Dans la figure 12a, nous présentons un premier résultat montrant la dépendance de l'amplitude de modulation sur la distance pointe-échantillon. Expérimentalement, il est prouvé que plus la pointe s'éloigne de la surface sous investigation, plus l'amplitude de modulation (la résolution) diminue. Les courbes de la figure démontrent bien ce fait. En particulier, la fonction d'onde de type  $s$  ne peut pas donner de résolution atomique. Par conséquent, la haute résolution observée expérimentalement sur le cuivre Cu(001) par Samsavar et al. [41] est probablement due à un état de la pointe de type  $d_{z^2}$ . Ceci reste une hypothèse. Par contre, Chen effectue d'autres calculs sur la surface de l'aluminium Al(111) qui confirment l'hypothèse de la relation directe entre l'obtention de la résolution atomique et un état de type  $p_z$  ou  $d_{z^2}$  de la pointe. De plus, ce résultat théorique confirme la validité de cette théorie pour reproduire correctement les résultats expérimentaux obtenus sur les métaux à assemblage serré ("close-packed"). (Les théories précédentes n'avaient pu expliquer la résolution atomique sur ce type de métal.) Dans la figure 12b, on compare la théorie MBA avec les résultats expérimentaux. Il est clair que la haute résolution

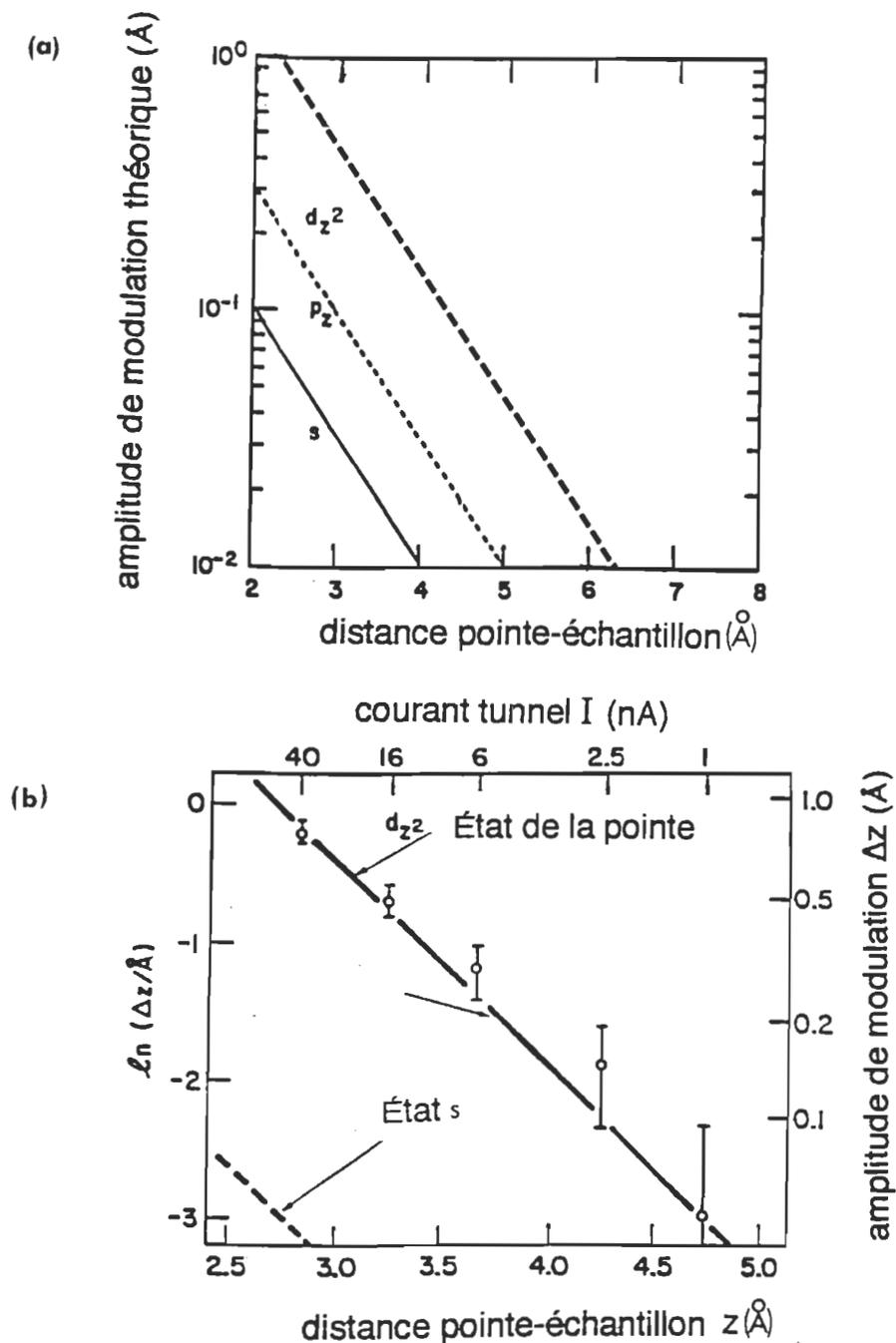


Figure 12. (a) Dépendance de l'amplitude de modulation dans les images STM du cuivre Cu(001) pour différents états de la pointe. (b) L'amplitude de modulation de l'aluminium Al(111), calculée à partir d'un état  $d_z^2$  de la pointe, est en accord avec les résultats expérimentaux. [21]

du STM sur la surface Al(111) est due à l'état  $d_{z^2}$  de la pointe puisqu'il reproduit correctement les données expérimentales. De plus, on voit que la résolution est, encore une fois, dépendante de la distance pointe-échantillon.

### 2.3. La relation entre les forces atomiques et l'effet tunnel

Au début de ce chapitre, nous décrivons des expériences qui mettent en évidence le fait que, dans le domaine normal d'opération du STM, des forces atomiques accompagnent toujours l'effet tunnel. Pour démontrer cette relation, Chen [36] se sert d'un cas classique, l'interaction entre un atome d'hydrogène et un proton. Dans cette section, nous développons le formalisme mathématique permettant de comprendre les principaux résultats.

#### 2.3.1. Molécule ionisée $H_2^+$

Il existe trois régimes d'interaction intervenant dans l'ion  $H_2^+$  constituée de deux protons et d'un électron (figure 13). À de très grandes distances, le champ électrique du proton polarise l'atome d'hydrogène induisant une force d'interaction de type van der Waals. Cette force domine lorsque la distance proton-proton est supérieure à 8 Å. À des distances inférieures à 8 Å, l'électron dans l'état  $1s$  a une forte probabilité de passer, par effet tunnel, du côté du proton dans un état libre  $1s$ , et vice versa. Nous avons le phénomène de résonance. La résonance produit deux états décrivant le système global, un état liant ayant une énergie totale inférieure à l'énergie de l'atome d'hydrogène seul (force attractive) et un état antiliant ayant une énergie totale supérieure à l'énergie de l'atome

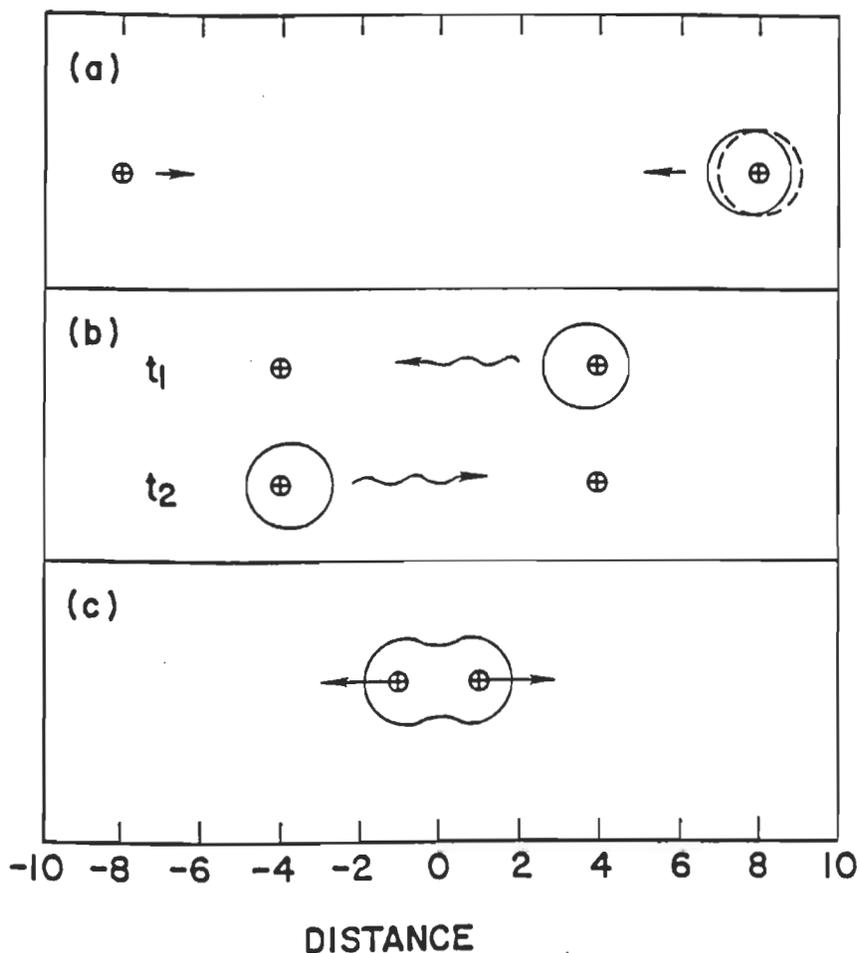


Figure 13. Les trois régimes d'interaction dans la molécule ionisée d'hydrogène [36]. (a) À des distances  $> 8 \text{ \AA}$ , on considère le système comme un atome d'hydrogène neutre plus un proton. Le proton polarise l'atome neutre générant une force de van der Waals. (b) À des distances intermédiaires, l'électron peut passer de l'atome au proton, et vice versa, par effet tunnel. Une force de résonance, répulsive ou attractive, est générée. (c) À des distances inférieures à  $2.5 \text{ \AA}$ , la force de répulsion entre les protons devient importante.

d'hydrogène seul (force répulsive). À des distances encore plus courtes, inférieures à 2.5 Å, la force nette devient répulsive. Nous discutons des deux premiers régimes.

*Force de van der Waals.* La force de van der Waals d'une molécule ionisée  $H_2^+$  est un cas bien connu. L'énergie de couplage  $E$  entre le proton et l'atome d'hydrogène est, en unité atomique,

$$E = -\frac{\alpha}{2}R^{-4} = -\frac{9}{4}R^{-4} \quad (2.48)$$

où  $\alpha$  représente la polarisabilité de l'hydrogène et  $R$  est la distance séparant les deux protons. Cet effet du proton sur l'atome d'hydrogène peut se décrire de la façon suivante. Le champ électrique du proton induit une composante  $p_z$  qui génère un déplacement du centre de la charge négative par rapport à la position du proton. Dans le STM, Ciraci et al. [42] ont aussi introduit ce concept d'états localisés induits par la pointe. Par ailleurs, lorsque nous parlons de cette force dans le STM, l'équation (2.48) n'est pas correcte puisque les atomes à la surface de l'échantillon sont à peu près neutres. Donc, l'expression de l'énergie de couplage doit décrire une situation impliquant deux atomes d'hydrogène neutres, soit, en unité atomique

$$E = -6.50 R^{-6} \quad (2.49)$$

Dans la figure 14, on montre que la force de van der Waals entre des atomes d'hydrogène neutres est un ordre de grandeur plus petite que celle impliquant un atome d'hydrogène neutre et un proton.

*Énergie de résonance due à l'effet tunnel.* Nous traitons maintenant du cas où la distance séparant les protons est inférieure à 8 Å, c'est-à-dire lorsqu'il y a résonance. Rappelons d'abord le concept de résonance de la théorie de Pauling. (Ceci nous permettra de comprendre le mécanisme de la prise d'image du STM) Selon la théorie de Pauling, la résonance de l'électron, dans la molécule ionisée  $H_2^+$ , entre les deux protons avec une fréquence  $\nu$ , donne lieu à une énergie de résonance  $h\nu$ , qui forme la liaison chimique. Or, les forces relativement grandes servant à maintenir ensemble un groupe d'atomes sont appelées les liaisons chimiques. Par conséquent, il y a forcément une corrélation entre la résonance d'attraction et l'effet tunnel. Nous démontrons cette relation dans cette section en nous servant du modèle de la molécule ionisée  $H_2^+$ .

Nous recourons à la théorie des perturbations dépendante du temps illustrée schématiquement dans la figure 15. L'équation de Schrödinger dépendante du temps de la molécule d'hydrogène ionisée s'écrit

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + U \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.50)$$

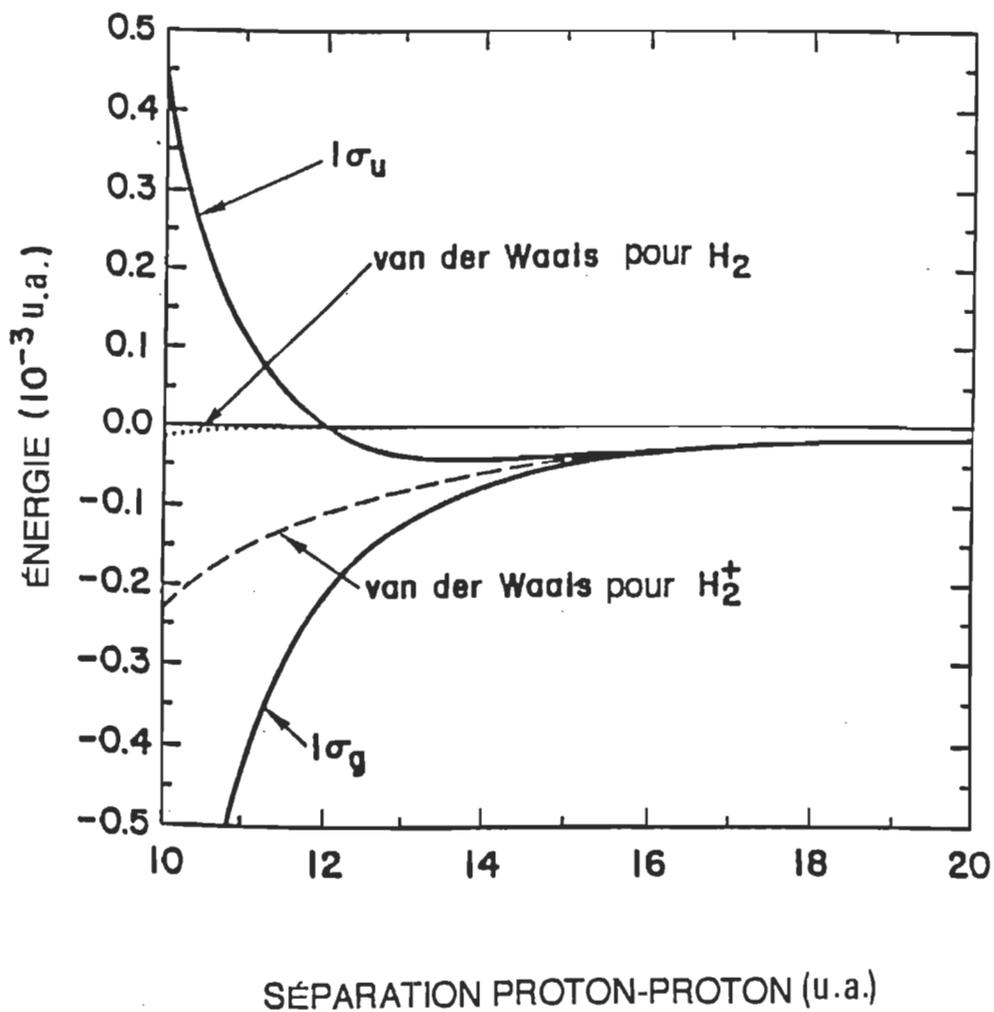


Figure 14. Courbes de potentiel pour la molécule ionisée d'hydrogène et pour deux atomes d'hydrogène neutres. On voit que l'énergie de van der Waals est différente pour ces deux cas. [36]

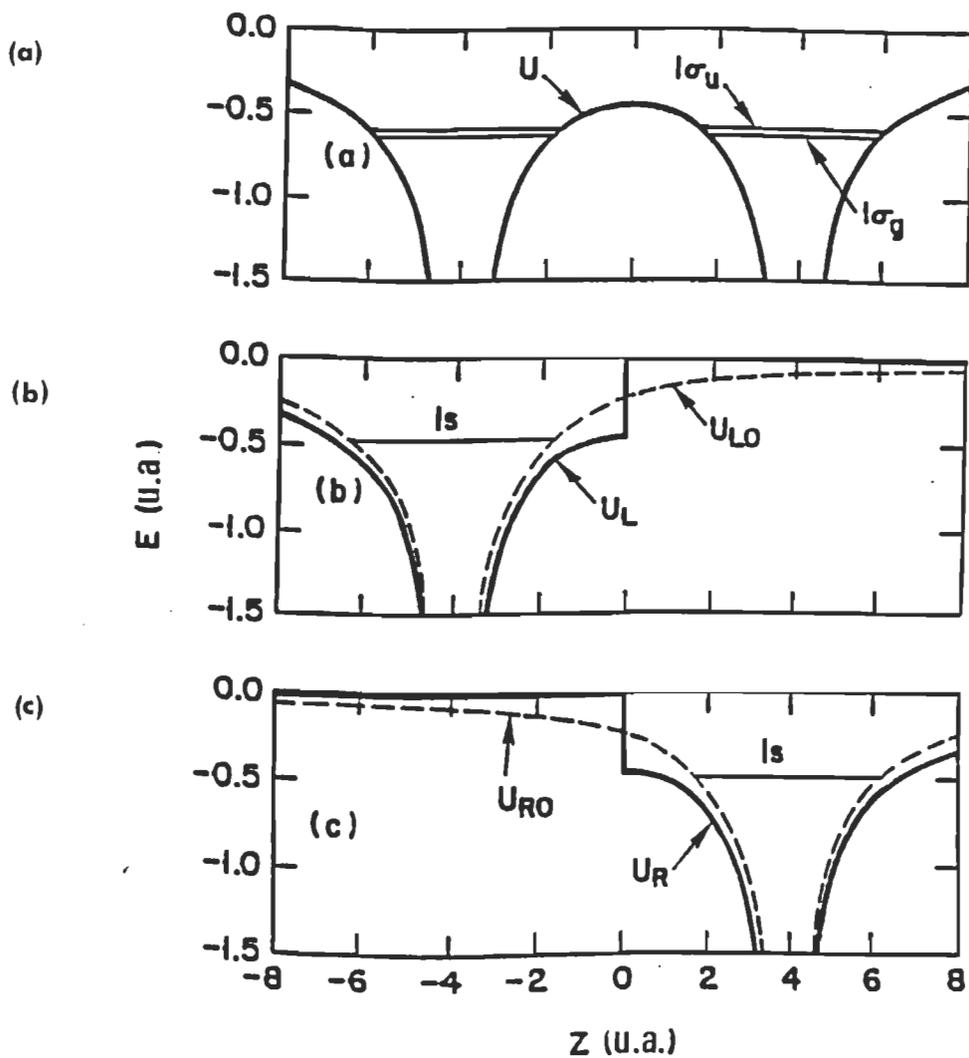


Figure 15. Vue schématique du traitement de la théorie des perturbations pour la molécule ionisée d'hydrogène. (a) La courbe de potentiel exacte et les niveaux d'énergie exacts du problème. (b) et (c) Application de la théorie des perturbations. [36]

où  $U$  est le potentiel illustré dans la figure 15. De façon similaire, nous pouvons écrire les équations de Schrödinger dépendantes du temps pour les deux sous-systèmes de gauche et de droite

$$i \frac{\partial \Psi_L(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_L \right) \Psi_L(\mathbf{r}, t)$$

$$i \frac{\partial \Psi_R(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_R \right) \Psi_R(\mathbf{r}, t) \quad (2.51)$$

Les solutions respectives des deux équations ci-dessus, à l'état fondamental, s'écrivent

$$\Psi_L(\mathbf{r}, t) = \psi_L(\mathbf{r}) \exp(-iE_0 t) \quad (2.52)$$

$$\Psi_R(\mathbf{r}, t) = \psi_R(\mathbf{r}) \exp(-iE_0 t) \quad (2.53)$$

où  $E_0$  est l'énergie fondamentale de chacun des sous-systèmes. Les fonctions  $\psi_R$  et  $\psi_L$  représentent respectivement les états du sous-système de droite et du sous-système de gauche. Ces fonctions d'onde peuvent toujours être mises sous une forme réelle. De plus, nous pouvons rendre les valeurs de ces fonctions d'onde positives partout puisqu'elles ne contiennent pas de noeud. Comme solution de l'équation du système global (2.50), nous prenons une combinaison linéaire des équations (2.52) et (2.53),

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = a_L(t) \psi_L(\mathbf{r}) \exp(-iE_0 t) + a_R(t) \psi_R(\mathbf{r}) \exp(-iE_0 t). \quad (2.54)$$

En utilisant des conditions similaires aux équations (2.1) et (2.2) et en substituant l'équation (2.54) dans l'équation (2.50), nous retrouvons un problème à résoudre similaire au problème traité dans la section précédente. En effectuant la même démarche, nous obtenons

$$\dot{a}_L(t) = i M a_R(t) \quad (2.55)$$

$$\dot{a}_R(t) = i M a_L(t). \quad (2.56)$$

où l'élément de matrice  $M$ ,

$$M = \frac{1}{2} \int (\psi_R \nabla \psi_L - \psi_L \nabla \psi_R) \cdot dS \quad (2.57)$$

est évalué sur la surface de séparation. Si à  $t=0$ , l'électron se trouve dans un état du sous-système de gauche, l'équation (2.50) devient

$$\Psi_1(\mathbf{r}, t) = [\cos(Mt) \psi_L(\mathbf{r}) + i \sin(Mt) \psi_R(\mathbf{r})] \exp(-iE_o t). \quad (2.58)$$

Cette solution décrit le déplacement aller-retour de l'électron entre le proton et l'atome d'hydrogène. Cette solution décrit un électron qui effectue un va-et-vient entre les deux protons avec une fréquence  $\nu = |M|/\hbar$ . Si à  $t=0$ , l'électron est du côté du sous-système de droite, alors la solution devient

$$\Psi_2(\mathbf{r}, t) = [\cos(Mt) \psi_R(\mathbf{r}) + i \sin(Mt) \psi_L(\mathbf{r})] \exp(-iE_o t). \quad (2.59)$$

Une combinaison linéaire des deux équations ci-dessus est aussi une solution de l'équation (2.50). Donc, nous obtenons un état symétrique dans l'espace

$$\Psi_g(\mathbf{r},t) = \Psi_1 + \Psi_2 = [\psi_L(\mathbf{r}) + \psi_R(\mathbf{r})] \exp[-i(E_0 + M)t] \quad (2.60)$$

et un état anti-symétrique

$$\Psi_u(\mathbf{r},t) = \Psi_1 - \Psi_2 = [\psi_L(\mathbf{r}) - \psi_R(\mathbf{r})] \exp[-i(E_0 - M)t]. \quad (2.61)$$

Notons que nous avons omis la constante de normalisation. Les valeurs propres des équations précédentes sont alors données par  $E_0 + M$  et  $E_0 - M$ . Puisque  $E_0$  et  $M$  ont des valeurs négatives, l'état symétrique représente une énergie plus basse que l'état anti-symétrique.

Maintenant, nous voulons évaluer l'élément de matrice  $M$  en partant des fonctions distortionnées. Selon des calculs effectués par Holstein [21, 43], la fonction d'onde à l'état fondamental d'un atome d'hydrogène libre donnée par

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \quad (2.62)$$

gagne un facteur de 1,213 lorsque le proton entre en jeu. Dans cette équation,  $r$  est la distance entre le proton et l'électron. Alors, en évaluant l'intégrale dans l'équation (2.57), nous obtenons

$$M = -\frac{2}{e} R e^{-R} \quad (2.63)$$

où  $R$  est la distance séparant les protons. Pour obtenir l'expression de l'énergie totale de couplage de notre système, on fait la sommation de l'énergie de van der Waals et de l'énergie de résonance, c'est-à-dire, pour l'état  $1\sigma_g$ , on a

$$\Delta E(1\sigma_g) = -\frac{9}{4R^2} - \frac{2}{e} R e^{-R} \quad (2.64)$$

et pour l'état  $1\sigma_\mu$ , nous avons,

$$\Delta E(1\sigma_\mu) = -\frac{9}{4R^2} + \frac{2}{e} R e^{-R} . \quad (2.65)$$

En comparant ce résultat avec la solution exacte

$$\Delta E_{\pm} = -\frac{9}{4R^4} - \frac{15}{2R^6} - \frac{213}{4R^7} \pm \frac{2R}{e} e^{-R} \left( 1 + \frac{1}{2R} - \frac{25}{8R^2} \right) \quad (2.66)$$

on trouve une différence inférieure à 1 meV pour  $R \geq 3 \text{ \AA}$ . Donc, l'élément de matrice  $M$  est égal à l'énergie de résonance. De plus, cette comparaison de la solution obtenue par la théorie des perturbations avec la solution exacte nous démontre, encore une fois, la validité de l'approche MBA.

### 2.3.2. Relation entre la force atomique attractive et la conductance tunnel

Dans les conditions normales d'opération du STM, la distance pointe-échantillon étant de 2 à 5  $\text{\AA}$ , les expériences ont démontré qu'il y a une force attractive entre la pointe et l'échantillon variant de façon exponentielle en

fonction de la distance. En comparant avec le cas de la molécule ionisée  $H_2^+$ , nous notons que ce domaine correspond au domaine de la molécule où l'interaction de résonance domine. Donc, dans les conditions normales d'opération du STM, l'énergie de résonance, c'est-à-dire l'élément de matrice  $M$ , domine. Les états électroniques d'une surface conductrice consistent en des électrons non pairés. Lorsque la pointe entre en interaction avec cette surface, la résonance génère des états d'énergies inférieures à la surface libre et des états d'énergies supérieures à la surface libre. Les électrons occuperont les états de plus basses énergies. Par conséquent, il y aura un abaissement net de l'énergie totale, c'est-à-dire, une force d'attraction nette due à ce couplage se produira.

Chen [36] dérive une relation entre la force atomique mesurée et la conductance tunnel, valide seulement pour les distances dans le domaine de l'énergie de résonance. D'abord, il considère seulement les états de surface près du niveau de Fermi. Les états au-dessus de ce niveau sont généralement inoccupés et, par conséquent, ils ne contribuent pas à la force d'attraction. Quant aux états nettement en-dessous du niveau de Fermi, ils décroissent trop rapidement dans la barrière de potentiel pour donner un effet notable à la force d'attraction. Alors, pour un état, nous avons la relation

$$F = -\frac{\partial M}{\partial z} \quad (2.67)$$

Dans les métaux, on peut écrire la relation entre l'élément de matrice  $M$  et la conductance tunnel, en supposant la largeur de la bande de valence  $\epsilon$  identique pour la pointe et l'échantillon, comme

$$G = (2\pi) R_K^{-1} \varepsilon^{-2} |M|^2 \quad (2.68)$$

où  $R_K = h/e^2$  est la constante de Klitzing. Les expériences et les calculs montrent que la conductance varie de façon exponentielle en fonction de la distance,

$$G \propto \exp(-2\kappa z) \quad (2.69)$$

où

$$\kappa = \frac{(2m_e \phi)^{1/2}}{\hbar}. \quad (2.70)$$

La constante de décroissance de la fonction d'onde de la surface est donnée par  $\kappa$  et  $\phi$  représente la fonction de travail du matériel. En combinant ces deux équations, on obtient,

$$F = -(2\pi)^{-1} \kappa \varepsilon (G R_K)^{1/2}. \quad (2.71)$$

Posons  $z_0$  comme la distance entre le noyau à l'extrémité de la pointe et les noyaux de la surface de l'échantillon. Maintenant, pour une pointe ayant une forme parabolique (figure 16a), la coupe transversale à  $z$  est  $S(z) = 2\pi R(z-z_0)$  où  $R$  représente le rayon de courbure minimal de la pointe. En définissant la conductance tunnel par unité de volume de la pointe à l'échantillon comme

$$G_0 \exp(-2\kappa z) \quad (2.72)$$

alors, la conductance totale devient

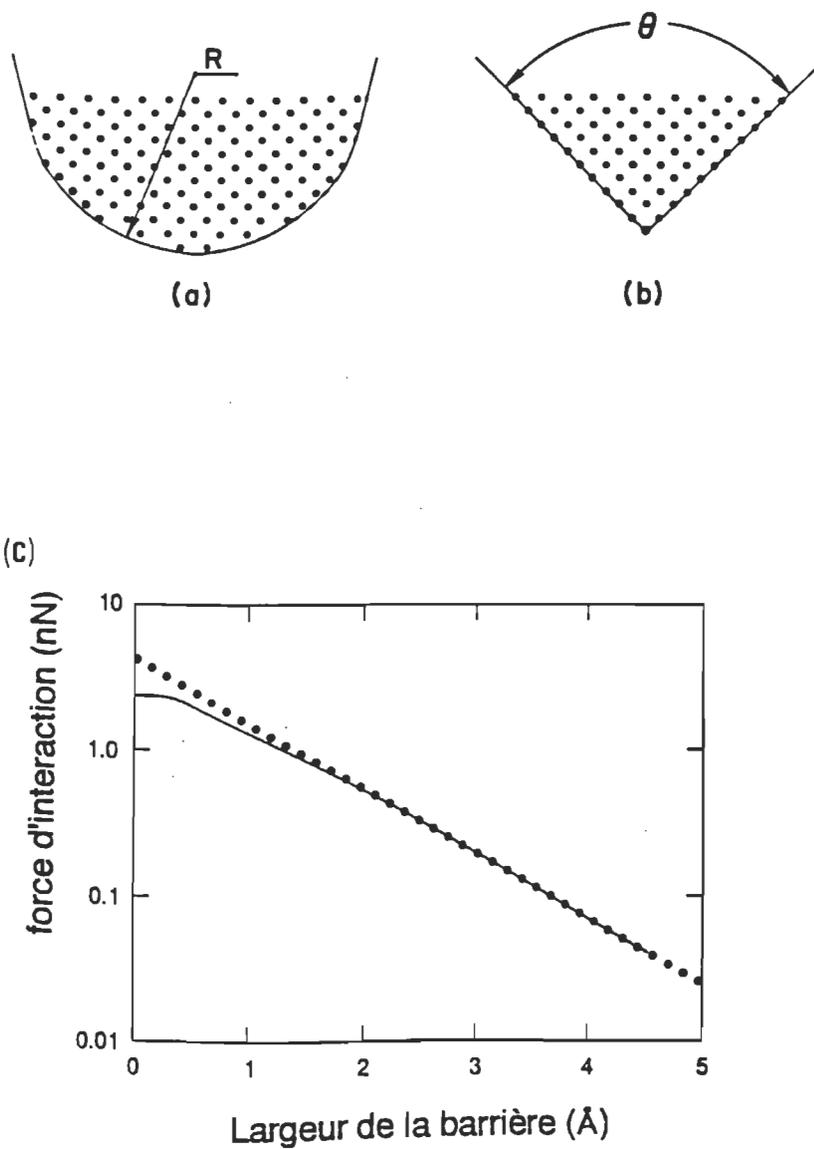


Figure 16. (a) Pointe dont l'extrémité a une forme parabolique. (b) Pointe dont l'extrémité a une forme conique. (c) Comparaison des forces expérimentales (ligne) et des forces théoriques (points) pour le cas parabolique. [36]

$$G = G_0 \int_{z_0}^{\infty} \exp(-2\kappa z) S(z) dz = G_0 \left( \frac{\pi R}{2\kappa^2} \right) \exp(-2\kappa z_0) \quad (2.73)$$

et la force totale est

$$\begin{aligned} F &= -(2\pi)^{-1} \kappa \varepsilon (G_0 R_K)^{1/2} \int_{z_0}^{\infty} \exp(-\kappa z) S(z) dz \\ &= -(2\pi)^{-1} \kappa \varepsilon (G_0 R_K)^{1/2} (2\pi R / \kappa^2) \exp(-\kappa z_0) \quad (2.74) \\ &= -(2\pi)^{-1} \kappa \varepsilon (G R_K)^{1/2} \end{aligned}$$

Pour une pointe ayant une forme conique (figure 16b), nous obtenons

$$F = -\left( \frac{4}{\pi} \right) \kappa \varepsilon (G R_K)^{1/2} \quad (2.75)$$

Une comparaison entre les résultats donnés par les équations ci-dessus avec les résultats expérimentaux (figure 16c) montre qu'il y a une très bonne corrélation.

## CHAPITRE III

### INSTRUMENTATION GÉNÉRALE

#### 3.1 Inséparabilité entre la mesure et l'instrument

Le principe de fonctionnement d'un appareil de mesure repose sur un phénomène physique et l'analyse théorique de ce phénomène permet de comprendre les résultats obtenus. Dans le chapitre précédent, nous avons traité de la théorie de l'effet tunnel appliquée au STM. Or, une compréhension entière des résultats expérimentaux exige aussi de la part de l'utilisateur d'un appareil de mesure une connaissance de la relation d'inséparabilité entre l'instrument et la mesure expérimentale. En effet, tout appareil de mesure induit des erreurs ou incertitudes sur les résultats expérimentaux. L'estimation de la grandeur de ces incertitudes détermine d'abord la validité de la mesure puis dévoile les artefacts sur les résultats et enfin valide ou non l'applicabilité de la théorie sur les résultats obtenus.

On peut répertorier les erreurs sur une mesure liée à l'instrument en deux catégories [44]: les erreurs connues et les erreurs indéterminées. Les erreurs connues peuvent, en principe, se mesurer, être prises en considération et corrigées. Les erreurs indéterminées se manifestent surtout sous forme de *fluctuations aléatoires* provenant de plusieurs parties de l'instrument et du système à étudier. On inclut dans la catégorie des erreurs connues les *erreurs expérimentales*, les *erreurs de la méthode* et les *erreurs de l'utilisateur*. Les erreurs expérimentales relèvent directement de l'instrumentation, c'est-à-dire

qu'elles sont causées par un élément composant l'instrument. Les effets de température d'une source lumineuse, les vibrations d'un édifice induisant des déplacements non désirés en sont des exemples. Les erreurs de la méthode découlent du type d'échantillon utilisé et/ou du procédé employé pour en obtenir des informations. On peut citer en exemple l'utilisation de produits contenant des contaminations ou encore l'instabilité d'un produit. Les erreurs de l'utilisateur telle qu'une mauvaise entrée d'un paramètre ne seront pas traitées ici. Quant aux erreurs indéterminées, le bruit sur une mesure en est un exemple typique.

La conception et la construction d'un appareil de mesure demandent aussi de comprendre la relation d'inséparabilité entre la mesure et l'instrument si nous voulons produire un appareil performant. Cette démarche s'effectue donc en repérant toutes les sources d'erreurs sur le résultat obtenu, c'est-à-dire en ayant une connaissance de toutes les caractéristiques des composantes impliquées dans la réalisation d'un instrument, de tous les facteurs externes pouvant affecter le fonctionnement de l'instrument et des caractéristiques de l'échantillon. Ainsi il devient possible de corriger ou de minimiser les erreurs potentielles sur les mesures. Dans ce chapitre, nous présentons une revue de littérature sur tous les facteurs importants à tenir compte lors de la conception et de la construction du STM afin de réduire les erreurs sur les mesures. Certaines solutions apportées pour optimiser cet instrument sont aussi décrites. Le choix subjectif de ces dernières solutions s'est fait en fonction de leur utilisation répandue dans les designs du STM.

### 3.2 La mesure STM par rapport à l'instrument

La relation d'inséparabilité entre la mesure et l'instrument dans le STM se visualise aisément à partir de son principe d'opération. Faisons un bref rappel de ce principe qui se divise en deux étapes: l'établissement du courant tunnel et le balayage de l'échantillon. La première étape consiste à approcher une pointe métallique ayant une ou des aspérités atomiques à son extrémité près de la surface d'un échantillon conducteur. Lorsque la pointe atteint des distances de barrière de potentiel de l'ordre de 4-20 Å de la surface du conducteur et qu'il existe une différence de potentiel entre ces deux électrodes, un courant tunnel est induit. La pointe doit alors se situer à une distance fixe, dénotée  $Z$ , de l'échantillon (figure 17a). Des variations incontrôlables de la distance  $Z$  initiale diminuent la résolution verticale et, par conséquent, elles doivent être nettement inférieures aux dimensions de l'objet sous investigation pour en obtenir une mesure significative. Dans la deuxième étape, on balaie alors latéralement la pointe sur toute la surface de l'échantillon (selon les directions  $-x$  et  $-y$ ). Dans le mode courant constant (figure 17b), la position de la pointe à l'échantillon change le long de la trajectoire de telle sorte que la valeur du courant tunnel se maintient à une valeur fixe. C'est l'enregistrement des variations de cette position (direction  $Z$ ) le long de la trajectoire de la pointe qui nous donne une topographie de la surface, la mesure du STM. Donc, un déplacement aléatoire de la pointe et/ou de l'échantillon provoqué par différents facteurs, autres que la structure même de l'échantillon, produit des variations de la distance  $z$ , induisant des erreurs sur la mesure et se manifeste par des artefacts dans l'image obtenue. Dans le mode hauteur constante (figure 17c), la distance de la pointe à l'échantillon est maintenue fixe lors du balayage. L'enregistrement de la

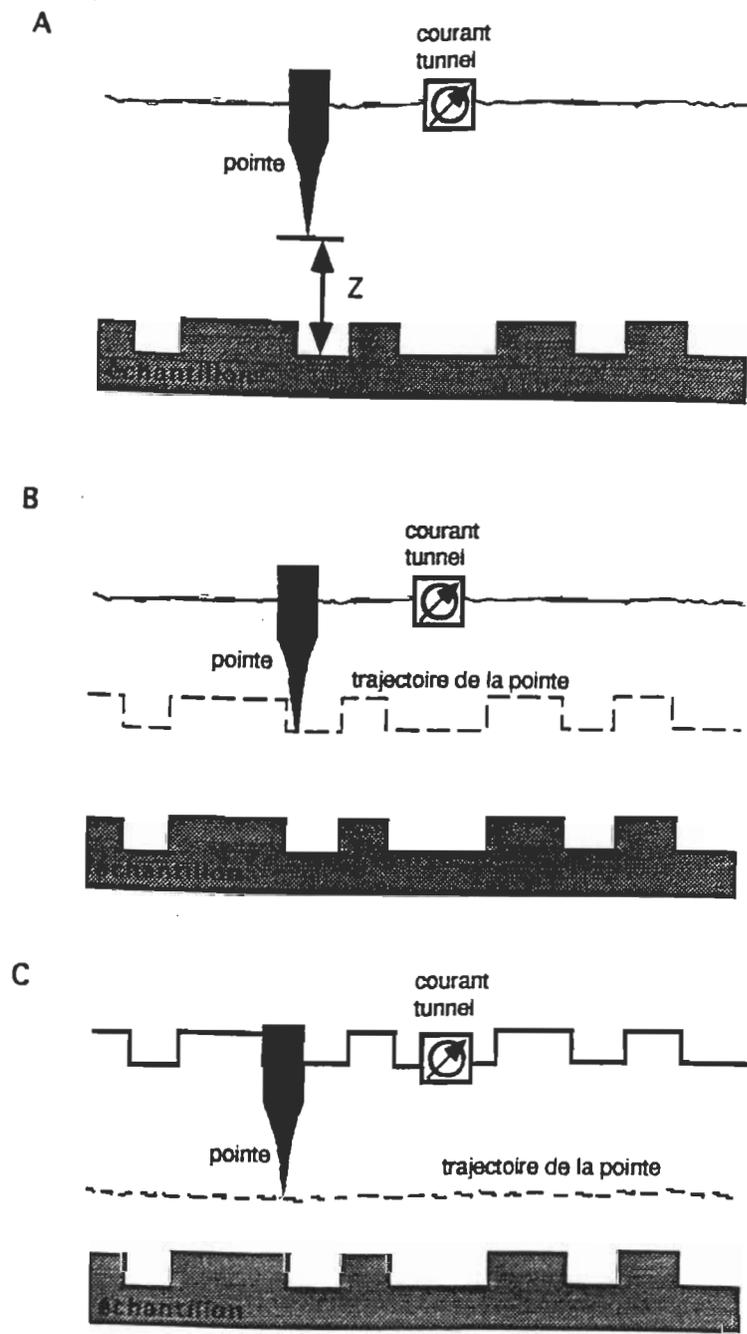


Figure 17. Principe d'opération du STM.

variation du courant  $I$  reflète la topographie de l'échantillon, la mesure du STM. Donc, un mouvement incontrôlé de la pointe et/ou de l'échantillon, ne tirant pas son origine de la structure de l'échantillon, change la distance  $z$  produisant une variation du courant tunnel et provoque ainsi une erreur sur la mesure STM. Quant à l'influence de la structure de la pointe sur la mesure, il a déjà été discuté dans le chapitre II des différents facteurs électroniques et chimiques de la pointe qui affectent l'image STM. Toutefois, il nous reste à analyser l'effet de la géométrie de la pointe sur les images STM. Par conséquent, la relation d'inséparabilité entre la mesure STM et l'instrument se décrit de la façon suivante: *toute mesure STM dépend directement de la stabilité de la distance de la pointe par rapport à l'échantillon avant le balayage, du contrôle des déplacements de la pointe lors du balayage et de la pointe (géométrie) elle-même*. Dans les sections suivantes, nous traiterons séparément de la stabilité de la distance pointe-échantillon avant le balayage et du contrôle des déplacements de la pointe. On parlera de l'effet de la géométrie de la pointe dans le prochain chapitre.

### 3.3 Stabilité de la distance pointe-échantillon avant balayage

Dans la figure 18, nous présentons une vue schématique du STM avec ses principales composantes: la tête du STM, le système de déplacement de la pointe, le support de l'échantillon, la plaque de base, l'échantillon et le système de contrôle électronique. Lorsqu'on établit un courant tunnel entre la pointe et l'échantillon, la distance séparant les électrodes se situe environ entre 4 à 10 Å. Il faut donc s'assurer que toutes ces composantes n'entravent pas la stabilité de

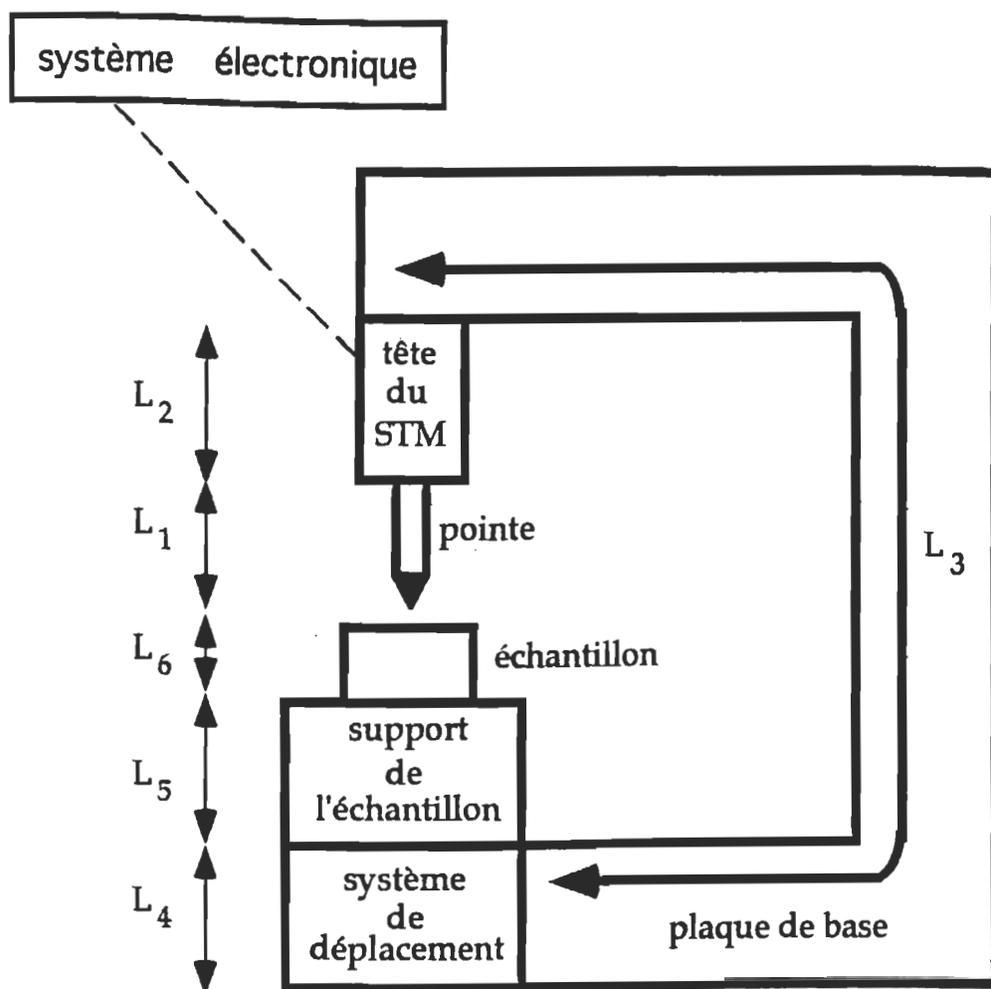


Figure 18. Vue schématique du STM [45].

cette distance avant le balayage. Pour atteindre ce but, plusieurs facteurs sont à considérer lors de la conception du design.

Regardons d'abord l'aspect mécanique de ce problème. Toutes les composantes du STM ont des dimensions macroscopiques et la pointe est reliée mécaniquement à l'échantillon via celles-ci. Donc, les composantes du STM d'échelle macroscopique doivent être stables sur une échelle atomique. Il devient par conséquent essentiel d'assurer l'intégrité dans la boucle mécanique, c'est-à-dire le chemin mécanique reliant la pointe à l'échantillon, afin de minimiser la variation de la distance  $z$ . Idéalement, cette boucle doit être rigide de telle sorte que le mouvement relatif entre la pointe et échantillon se contrôle uniquement par la tête du STM. Pour atteindre ce but, l'ensemble des composantes du STM doivent être insensibles aux vibrations externes et internes. En effet, tous les matériaux composant le microscope (le système électronique ne fait pas partie de cette boucle) ont des fréquences auxquelles ils peuvent naturellement vibrer lorsqu'on les expose à un stimulus externe. On appelle ces fréquences les fréquences de résonance. En opération normale, le STM est toujours exposé à des stimuli externes provenant des vibrations dues au trafic, aux vibrations d'un bâtiment ou au bruit acoustique dans une pièce. Pour garder une distance pointe-échantillon stable, il faut s'assurer que les fréquences dues aux stimuli n'entrent pas en interférence avec les fréquences de résonance du STM. Autrement dit, nous devons réduire l'influence de ces vibrations externes de telle sorte que leurs effets sur les résolutions latérale et verticale soient au moins un ordre de magnitude plus faibles que l'échelle des caractéristiques de la surface de l'échantillon sous investigation. De même, les

fréquences de résonance de l'instrument ne doivent pas interférer avec les fréquences de balayage d'une image afin d'éviter une instabilité de la distance pointe-échantillon.

La contrainte sur le choix des matériaux constitue aussi un facteur important dans la stabilisation de la distance pointe-échantillon. Lorsque la température d'un corps solide est augmentée, le corps s'expand. Chaque type de matériau change différemment ses dimensions en longueur ou en aire sous l'effet de la température. La construction du STM avec un ou plusieurs matériaux peut provoquer une dérive thermique, due à l'expansion ou à la contraction des diverses composantes, entraînant des déplacements de la pointe par rapport à l'échantillon dans le temps. Il est donc important de choisir proprement les matériaux et de s'assurer que le design se fait en vue d'une compensation thermique des différents éléments composant le microscope.

Finalement, il nous reste à considérer l'effet du système électronique sur la stabilisation de la distance pointe-échantillon. L'électronique du STM contrôle la tension appliquée sur les électrodes de la céramique piézoélectrique. Et c'est cette céramique qui déplace la pointe par rapport à l'échantillon. Donc, tout bruit et toute dérive sur l'électronique du STM induisent des variations non désirées de la distance pointe-échantillon. De plus, le système électronique peut interférer avec des ondes parasites par résonance créant des instabilités de la distance pointe-échantillon. Par conséquent, il faut s'assurer que le système électronique possède des composantes ayant un bruit très faible, une bonne

stabilité dans le temps et sur un large domaine de température, le tout immunisé contre les ondes électromagnétiques.

En plus des facteurs mentionnés ci-haut, la stabilité de la distance pointe-échantillon peut aussi dépendre de la pointe elle-même et de la surface de l'échantillon. Toutefois, ces deux facteurs seront discutés dans les sections traitant respectivement de la pointe et des applications biologiques. En conclusion, la stabilisation de la distance pointe-échantillon du STM dépend des facteurs suivants,

- l'isolation des vibrations internes et externes
- la maîtrise de la dérive thermique des différents matériaux
- le système adéquat de contrôle électronique
- la structure de pointe stable
- le type de surface sous investigation

Les facteurs, traités ici, s'appliquent quel que soit l'environnement. Toutefois, une adaptation du microscope à un environnement donné nécessite souvent une spécification supplémentaire de facteurs sans amoindrir l'importance des trois facteurs précédents. Bien que l'aspect électronique affecte la stabilité de la distance pointe-échantillon, il intervient principalement dans les déplacements de la pointe. Par conséquent, nous en parlerons dans la section 3.4. Donc, nous discutons maintenant des deux premiers facteurs, de façon générale et de façon spécifique à l'environnement dans lequel le STM opère.

### 3.3.1. Les systèmes d'isolation des vibrations dans le STM

Les vibrations externes affectant le plus souvent le fonctionnement du STM sont celles provenant des planchers des bâtiments [46]. Elles s'étendent sur un large domaine de fréquences (10 Hz à 100 Hz), sur plusieurs modes et sur différentes amplitudes. Ajoutons à ces excitations continues la réponse d'un plancher à des mouvements irréguliers tels que ceux causés par les personnes marchant ou travaillant dans le laboratoire. Ces excitations irrégulières se situent entre 1 et 3 Hz. Dans la figure 19a, un exemple de spectre de vibration d'un plancher est montré. Par conséquent, dans le processus de minimisation de la sensibilité du STM aux vibrations du bâtiment, il faut considérer le domaine de fréquences situé entre 1 et 100 Hz.

Maintenant, la question est de savoir ce qu'il faut faire pour réduire l'influence des ces perturbations externes de façon à obtenir une image STM à l'échelle atomique. Pour répondre à cette question, nous divisons le système mécanique du STM en deux sous-systèmes: un montage tunnel et une table supportant ce montage (figure 19b). Chacun de ces sous-systèmes possède sa propre fréquence mécanique de résonance, c'est-à-dire une fréquence à laquelle il peut naturellement vibrer lorsqu'il est exposé à un stimulus externe. Si nous pouvions construire un montage tunnel ayant une fréquence de résonance d'au moins deux ordres de grandeur plus élevée que la fréquence à laquelle l'amplitude de vibration du plancher du bâtiment excède l'échelle atomique, alors il ne serait pas nécessaire d'installer un système d'isolation des vibrations entre la table et le montage tunnel. Autrement dit, *plus le STM est rigide, moins le*

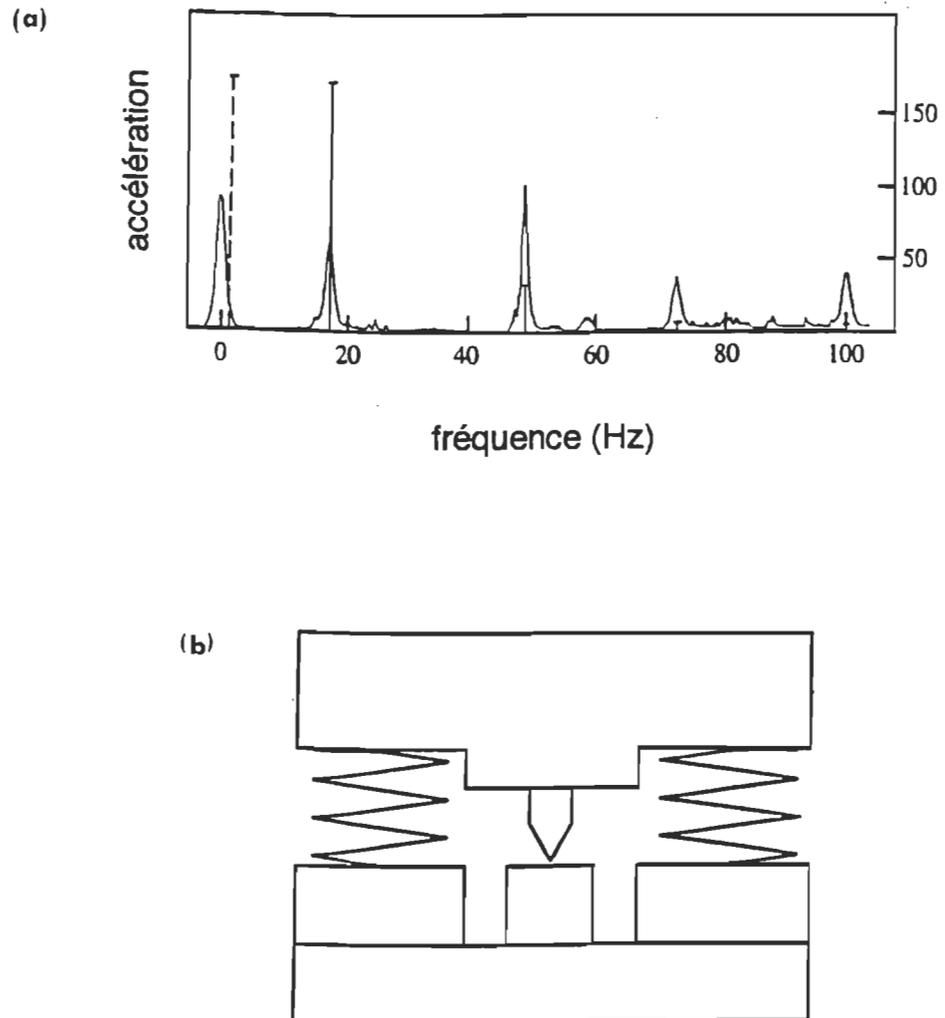


Figure 19. (a) Spectre typique des vibrations du plancher d'un bâtiment. La courbe représente la sortie de l'accéléromètre, les barres pleines donnent les amplitudes correspondantes et les barres formées de tirets décrivent l'effet d'une personne marchant dans le laboratoire. (b) Modèle simple du couplage mécanique entre la pointe et l'échantillon.[46]

*système d'isolation des vibrations devient important.* Une preuve théorique simple de ce constat est donnée par Chen [21]. Dans la littérature [47, 48], les travaux tendent vers une même conclusion: *un STM rigide s'accomplit plus facilement par une construction compacte et simple. Ces caractéristiques réunies sont rencontrées plus aisément par une réduction du nombre d'éléments composant le microscope de même que par une diminution de leur dimension sans amoindrir le facteur rigidité.* Ces deux derniers facteurs (réduction et diminution des éléments) préviennent les mouvements incohérents et incontrôlables entre les différents éléments en minimisant le chemin mécanique pointe-échantillon. Cependant, la construction d'un microscope à effet tunnel caractérisé par une fréquence de résonance supérieure à 10 kHz demeure difficile dû aux parties massives (système d'approche grossier et fin) composant le montage STM. De plus, un problème plus sévère se pose pour l'opération du STM sous ultra-vide (UHV). En effet, les fréquences de résonance des chambres UHV et les vibrations provenant des pompes se situent dans un domaine de fréquences de 50 à 1000 Hz, ce qui rend pratiquement impossible dans ce cas l'utilisation d'un STM sans un système d'isolation des vibrations. Il faut donc recourir, avec la plupart des STM, à la technologie de l'isolation des vibrations pour supprimer la perturbation externe.

Les systèmes d'isolation des vibrations pertinents pour le STM sont ceux qui peuvent atténuer l'amplitude d'une perturbation externe à 1 picomètre (pm), nous permettant ainsi d'obtenir des images à l'échelle atomique. Lors de la construction du premier STM, il était connu que l'isolation des vibrations constituait un point extrêmement crucial pour l'obtention d'une image atomique.

Pour régler ce problème, Binnig et al. [49] eurent recours au système de lévitation magnétique (figure 20a). Quoique ce système permet d'obtenir une résolution atomique, il a été abandonné pour plusieurs raisons. D'abord, pour les applications pratiques, il est trop compliqué. De plus, son utilisation requiert l'hélium liquide, ce qui entraîne des effets indésirables. Par exemple, l'isolation thermique entre ce type de système d'isolation et le montage tunnel n'étant pas suffisant, un stress thermique relaxant sur une longue période cause une dérive thermique dans les images STM (mesure erronée). Face à ces problèmes, deux autres systèmes ont été grandement utilisés dans les générations suivantes, soient le système à suspension par ressort hélicoïdal à deux étages (figure 20b) et le système d'empilement de plaques métalliques séparées par des pièces en caoutchouc (figure 20c). Ces deux systèmes ont été analysés en détail dans la littérature [46, 51 - 56]. Nous allons donner les grandes lignes de ces analyses de façon à nous orienter sur le choix du type de système d'isolation des vibrations à utiliser. Notons que ce choix s'effectue aussi en fonction de l'évaluation des vibrations du plancher du bâtiment et du type de STM construit [46].

#### 3.3.1.1. Systèmes de suspension à ressort

La caractérisation des deux systèmes d'isolation des vibrations (empilement de plaques et suspension par ressorts) se fait à partir du modèle illustré dans la figure 21 décrivant  $n$  oscillateurs multiples couplés ayant  $n$  degrés de liberté et consistant de masses  $M_1, M_2, \dots, M_n$ , de constantes d'élasticité  $K_1, K_2, \dots, K_n$  et de constantes d'amortissement  $C_1, C_2, \dots, C_n$ . Dans

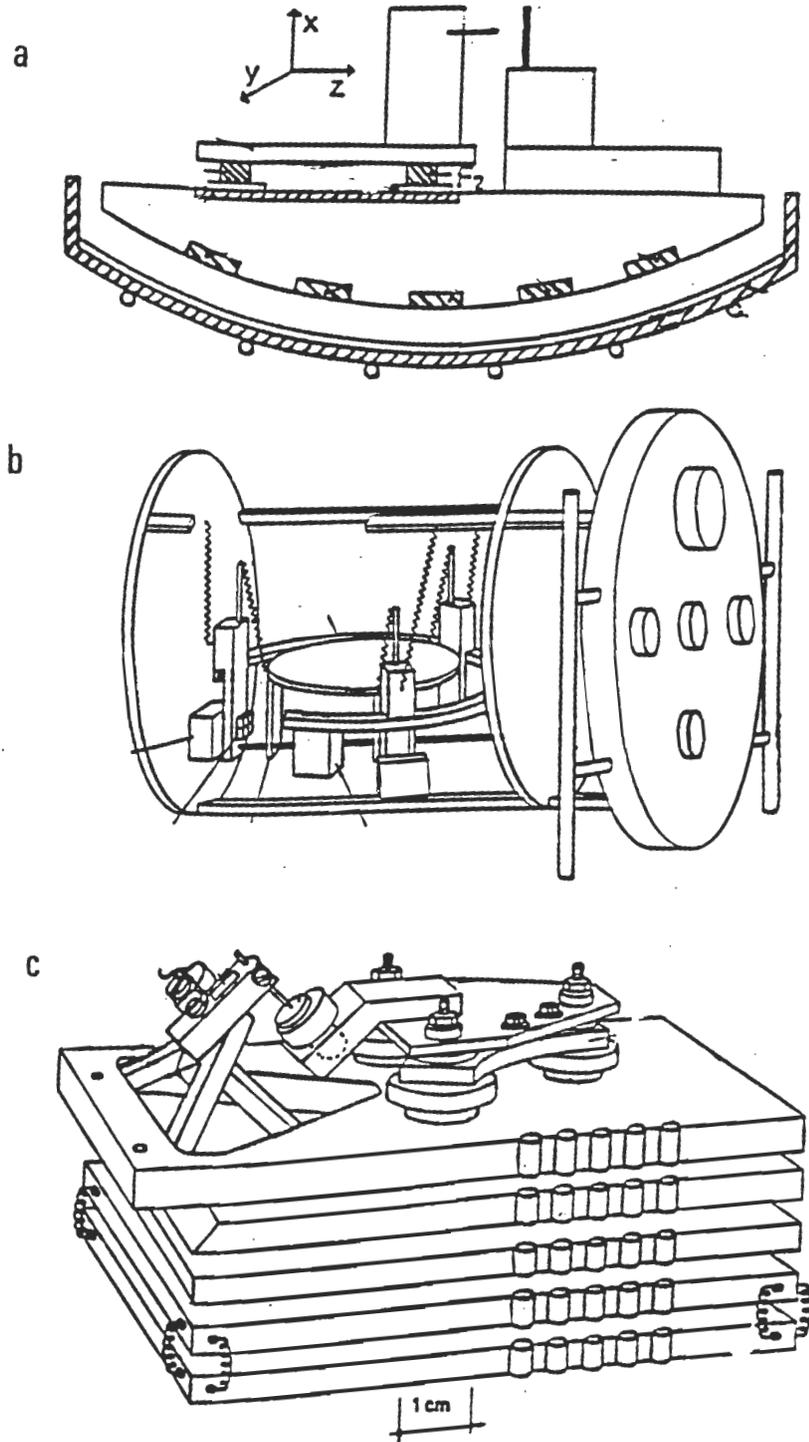


Figure 20. Systèmes d'isolation des vibrations. (a) Système de lévitation magnétique, (b) Système de suspension par ressorts et (c) Système d'empilement des plaques. [49,50]

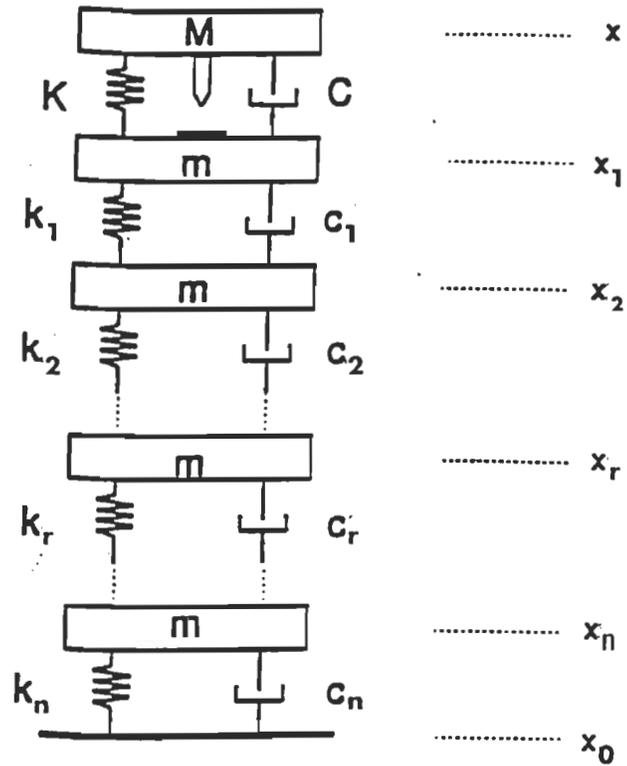


Figure 21. Modèle décrivant  $n$  oscillateurs multiples couplés ayant  $n$  degrés de liberté et consistant de masses  $M_1, M_2, \dots, M_n$ . [53]

cette figure,  $X_1, X_2, \dots, X_n$  sont respectivement les déplacements des masses  $M_1, M_2, \dots, M_n$  et la perturbation externe s'exprime comme  $y = Y_0 \sin(\omega t)$ . Les caractéristiques de ces systèmes sont données par la fonction de transfert entre le dernier étage et la perturbation externe et se définit comme  $Z = 20 \log (X_n/Y_0)$  où l'unité est le décibel (dB). Notons que les planchers des bâtiments vibrent principalement dans la direction verticale, l'analyse se restreint aux mouvements de translation verticaux.

Okano et al. [51 ] ont effectué des calculs de la fonction de transfert pour un système à deux degrés de liberté représentant un système d'isolation des vibrations à deux étages avec des ressorts hélicoïdaux. Dans les calculs, on utilise les constantes d'élasticité  $K_1, K_2$  et les masses  $M_1, M_2$ . En l'absence d'amortissement ( $C_1 = C_2 = 0$ ), il existe deux fréquences de résonance auxquelles les vibrations externes sont amplifiées indéfiniment (figure 22a). Au-dessus de la plus élevée de ces fréquences de résonance, 4.4 Hz, la fonction de transfert décroît en pente raide en fonction de la fréquence résultant en une meilleure isolation. Lorsque la constante d'amortissement devient plus grande, les pics de ces deux fréquences de résonance sont mieux supprimés mais, par contre, pour les fréquences au-dessus de 4.4 Hz, la pente de la fonction de transfert devient moins raide. Dans cet article, on analyse aussi la performance de l'isolation en fonction du nombre et de l'emplacement des amortisseurs ayant une même constante d'amortissement (figure 22b). Les courbes I, II, III et IV représentent respectivement les cas suivants: deux amortisseurs placés en parallèle avec les deux ressorts, un amortisseur en parallèle avec le ressort du second étage, un amortisseur en parallèle avec le ressort du premier étage et

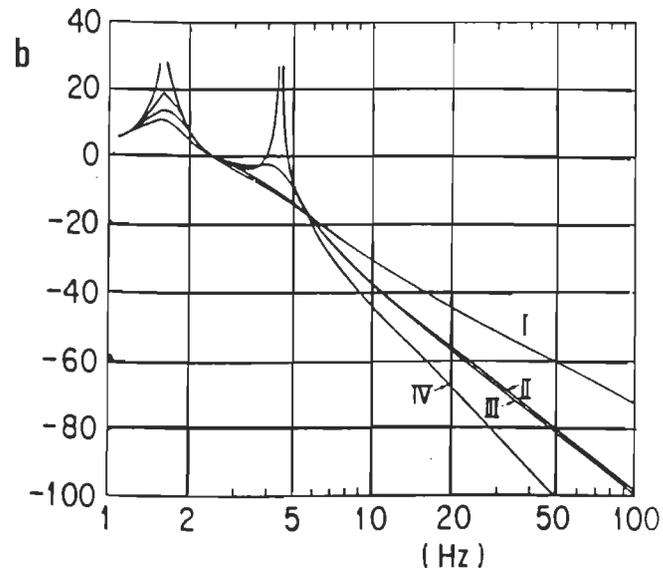
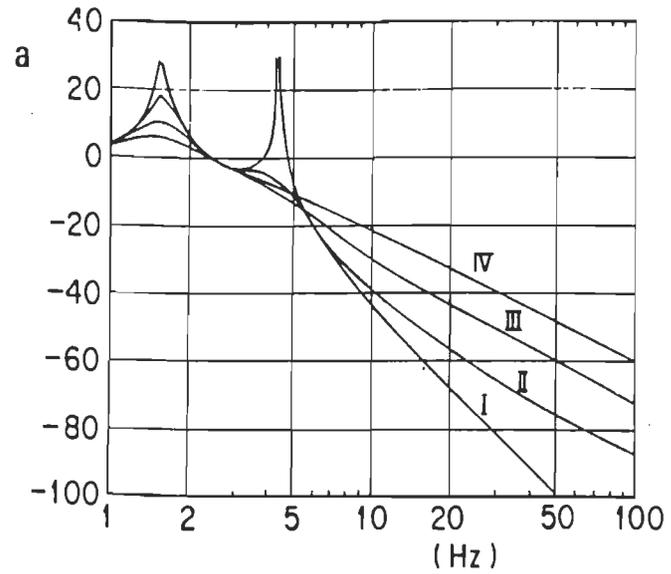


Figure 22. (a) Fonction de transfert calculée pour un degré de liberté d'ordre 2 avec différentes valeurs des constantes d'amortissement  $c_1$  et  $c_2$ . I :  $c_1 = c_2 = 0$ ; II :  $c_1 = c_2 = 10 \text{ N s/m}$ ; III :  $c_1 = c_2 = 20 \text{ N s/m}$ ; IV :  $c_1 = c_2 = 50 \text{ N s/m}$ . (b) Performance de l'isolation en fonction des différents emplacements des amortisseurs ayant une même constante d'amortissement. I :  $c_1 = c_2 = 20 \text{ N s/m}$ ; II :  $c_1 = 20 \text{ N s/m}$ ,  $c_2 = 0$ ; III :  $c_1 = 0$ ,  $c_2 = 20 \text{ N s/m}$ ; IV :  $c_1 = c_2 = 0$ . [51]

aucun amortisseur. La suppression des deux fréquences de résonance est suffisamment bonne pour les courbes I et II, et les caractéristiques à hautes fréquences sont satisfaisantes pour les courbes II et III. Donc, en conclusion, *pour le système de suspension à deux étages avec ressorts hélicoïdaux, les amortisseurs doivent être placés au deuxième étage seulement*.

Ce système de suspension à deux étages avec ressorts hélicoïdaux a été réalisé par Park et Quate [50] et Okano et al. [51]. Le système utilisé par cette dernière équipe est illustré dans la figure 23a avec les caractéristiques d'isolation correspondantes (figures 23b et 23c). La structure de base I se lie directement à la chambre UHV, la structure intermédiaire II est rattachée à la structure I par trois ressorts hélicoïdaux et la structure extérieure III est suspendue par trois ressorts hélicoïdaux à la structure II. Chaque extrémité des ressorts dans ce système se termine par un anneau de caoutchouc afin d'atténuer la propagation du son à haute fréquence. Les amortisseurs, basés sur le principe des courants induits, se composent de blocs de cuivre (IV et VI) et d'aimants permanents (V). Dans le cas où il n'y a pas d'amortisseurs (figure 23b), la performance en isolation est très bonne pour le domaine des hautes fréquences. Cependant, le montage tunnel vibrera aux fréquences de résonance du système d'isolation durant un long moment en réaction à la perturbation externe. Même si la fréquence de résonance du montage tunnel est plus élevée que celle du système d'isolation, nous devons supprimer le pic de la fréquence de résonance de l'isolateur afin d'éliminer les vibrations à l'échelle atomique du STM résultant d'un bruit externe. Ces résultats corroborent ceux obtenus par l'analyse théorique. En utilisant les amortisseurs (figure 23c), le pic le plus élevé

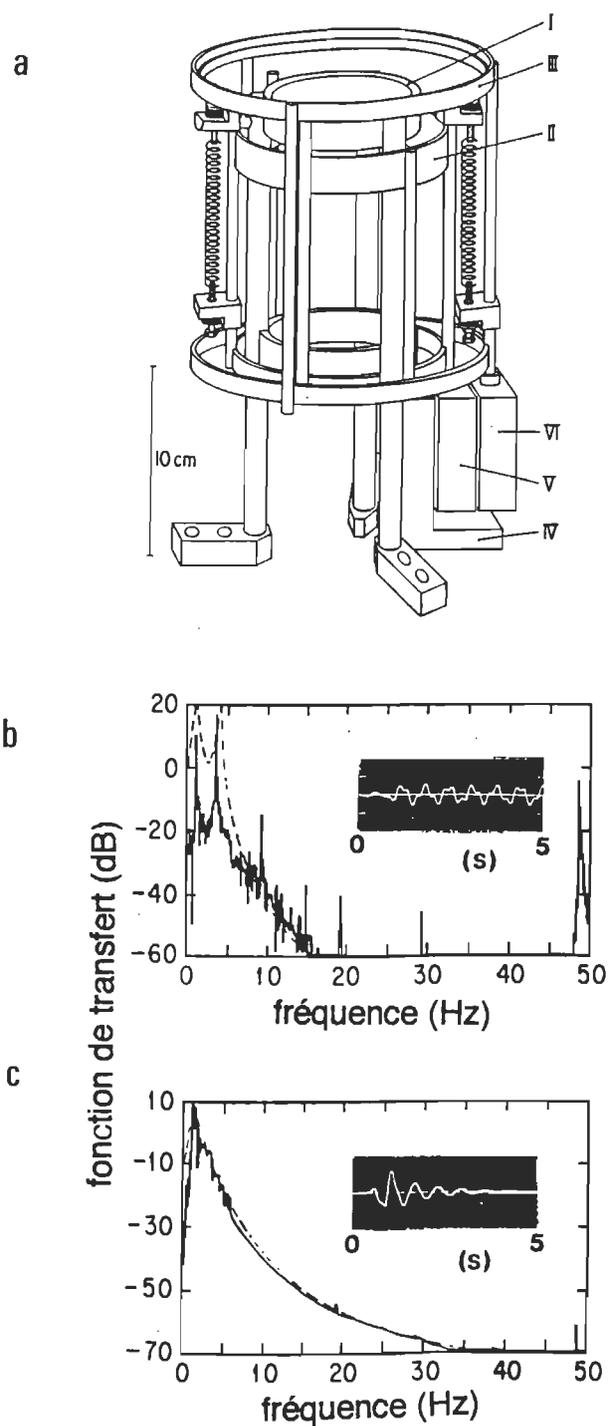


Figure 23. (a) Vue schématique d'un système d'isolation à deux étages avec ressorts hélicoïdaux. Fonction de transfert résultante du système avec les amortisseurs induits (b) et sans les amortisseurs de courant induit (c). Les lignes formées de tirets montrent les calculs théoriques. En mortaise, on voit la forme de l'oscillation après une petite poussée. [51]

de la figure 23b est supprimé et l'oscillation provoquée par la perturbation externe s'atténue en quelques secondes. Encore une fois, les résultats expérimentaux du système de suspension à ressort correspondent aux prédictions théoriques. Donc, en général, ce type de système est très performant et protège adéquatement le STM des vibrations externes. Dans le livre de Chen, on oriente le lecteur sur le choix des ressorts [21]. Toutefois, il présente un grand désavantage, ses grandes dimensions rendent souvent les manipulations plus difficiles. Pour cette raison, Binnig et Rohrer [49] ont développé le système d'isolation composé de plaques métalliques.

#### 3.3.1.2. Le système d'empilement de plaques

L'analyse théorique du système d'isolation des vibrations fait d'un empilement de plaques métalliques séparées par des pièces de caoutchouc se fait aussi à partir du modèle illustré dans la figure 21. Dans la figure 24, on montre les fonctions de transfert de ce type de système d'isolation en fonction du nombre de plaques d'après les calculs de Okano et al. [51]. Comme paramètres, les auteurs utilisent une masse de 1 kg pour chaque pièce métallique et une constante d'élasticité du caoutchouc de  $6 \times 10^4$  N/m avec une constante d'amortissement de 200 N s/m. Dans les calculs de ces fonctions, on suppose que les propriétés d'élasticité du caoutchouc sont linéaires pour de petits déplacements quoique, dans les faits, ce ne soit pas le cas. Afin de s'assurer que le caoutchouc ne courbe pas et ne cède pas sous le poids des plaques, on en limite sa longueur, ce qui augmente sa raideur comparativement à celle des ressorts hélicoïdaux. Par conséquent, les fréquences de résonance sont plus

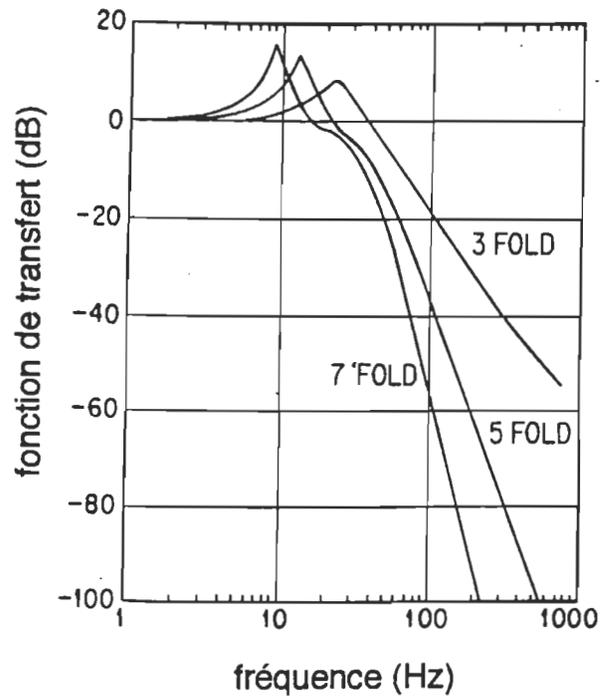


Figure 24. Fonction de transfert calculée pour un système d'isolation composé d'un empilement de plaques de métal en variant le nombre de plaques. [51]

élevées entraînant une faible performance du système d'isolation composé de trois plaques métalliques. L'augmentation du nombre de plaque abaisse la fréquence de résonance et donc améliore la performance du système. Ce dernier résultat est en accord avec celui obtenu par Oliva et al. [52]. Ces derniers auteurs ont de plus analysé l'influence du poids du montage sur les fonctions de transfert de 4, 6 et 8 plaques de métal. Leurs résultats démontrent que, pour un même nombre de plaque, la pente de la fonction de transfert est plus abrupte pour une masse plus élevée du montage tunnel.

Dans la figure 25a, Okano et al. [51] ont mis en pratique un système d'isolation composé de plaques métalliques. Entre chaque plaque de métal, on place concycliquement trois pièces de caoutchouc de type Viton (compatible dans UHV). La courbe de transfert résultante, dans le cas de cinq plaques de métal, est illustrée dans la figure 25b. Il existe une seule fréquence de résonance. Une isolation de -60 dB à 320 Hz et un temps d'amortissement aussi court que 0.5 seconde sont obtenus. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques dans cette figure montre qu'il y a une divergence lorsqu'on ne tient pas compte de la dépendance en fréquence des constantes d'élasticité et d'amortissement du caoutchouc.

*En conclusion, ces résultats confirment le fait que la performance en isolation est meilleure avec le système de suspension à ressorts qu'avec le système d'empilement de plaques séparées par des pièces de caoutchouc. Cependant, Okano et al. [51] ont aussi démontré expérimentalement qu'on pouvait améliorer la performance du système de plaque soit en insérant des*

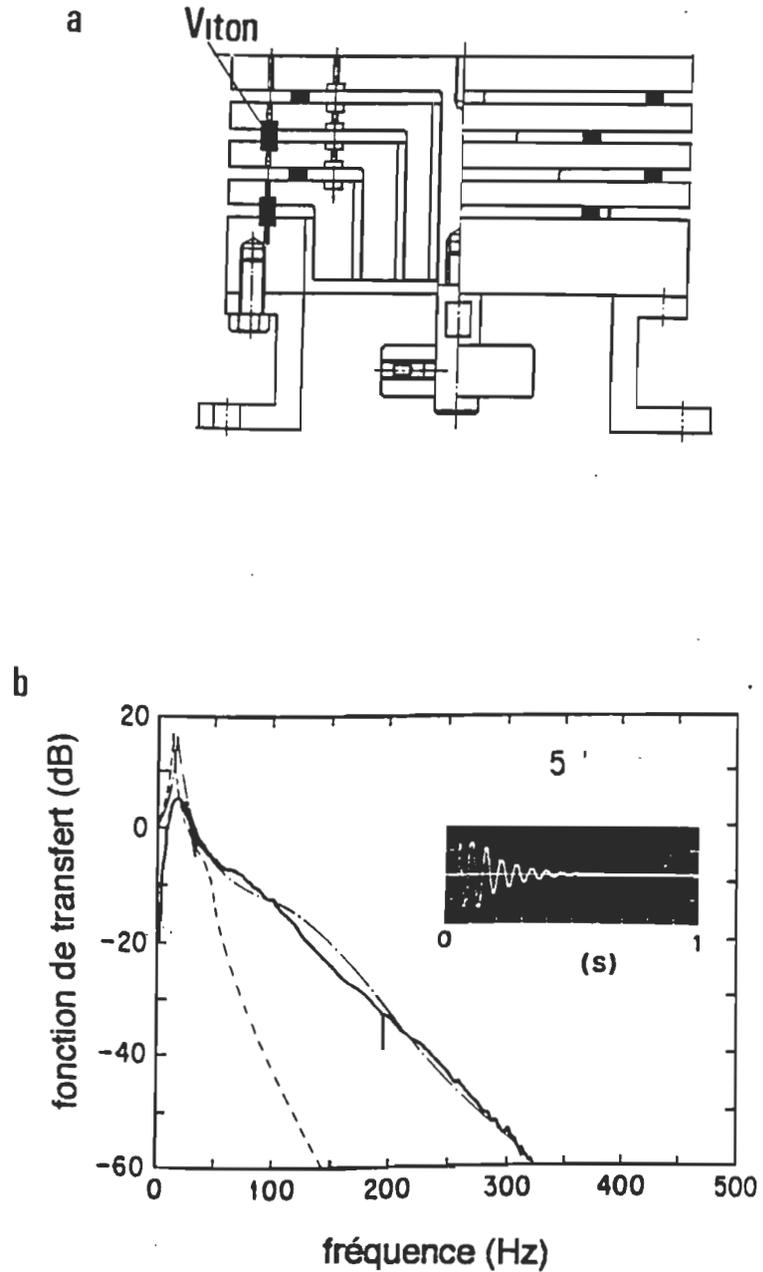


Figure 25. (a) Modèle d'un système d'isolation des vibrations composé de plaques de métal et de pièces de caoutchouc. (b) Fonction de transfert du système (ligne pleine). Fonction de transfert calculée excluant (ligne formée de tirets) et incluant (ligne formée de tirets et de points) la dépendance de la constante de ressort du caoutchouc en fonction de la fréquence. [51]

*ressorts hélicoïdaux avec les pièces de caoutchouc ou tout simplement en remplaçant les pièces de caoutchouc par les ressorts, ou encore, en suspendant l'empilement des plaques par des ressorts hélicoïdaux ou par des cordons de caoutchouc. De plus, nous devons ajouter une isolation supplémentaire contre les sons se propageant à travers l'air. Cette dernière isolation s'effectue en plaçant le STM dans une boîte fabriquée d'un matériau amortissant les sons.*

Avant de conclure cette section, notons que d'autres types de systèmes d'isolation des vibrations ont été décrits dans la littérature, de la table anti-vibration commerciale au système rudimentaire des sacs de sable. Le lecteur peut aisément avoir accès à cette panoplie de systèmes dans la journal Review of Scientific Instruments en se référant aux articles sur la construction du STM.

### 3.3.2. L'expansion thermique des matériaux

Tous les solides se caractérisent par une expansion thermique, c'est-à-dire qu'ils augmentent leurs dimensions avec un accroissement de la température [57]. Le changement de toute dimension linéaire d'un solide, tels que la longueur, la hauteur, le rayon, la largeur ou la distance entre deux points est désigné comme une expansion linéaire. On dénote la longueur en question par  $l$  et le changement en longueur qui provient d'une variation en température  $\Delta T$  par  $\Delta l$ . Les expériences démontrent que, sur un large domaine de température, le changement en longueur,  $\Delta l$ , est proportionnel au changement en température,  $\Delta T$ , impliquant qu'il est aussi proportionnel à la longueur  $l$ . Nous pouvons exprimer cette relation par l'expression mathématique suivante,

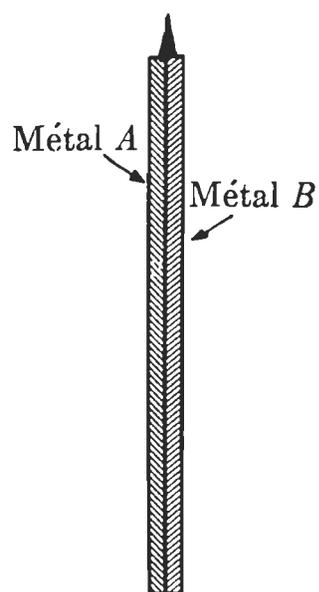
$$\Delta l = \alpha l \Delta T \quad (3.1)$$

où  $\alpha$  désigne le coefficient d'expansion linéaire. En réécrivant l'équation (3.1) de la façon suivante,

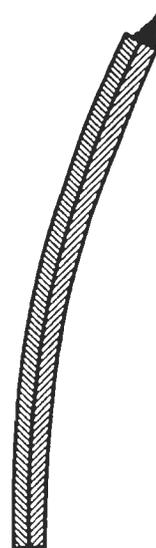
$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (3.2)$$

*Nous définissons le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  d'un solide comme le changement en longueur par unité de longueur par changement de degré de température.* Les dimensions de  $\alpha$  sont en  $\text{deg}^{-1}$  et elles ne dépendent pas de l'unité de longueur utilisée.

Le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  a une valeur particulière pour chaque type de matériau. Cette caractéristique du coefficient peut entraîner des variations de la distance pointe-échantillon. Pour visualiser ce phénomène, prenons le cas d'un STM simplifié composé d'une pointe tunnel fixée à l'extrémité d'un élément bimétallique (figure 26a). Cet élément consiste en deux minces lamelles planes de matériaux différents, soudées ensemble. Si le métal A possède un coefficient de dilatation plus grand que celui du métal B, alors l'élément, originalement droit, se courbera vers la droite lorsqu'on le chauffera (figure 26b). Le mouvement transversal de l'extrémité de l'élément est beaucoup plus grand que l'accroissement en longueur de chacun des métaux. La comparaison entre les figures 26a et 26b montre clairement le changement de la distance pointe-échantillon sous l'effet de la température dans le temps.



(a)



(b)

Figure 26. Élément bimétallique montrant l'effet de distorsion d'un assemblage de deux métaux dû à la différence de leur coefficient d'expansion thermique. [57]

Remarquons que la pointe elle-même peut changer sa longueur sous l'effet de la température. Par conséquent, nous réalisons qu'un STM construit à partir de matériaux ayant des coefficients de dilatation assez différents donnera une mauvaise performance. Par cette analyse, nous pouvons conclure qu'*il est primordial de s'assurer lors de la conception du design du STM qu'il y a une compensation thermique des différents matériaux composant le microscope.*

Regardons maintenant les solutions apportées dans les différents designs pour compenser thermiquement le STM. Notons que, dans un même design, nous pouvons recourir à plusieurs de ces solutions. Le point sans aucun doute le plus important est de concevoir un design de microscope symétrique, c'est-à-dire qu'il doit y avoir symétrie dans le positionnement de chaque type de matériau les uns par rapport aux autres ainsi que dans le design global. Il est aussi préférable d'utiliser des matériaux ayant un faible coefficient de dilatation thermique tels que le quartz, l'Invar, le molybdène, l'acier inoxydable et/ou ayant un coefficient de dilatation semblable. Évidemment, une réduction du nombre de types de matériaux facilite grandement la tâche. Le recours à des matériaux à hautes conductivité thermique (aluminium), impliquant une bonne dissipation de la chaleur, se voit aussi dans certains designs [58]. Dans le tableau 4, nous donnons les valeurs de quelques coefficients de dilatation thermique.

Dans la figure 27, un exemple de design compensé thermiquement est illustré. Ce design utilise deux tubes piézoélectriques concentriques soudés avec de l'indium à une base commune. Le tube interne supporte la pointe tunnel

<u>Matériaux</u>	<u><math>\alpha(\text{deg}^{-1})</math></u>	<u>Matériaux</u>	<u><math>\alpha(\text{deg}^{-1})</math></u>
Acier	$12 \times 10^{-6}$	Magnésium	$26 \times 10^{-6}$
Aluminium	24	Nickel	13
Argent	19	Platine	8.9
Brass ou bronze	19	Plomb	29
Cuivre	17	Quartz	0.4
Étain	20	Tungstène	4.3
Granite	8	Vitre (ordinaire)	9
Invar (Ni 36%, Fe 64%)	0.9	Vitre (Pyrex)	3

Tableau 4. Coefficients de dilatation linéaire de matériaux commerciaux près de la température ambiante. [59]

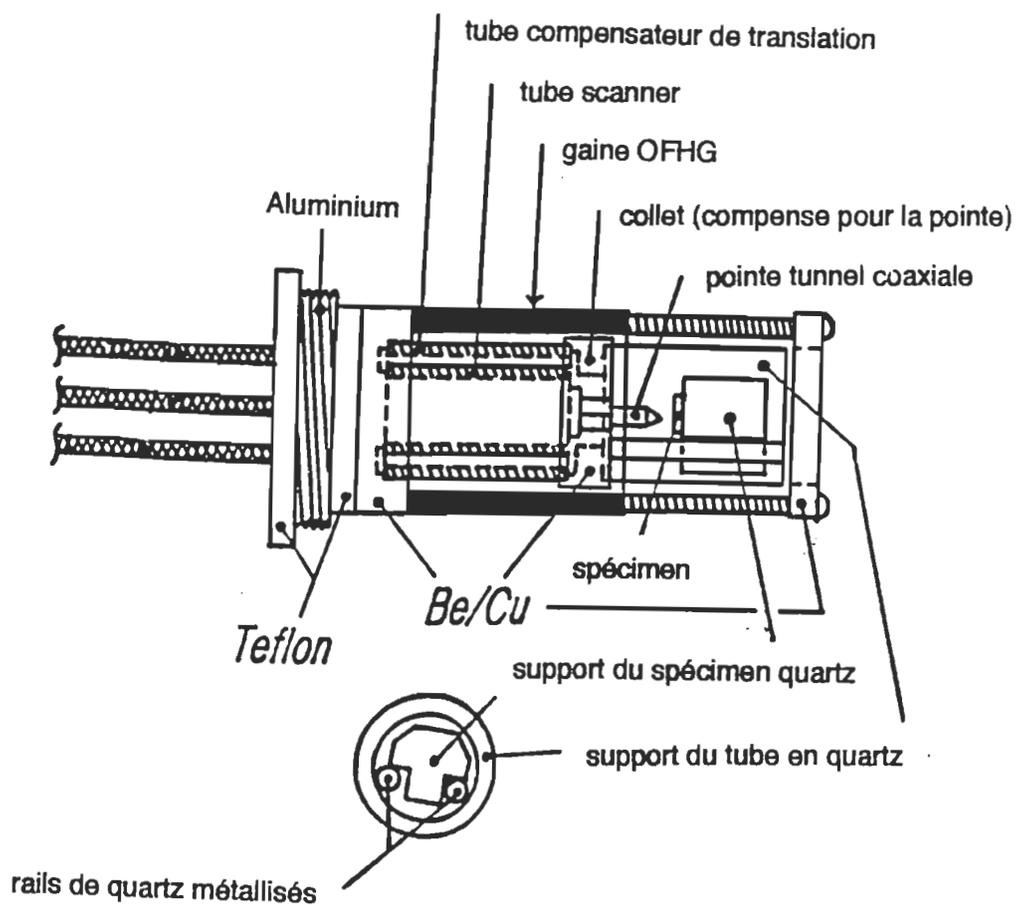


Figure 27. Design d'un STM compensé thermiquement. [60]

et sert donc à effectuer le balayage tandis que le tube externe supporte un anneau auquel est fixé un tube de quartz destiné à recevoir le support à échantillon. La pointe tunnel est montée le long de l'axe central du tube piézoélectrique interne de telle sorte que l'expansion ou la contraction du tube scanner soit symétrique par rapport à l'axe du tube. Ainsi, les changements de température du tube n'affecteront pas le déplacement latéral (plan x-y) de la pointe. Pour compenser les variations de la longueur du tube interne dues aux changements de température, le tube piézoélectrique externe est choisi de même longueur et du même matériau que le tube interne. Puisque le support de l'échantillon est lié au tube externe via le tube de quartz et l'anneau métallique, alors toute variation de température produira un changement en longueur identique des deux tubes piézoélectriques, résultant en changement net nul de la distance pointe-échantillon. On choisit un matériau de cuivre/bérylium pour l'anneau métallique reliant le tube piézoélectrique externe au tube de quartz de telle sorte qu'il compense la pointe tunnel de tungsten. Toutefois, la longueur de cet anneau est plus courte que la longueur de la pointe puisque le coefficient de dilatation thermique du cuivre/bérylium est supérieur à celui du tungsten. Parce que le quartz a le plus faible coefficient de dilatation thermique sur un large domaine de température, alors le tube de quartz et le support de l'échantillon de quartz introduisent une dérive thermique négligeable. Enfin, l'enveloppe de cuivre OFHC sert à minimiser les gradients de température qui pourraient affecter ce schéma de compensation thermique. Cet exemple de design illustre très bien l'importance accordée à chaque composante du STM pour éliminer tout effet de la dérive thermique des matériaux.

L'environnement dans lequel on opère le STM détermine aussi le choix des matériaux. On s'assure d'abord que les matériaux utilisés dans la construction de l'instrument sont compatibles avec cet environnement. Ceci se traduit par *une connaissance du changement des caractéristiques de ces matériaux en fonction de l'environnement*. Par exemple, une application courante du microscope est l'électrochimie. On utilise alors des composantes inertes, compatibles avec la plupart des solvants électrochimiques.

### 3.4. Le contrôle des déplacements de la pointe

La mesure du STM dépend, en partie, de la stabilité entre l'échantillon et la pointe. Dans la section 3.3, nous avons discuté de ce point et il a été clairement démontré que le design de l'instrument influençait grandement cette stabilité. Or, ce design se résume à deux composantes principales: la tête du microscope et le système d'approche. Donc, afin d'assurer une bonne stabilité, elles doivent répondre aux critères suivants (voir section précédente):

- une grande rigidité:** STM compact et simple en réduisant le nombre d'éléments et leurs dimensions.
- une compensation thermique:** matériau du STM à faible coefficient de dilatation thermique et symétrie dans le design.

La mesure du STM dépend aussi du contrôle des déplacements de la pointe. En effet, nous avons montré dans la section 3.2 qu'un déplacement aléatoire de la pointe lors du balayage peut être provoqué par différents facteurs, autres que la

structure de l'échantillon. Ce déplacement aléatoire induit des erreurs sur la mesure et se manifeste par des artefacts dans l'image obtenue. Donc, la tête du STM dont le rôle principal consiste à effectuer ce balayage est un élément clé dans la validité de la mesure. Le système d'approche, pour sa part, intervient aussi dans les déplacements de la pointe lors de l'établissement du courant tunnel entre la pointe et l'échantillon. Une mauvaise approche peut endommager la pointe et/ou l'échantillon et, par conséquent, fausser les mesures.

La tête du STM remplit, en général, deux fonctions (figure 28): le balayage de la pointe et le positionnement vertical de la pointe vers l'échantillon à des distances tunnel lors de l'approche. Ces fonctions s'exécutent grâce à un élément clé, la céramique piézoélectrique. Ce matériau permet une très haute résolution de positionnement, une vitesse de réponse très élevée limitée seulement par l'inertie de l'objet transporté et le système électronique rattaché, un faible coefficient de dilatation thermique lors de son activation et un large choix de configurations donnant des déplacements sur diverses échelles microscopiques. Les systèmes d'approche utilisent souvent des composantes mécaniques (vis micrométrique, moteur pas-à-pas) dont la précision des déplacements détermine le succès de l'approche. Nous en parlerons dans le prochain chapitre. Toutefois, certains d'entre eux fonctionnent aussi à partir des céramiques piézoélectriques. Donc, la céramique piézoélectrique joue un rôle essentiel dans le fonctionnement du STM puisqu'elle détermine en partie la validité de la mesure. Nous consacrons le reste de ce chapitre à cet élément.

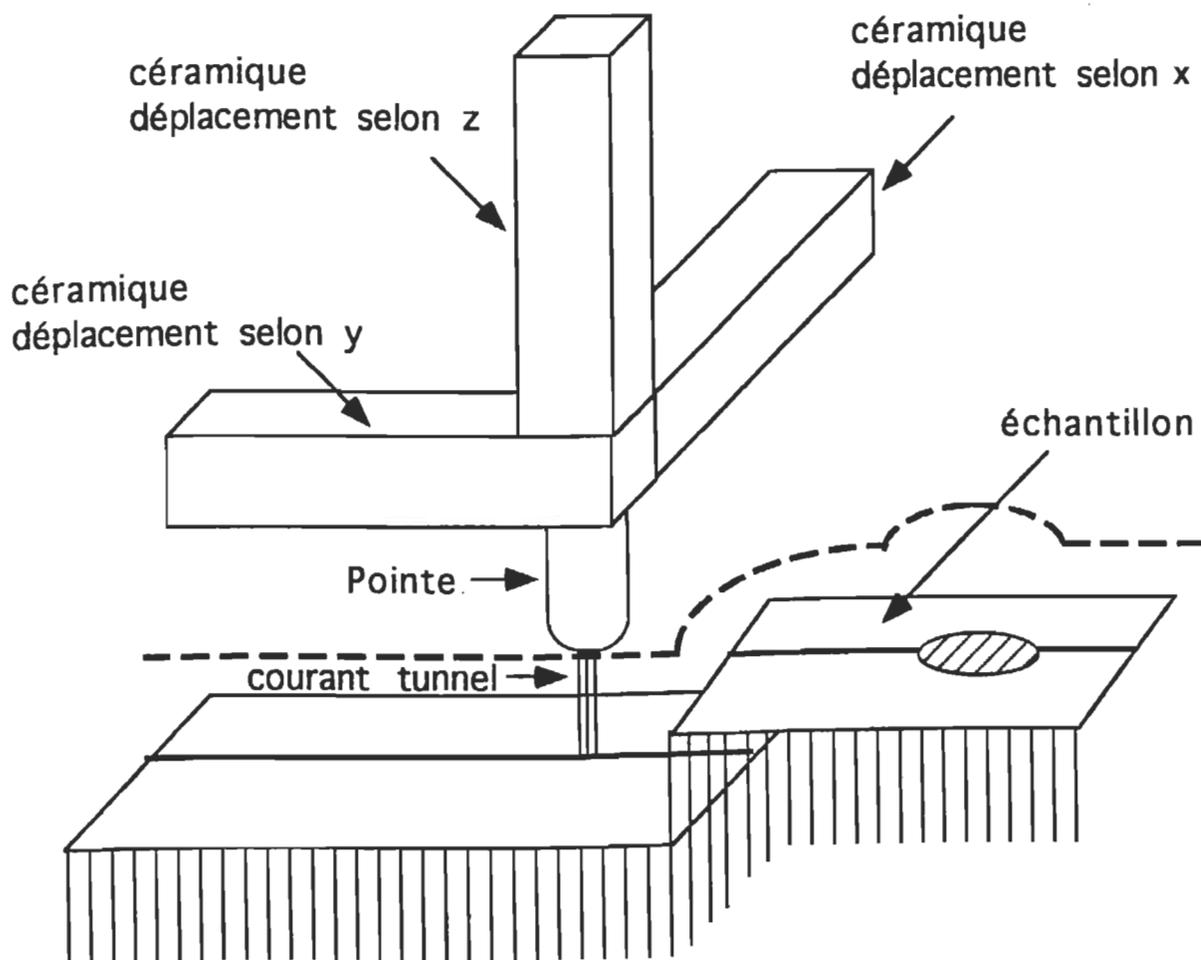


Figure 28. Vue schématique de la tête du STM. [61]

### 3.4.1. Les céramiques piézoélectriques [62, 63]

Certaines classes de matériaux cristallins possèdent une propriété intéressante appelée la piézoélectricité. Soumis à une pression mécanique, leur structure produit une tension proportionnelle à la pression appliquée. Inversement, lorsque ce cristal est soumis à un champ électrique, il subit une déformation physique produisant des changements dimensionnels. Quoiqu'on retrouve naturellement cette propriété de piézoélectricité chez certains cristaux, la plupart des applications piézoélectriques utilisent les céramiques polycristallines. Ces céramiques piézoélectriques sont plus versatiles. D'abord, leurs caractéristiques physiques, chimiques et piézoélectriques peuvent être adaptées à des applications spécifiques. Il est aussi possible de fabriquer diverses configurations avec les céramiques denses. Elles sont chimiquement inertes, résistantes à la moisissure et insensibles aux conditions atmosphériques. De plus, les axes mécaniques et électriques de ces céramiques peuvent être orientés précisément en fonction de la forme de la céramique.

Les céramiques piézoélectriques se composent de plusieurs cristaux ou grains orientés de façon aléatoire. Chacun de ces cristaux dans le matériau possède son propre moment dipolaire. À l'origine, les moments dipolaires de la céramique sont orientés de façon aléatoire, lui conférant le qualificatif de matériau isotropique et non piézoélectrique (figure 29a). Un processus appelé "poling" alignera les moments dipolaires induisant les propriétés piézoélectriques dans la céramique. Durant le "poling", on chauffe la céramique à environ 200°C pour libérer les dipôles, et on applique alors une tension DC

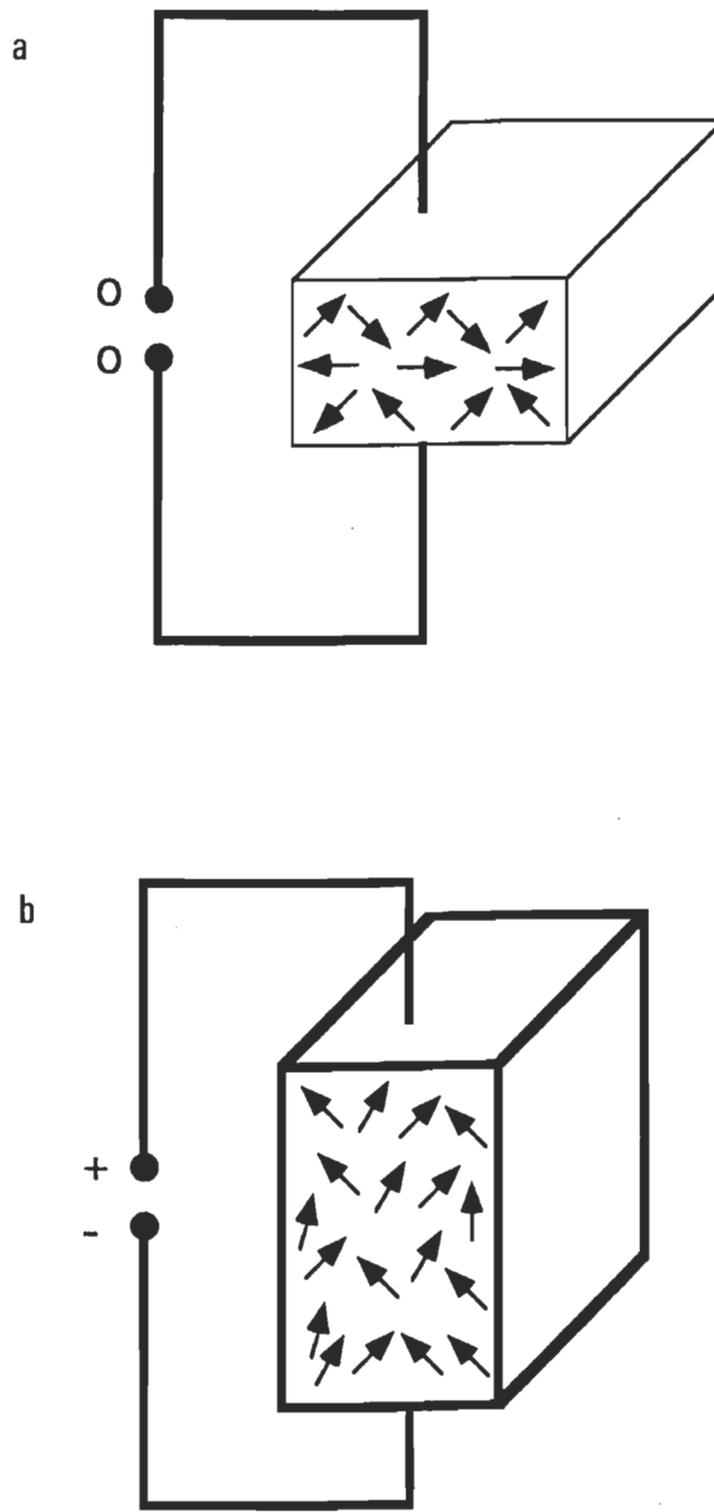


Figure 29. Alignement des dipôles. (a) Avant le "poling". (b) Après le "poling".

(figure 29b). En quelques heures, la plupart des dipôles s'aligneront. À ce stade, la céramique est refroidi pour figer les dipôles dans leurs états alignés. L'orientation du champ DC de "poling" détermine l'orientation des axes mécaniques et électriques. Ce champ de "poling" peut s'appliquer de telle sorte que la céramique donne des réponses piézoélectriques dans diverses directions ou dans une combinaison de directions. La céramique piézoélectrique obtenue peut alors répondre à des tensions en se contractant ou en s'expandant. Les céramiques piézoélectriques sont habituellement fabriquées de titanate de zirconium de plomb, ou PZT, avec l'ajout de divers dopants pour créer des propriétés spécifiques dans les matériaux.

Nous allons maintenant définir les paramètres qui décrivent l'effet piézoélectrique en nous servant de la figure 30 [21]. Nous avons une pièce rectangulaire d'une céramique piézoélectrique auquel une tension  $V$  est appliquée dans le sens de l'épaisseur, causant une déformation (contrainte) dans les directions  $x$  et  $z$ . À l'intérieur du matériau, l'intensité du champ électrique est définie par l'expression

$$E_3 = \frac{V}{z} \quad (3.3)$$

Par convention, nous associons respectivement les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  aux chiffres 1, 2 et 3. On définit la composante  $xx$  du tenseur de contrainte par

$$S_1 \equiv \frac{\delta x}{x} \quad (3.4)$$

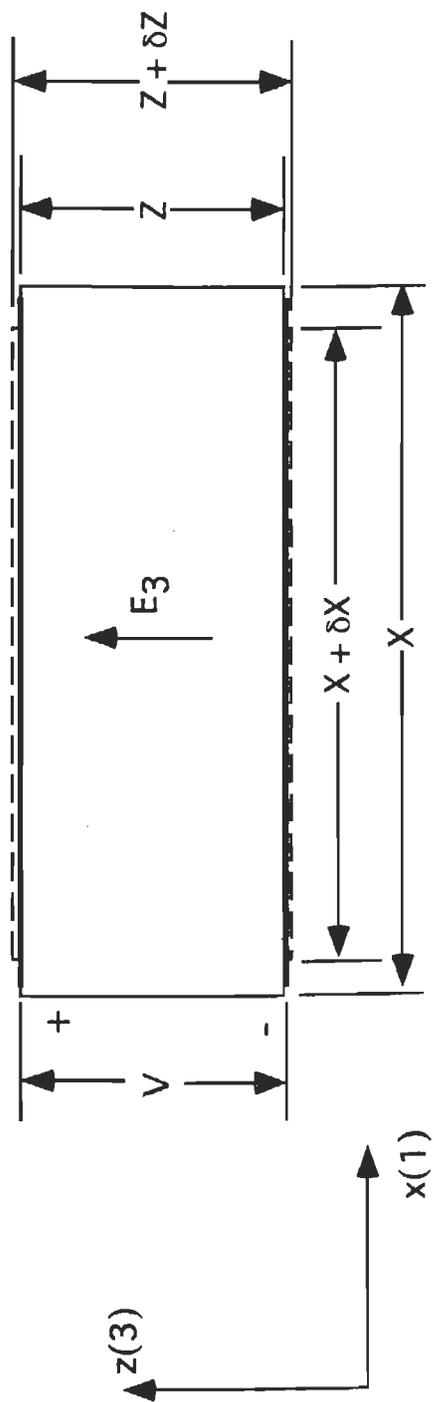


Figure 30. Définition des coefficients piézoélectriques. [21]

et la composante  $z$  est définie par

$$S_3 \equiv \frac{\delta z}{z} \quad , \quad (3.5)$$

À partir de ces définitions, nous définissons les coefficients piézoélectriques comme les rapports entre les composantes de contrainte sur une des composantes de l'intensité du champ électrique, par exemple,

$$d_{31} \equiv \frac{S_1}{E_3} \quad , \quad d_{33} \equiv \frac{S_3}{E_3} \quad . \quad (3.6)$$

Puisque la contrainte est une quantité sans dimension, alors les coefficients piézoélectriques ont des dimensions de mètre/volt dans les unités SI. Notons que dans la littérature traitant sur le STM, on utilise l'unité Å/V ou  $10^{-10}\text{m/V}$ .

La plupart des propriétés des céramiques piézoélectriques changent graduellement avec le temps et ce processus de vieillissement , sur une longue période de temps, se décrit adéquatement par une loi logarithmique. Le taux de vieillissement de ces propriétés dépend de la composition chimique de la céramique et de sa méthode de fabrication. En exposant la céramique à certaines conditions telles qu'un stress mécanique puissant, une fréquence d'utilisation longue ou courte, un champ électrique fort et de hautes températures approchant le point de Curie, le processus de vieillissement peut être accéléré. Il existe donc des limites en dehors desquelles on ne peut opérer le matériau sans risquer de causer une dépolarisation partielle ou totale du matériau et une

diminution ou une perte de ces propriétés piézoélectriques. Nous allons parler de chacune de ces conditions.

**Fréquence d'utilisation.** Le coefficient de déformation des matériaux piézoélectriques,  $d$ , change exponentiellement en fonction du temps et de sa fréquence d'utilisation tel qu'illustré dans la figure 31. Nous voyons que dans le cas d'une faible utilisation de la céramique piézoélectrique, la déflexion maximale atteinte pour une tension donnée décroît graduellement par décade de temps. Inversement, lorsqu'un scanner est utilisé régulièrement, la déflexion atteinte pour une tension donnée croît lentement avec l'usage et le temps. Ces deux phénomènes font réellement partie d'un même processus et s'expliquent aisément. Nous avons dit au début de cette section que les matériaux piézoélectriques étaient des céramiques polycristallines composées de cristaux ayant chacun son propre moment dipolaire. Lors du processus de "poling", nous alignons une majorité de ces moments dipolaires. Le taux d'extension de la céramique atteint pour une tension donnée dépend du nombre de dipôles alignés. L'application répétée d'une tension dans la même direction - comme il se produit lors du balayage- induit l'alignement de plus en plus de dipôles le long de l'axe de la céramique. Donc, plus on l'utilise, plus grande sera sa trajectoire. D'un autre côté, en utilisant très rarement la céramique, les moments dipolaires des cristaux deviendront graduellement orientés de façon aléatoire dû à la relaxation dans le matériau. Ceci aura pour résultat que seulement quelques dipôles contribueront à son extension.

**Limitation en température.** Les céramiques piézoélectriques sont caractérisées par une température d'exposition absolue maximale appelée point

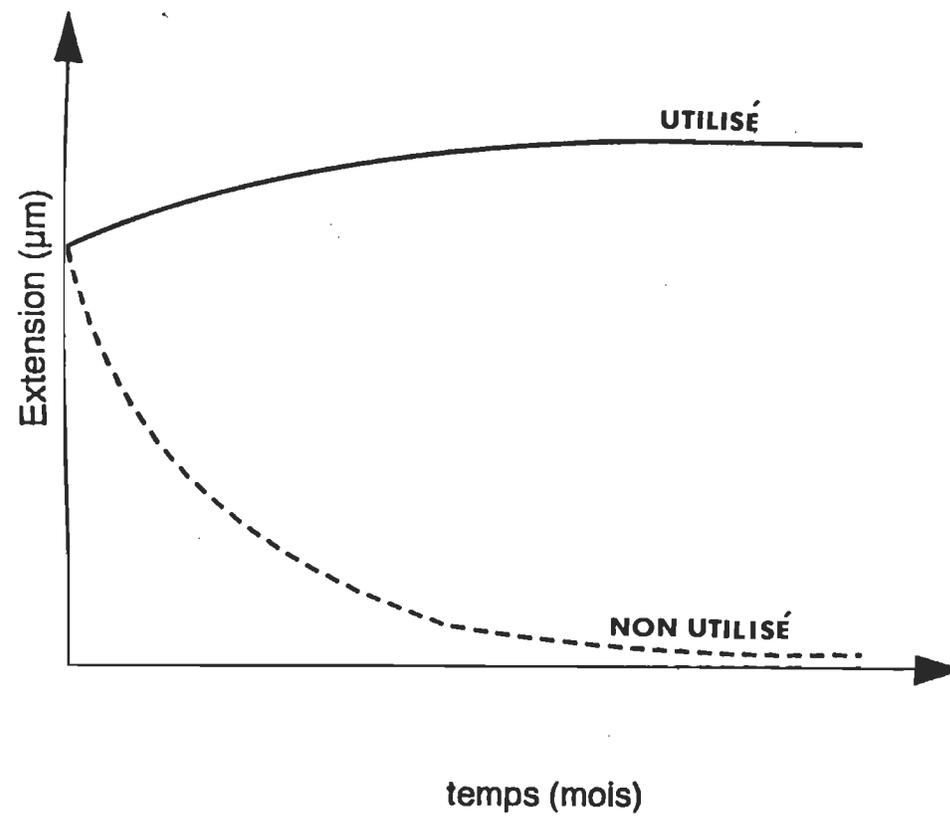


Figure 31. Courbe représentant la variation du coefficient de déformation des matériaux piézoélectriques,  $d$ , en fonction du temps selon sa fréquence d'utilisation. [64]

de Curie. Chaque céramique a son propre point de Curie. Lorsque la céramique est chauffée au-dessus du point de Curie, elle perd toutes ses propriétés piézoélectriques. Donc, lorsque la température d'opération croît, la performance piézoélectrique du matériau décroît jusqu'à ce qu'une dépolarisation complète et permanente se produise à la température de Curie. En pratique, la température à laquelle on travaille avec la céramique doit être nettement en dessous du point de Curie.

**Limitation de la tension.** Le processus de "poling" de la céramique piézoélectrique s'effectue par un champ électrique d'une polarité donnée. L'application d'un champ électrique puissant de polarité opposée à celle utilisée lors du "poling" peut rendre l'alignement des moments dipolaires aléatoire. La limite de la force du champ appliqué sur la céramique dépend du type de matériau, de la durée de son application et de la température d'opération. Notons qu'un champ électrique alternatif provoque le même effet durant la moitié de cycle de polarité opposée à celle utilisée durant le processus de "poling".

D'autres propriétés des céramiques piézoélectriques sont utiles lors de leur utilisation dans le STM. La constante de couplage mesure l'efficacité de la conversion énergétique entre les formes électrique et mécanique du matériau piézoélectrique, c'est-à-dire,

$$k = \frac{\text{énergie électrique convertie en énergie mécanique}}{\text{énergie électrique initiale}}$$

Pour les céramiques de plomb/zirconate/titanate (PZT), couramment utilisées dans le STM, la constante se situe entre 0.5 et 0.7, ce qui leur confère le qualificatif de matériau piézoélectrique le plus efficace. Enfin, une autre quantité importante est le facteur de qualité mécanique,  $Q_M$ , qui est une mesure de la perte d'énergie interne mécanique dans le matériau. On définit  $Q_M$  comme le nombre d'oscillations que la céramique peut entretenir, après une poussée initiale, sans une réduction substantielle de l'amplitude. Plus ce nombre est élevé, moins il y a de perte d'énergie mécanique.

#### 3.4.1.1. Les déplacements non linéaires des céramiques

Selon l'équation (3.6), il existe une relation linéaire entre le champ électrique appliqué et la contrainte, c'est-à-dire, nous avons une équation de la forme suivante

$$s = d E .$$

Or, en pratique, le comportement des céramiques piézoélectriques diverge de ce modèle de linéarité et peut produire un effet catastrophique sur les mesures STM. Il est donc très important, dans un premier temps de les connaître et, par la suite de les corriger si cela s'avère nécessaire. On retrouve cinq types de comportement non linéaire chez les céramiques piézoélectriques: la non-linéarité intrinsèque, l'hystérèse, le "creep", le couplage entre certains axes mécaniques et le vieillissement. Nous décrivons maintenant chacun de ces comportements.

**La non-linéarité intrinsèque:** Pour expliquer ce comportement, supposons une céramique caractérisée par une extension initiale pour une tension appliquée nulle et que, graduellement, nous augmentions cette tension à une certaine valeur finie. En traçant alors la courbe de l'extension du matériau piézoélectrique en fonction de la tension appliquée, nous obtiendrons une courbe en forme de S, tel qu'illustré dans la figure 32a. Il est clair que ce déplacement diffère de l'équation du modèle idéal, représentée par une ligne pointillée dans la figure. On définit quantitativement cette non-linéarité intrinsèque du matériau piézoélectrique par le rapport entre la déviation maximale  $\Delta y$  du comportement linéaire d'une extension linéaire idéale  $y$  à ce voltage. En d'autres mots, la non-linéarité est  $\Delta y/y$ , exprimée en pourcentage. La non-linéarité intrinsèque pour les matériaux piézoélectriques utilisés dans le STM se situe typiquement entre 2% et 10%.

Prenons maintenant le cas où nous voulons déplacer par des sauts de longueur égale notre céramique le long d'une grille tel qu'illustré dans la figure 32b. Alors, dans le plan de cette grille, l'effet de la non-linéarité intrinsèque se manifestera par une distorsion des points de mesure, c'est-à-dire, ils ne seront pas espacés également. Ceci a pour résultat qu'une image STM caractérisée par une structure périodique montrera en fait des espaces non uniformes et une courbure des structures linéaires. Pour des surfaces moins régulières, il peut être difficile de reconnaître la distorsion même si celle-ci est présente. Dans le plan perpendiculaire à la surface de la grille (dans la direction  $z$ ), la non-

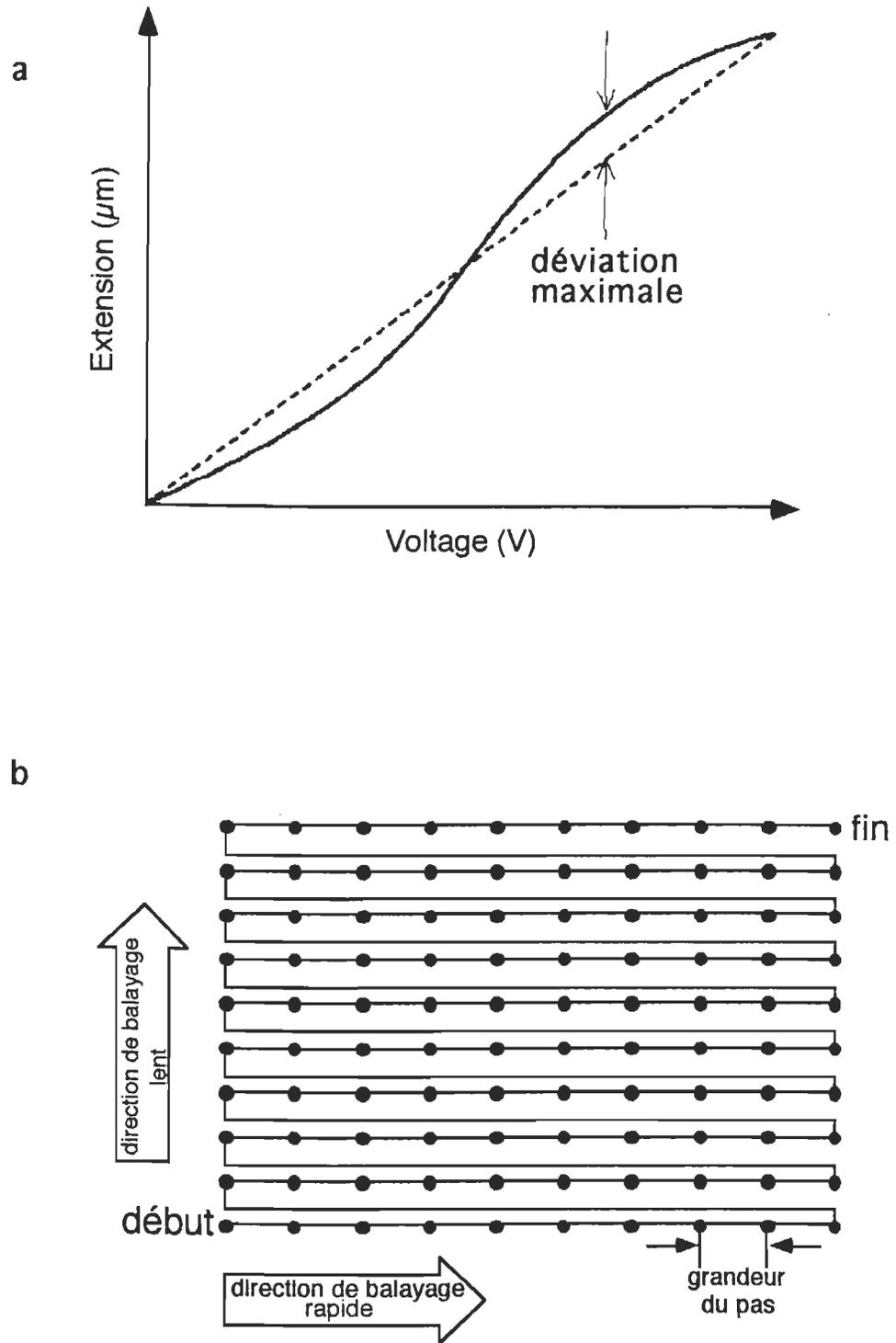


Figure 32. (a) Courbe représentant la non-linéarité intrinsèque de la céramique piézoélectrique. (b) Grille du trajet de la céramique lors du balayage d'un échantillon. [64]

linéarité intrinsèque causera des erreurs dans les mesures de la hauteur (en réponse à un stimuli quelconque). Dans le STM, la hauteur est habituellement calibrée en balayant un échantillon possédant un saut en hauteur connu. En lisant la tension appliquée sur l'électrode z après la traversée du saut, la composante z du coefficient de contrainte peut être calculée. Cependant, si ce coefficient de contrainte est directement appliqué pour mesurer une caractéristique différente en hauteur de la hauteur calibrée, la non-linéarité intrinsèque de la céramique engendrera des erreurs sur la mesure.

**L'hystérèse:** Pour compliquer un peu plus l'interprétation des résultats, les céramiques piézoélectriques démontrent aussi un comportement hystérésique. Pour visualiser ce comportement, supposons une céramique dont la valeur de la tension appliquée initiale est nulle. (Dans cette section, nous assumons que la tension varie très lentement. Les non-linéarités qui résultent d'un comportement dépendant du temps sont traitées dans la prochaine section intitulée creep). Nous lui appliquons une série de sauts de tension d'égale valeur, ayant pour effet d'expandre la céramique, jusqu'à une certaine valeur finie. Puis, nous appliquons à nouveau les mêmes sauts de tension mais avec une polarité inverse, de telle sorte que la céramique se contracte jusqu'à sa position initiale (valeur de la tension nulle). En traçant la courbe de l'extension de la céramique en fonction de la tension appliquée, la partie décroissante de la courbe ne retrace pas la partie croissante de la courbe tel qu'illustrée dans la figure 33a. De plus, la céramique ne retournera pas nécessairement à sa longueur originale selon la nature de la composition et de la structure du matériau piézoélectrique. On définit quantitativement l'hystérèse de la céramique piézoélectrique comme le rapport entre la divergence maximale entre les deux courbes et l'extension

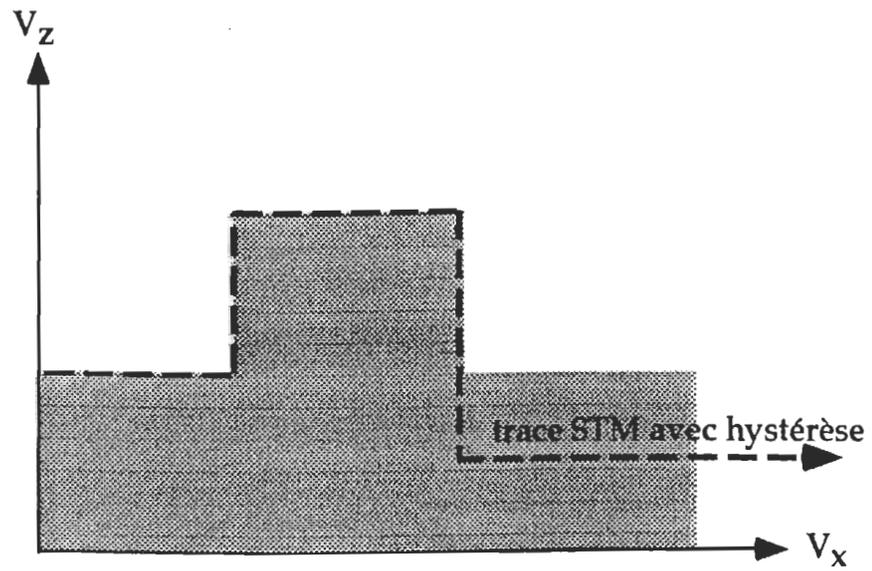
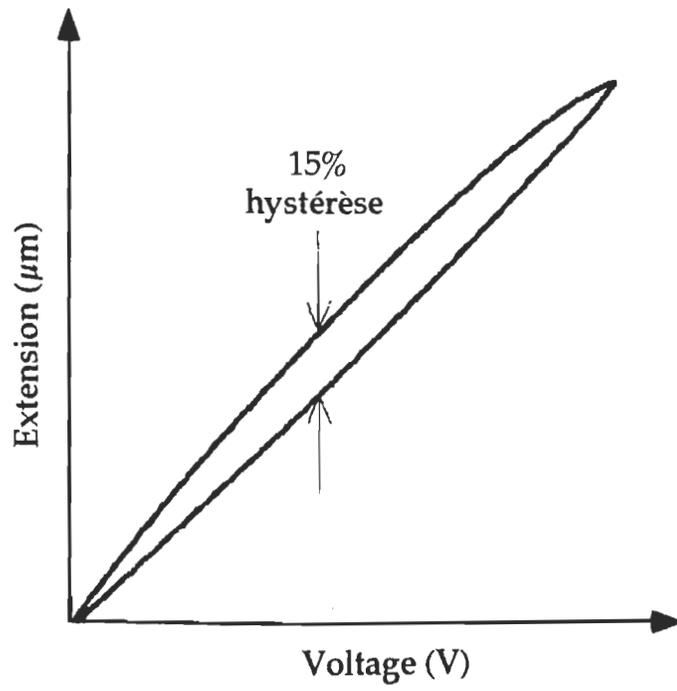


Figure 33. (a) L'hystérèse de la céramique piézoélectrique. (b) Effet de l'hystérèse sur une image STM d'un saut. [64]

maximale qu'une tension peut induire à la céramique, soit  $\Delta y/y_{\max}$ . L'hystérèse peut atteindre jusqu'à 20% dans les céramiques piézoélectriques.

Lors du balayage dans le plan de l'échantillon (grille de la figure 32b), le phénomène d'hystérèse se manifestera par un léger déplacement des données récoltées dans la direction retour par rapport à la direction aller, distordant la grille. Pour minimiser les erreurs d'enregistrement causées par l'hystérèse, la lecture des données STM se fait habituellement selon une seule direction (figure 32b). Dans la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon, l'effet de l'hystérèse est illustré dans la figure 33b où une céramique piézoélectrique suit un saut dans la direction  $z$ . Lorsque la céramique atteint le saut, une certaine tension est requise pour lui permettre de se contracter et atteindre le sommet du saut. Puis, à la descente de ce saut, la céramique doit s'expandre et cette expansion requiert, en principe, la même tension que celle décrivant la contraction. À cause du phénomène d'hystérèse, le profil de l'image, représenté par la tension appliquée à la céramique, ressemblera à la figure 33b. Nous avons arbitrairement assumé dans cette figure que le coefficient de déformation en  $z$  était calibré pour une céramique qui se contracte.

**Le creep.** Le creep décrit le comportement d'une céramique qui continue à se déformer après un changement abrupte dans la tension dû au fait que le matériau piézoélectrique ne change pas toutes ses dimensions en même temps. Ce changement dimensionnel se produit en deux étapes: la première étape prend place en moins d'une milliseconde, la deuxième sur une échelle de temps plus longue. La deuxième est connue ( $\Delta x_c$  dans la figure 34a) comme le creep. Quantitativement, le creep est le rapport entre le second changement

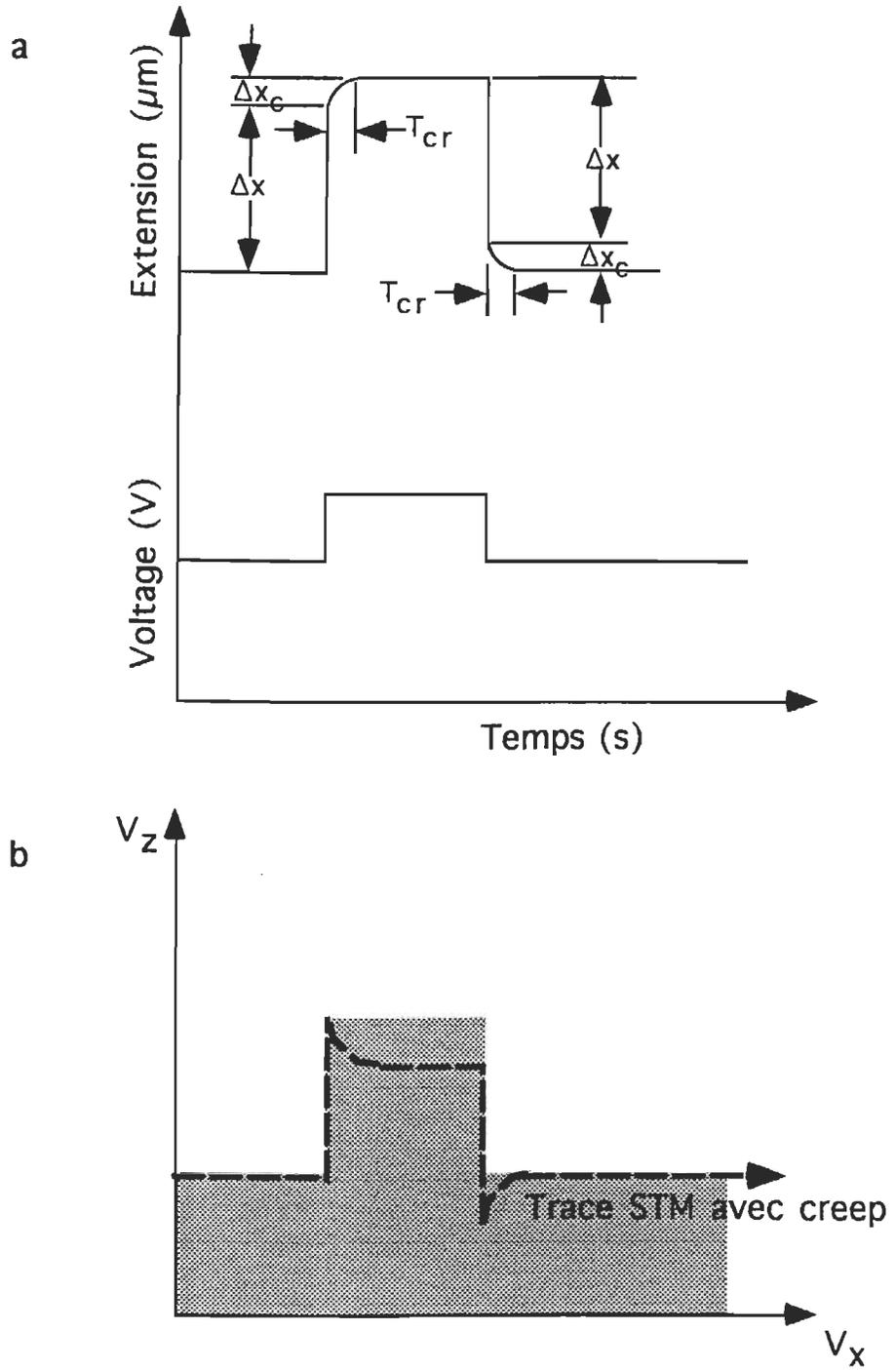


Figure 34. (a) Effet du mouvement lent sur la céramique piézoélectrique. (b) Effet du mouvement lent sur un saut dans une image STM. [64]

dimensionnel au premier  $\Delta x_c / \Delta x$ . Le creep s'exprime en pourcentage et on le cite habituellement avec l'intervalle de temps caractéristique  $T_{cr}$  sur lequel il se produit. Les valeurs typiques du creep se situe de 1% à 20%, sur un domaine de temps entre 10 et 100 secondes.

Nous examinons maintenant les effets de ce creep sur les déplacements de la céramique piézoélectrique. Lors du balayage de l'échantillon, nous déplaçons la céramique (par saut de tension) à des intervalles de longueur identique sur une période de temps donnée. Le temps pris entre deux points de mesure se retrouve habituellement dans la partie courbée de la réponse de la céramique. Donc, selon le temps qu'il y a entre ces deux points de mesure, l'extension de la céramique sera différente pour une tension donnée. Il en résulte que deux balayages pris à différentes vitesses de balayage, c'est-à-dire avec des temps différents entre deux points de mesure, montreront des échelles de longueur légèrement différentes (distance entre deux points). Nous pouvons seulement faire confiance à la mesure faite à la vitesse de balayage ayant servi à calibrer le STM lorsqu'il y a présence du creep. Un autre effet du creep dans le plan de l'échantillon est qu'il peut ralentir le travail lorsque nous essayons de nous concentrer sur une caractéristique d'intérêt. Nous balayons d'abord une large surface de l'échantillon pour trouver la caractéristique et nous l'obtenons, très mince, dans le coin de l'image. Nous voulons alors réduire l'aire de balayage et retrouver la caractéristique au centre de l'image. Il faut donc appliquer un brusque saut de tension. Parce que nous avons appliqué un saut de tension de seuil brusque, le creep nous fera manquer notre cible. En continuant à effectuer des balayages sans changer la tension de seuil, on relaxera

la céramique jusqu'à ce qu'éventuellement le défaut se déplace dans le centre de l'aire de balayage. Ce processus prendra probablement quelques minutes.

Pour examiner les effets du creep dans la direction  $z$ , considérons de nouveau une structure sous forme de saut (figure 34b). Lorsque la céramique atteint le bas du saut, elle se contracte immédiatement avec une tension correspondante à la hauteur totale du saut. Durant les quelques secondes suivantes, la céramique continuera à se contracter lentement dû au creep. Pour garder le contact de la céramique (via la pointe STM) avec l'échantillon, une tension dans l'autre direction doit être appliquée pour contrecarrer l'effet d'éloignement de la céramique par rapport à l'échantillon produit par le creep. Quand la pointe traverse le saut de haut en bas, la céramique s'expand pour accommoder le saut, et alors continue à s'allonger dû au creep. Seul, une tension dans la direction opposée maintiendra le contact entre la pointe et l'échantillon.

Il existe des effets plus compliqués induits par le creep comme pour un échantillon avec des pentes raides qui représentent des défauts ou des grains ou autres caractéristiques de la surface. L'image obtenue apparaît avec des crêtes d'un côté de la caractéristique et des ombrages de l'autre côté. Pour certifier l'effet du creep sur cette image, il faut inverser la direction de balayage

**Couplage de mouvements.** Le terme couplage de mouvements ("cross-coupling") décrit la tendance du mouvement de la céramique selon la direction  $x$  ou  $y$  à induire un mouvement selon l'axe  $z$ . Les sources de ce phénomène sont multiples et assez complexes. Le champ électrique n'est pas uniforme à travers

le scanner. Les champs de déformation s'expriment par des tenseurs complexes plutôt que par de simples constantes. Des couplages de mouvement se produisent entre les électrodes x, y et z de la céramique. Mais, l'effet le plus important est sans aucun doute géométrique. Le couplage de mouvement géométrique a son origine dans la façon dont les céramiques piézoélectriques sont construites. Toutefois, nous parlerons de cet effet géométrique dans le prochain chapitre où il est question des types de configuration utilisés pour la tête STM.

**Le vieillissement.** Nous avons discuté du phénomène de vieillissement au début de la section sur les céramiques piézoélectriques. Ce phénomène produit un changement de l'extension maximale de la céramique en fonction de la fréquence de d'utilisation. Une céramique utilisée fréquemment augmente de façon exponentielle son élancement maximale en fonction du temps tandis qu'une céramique peu utilisée diminue de façon exponentielle son expansion maximale en fonction du temps. Ceci implique que l'extension maximale de la céramique obtenue pour une tension donnée lors de la calibration n'est pas nécessairement correcte après un longue période de temps (plusieurs mois). Dans ce cas, la mesure d'une caractéristique dans une image STM peut se révéler erronée dans les dimensions verticales et latérales.

Nous avons discuté dans ce chapitre des aspects généraux à tenir compte lors de la construction du microscope à effet tunnel. Dans le chapitre suivant, nous abordons la construction du STM avec ses composantes spécifiques.

## CHAPITRE IV

### INSTRUMENTATION DU STM

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté de l'importance de la relation entre la mesure STM et l'instrument. Pour faire un bref rappel, la mesure dépendait de la stabilité de la distance pointe-échantillon avant le balayage, du contrôle des déplacements de la pointe pendant la prise d'une image et de la structure de la pointe. (Notons que certains échantillons, par exemple les molécules biologiques, peuvent avoir une influence sur le résultat de la mesure. Ce facteur sera traité dans le chapitre VI). La stabilité de la distance pointe-échantillon requérait une bonne isolation des vibrations interne et externe, un choix judicieux des matériaux composant le STM et un système de contrôle électronique non bruyant. Le contrôle des déplacements reposait sur deux éléments soient la céramique piézoélectrique et le système électronique. Et enfin, la géométrie de la pointe tunnel était un facteur important à tenir compte lors de l'analyse de la mesure.

Nous avons abordé de façon très exhaustive seulement certains facteurs ci-haut mentionnés puisqu'ils concernaient l'ensemble des microscopes à effet tunnel. Les autres facteurs, tels que le système de contrôle électronique, les configurations des céramiques et la géométrie de la pointe, ont été peu ou pas traités parce qu'ils diffèrent d'un design à l'autre et leur impact sur la mesure ne peut être généralisé. En effet, un vaste choix de configurations de la céramique piézoélectrique, servant à générer le balayage selon x et selon y et à mouvoir la

pointe selon la direction z en réponse à une variation de la structure de l'échantillon, est utilisé dans le STM et chacune de ces configurations affecte la mesure différemment. De plus, selon l'environnement dans lequel on opère le microscope et le domaine maximal de balayage requis, les caractéristiques de la céramique différeront. Le système de contrôle électronique comporte des parties différentes selon le type de design choisi. Une autre composante, omise jusqu'à maintenant, est le système d'approche de la pointe vers l'échantillon, qui varie selon le domaine d'application choisi. Ce mécanisme peut influencer grandement la mesure puisqu'une mauvaise approche endommagera la pointe et/ou l'échantillon. Finalement, selon le type d'échantillon utilisé, on fabriquera une pointe avec une géométrie spécifique à cet échantillon. Dans ce chapitre, nous discutons de ces divers éléments et de leurs impacts sur la mesure.

#### 4.1. Critères de performance de la tête du STM

La tête du STM doit remplir certaines conditions pour s'assurer d'obtenir une haute performance du microscope. Premièrement, une bonne rigidité mécanique de la tête est requise afin d'obtenir une haute fréquence de résonance permettant ainsi d'augmenter les vitesses de balayage et/ou le temps de réponse de la boucle de rétroaction. Deuxièmement, on choisit une céramique ayant un large domaine de balayage afin qu'elle couvre des aires de l'échantillon aussi grandes que possible. Troisièmement, on s'assure que la tête suit un mouvement linéaire, c'est-à-dire toute contraction ou toute expansion de la céramique varie de façon proportionnelle au changement de tension qui lui est appliquée. Quatrièmement, elle doit effectuer des déplacements selon trois axes orthogonaux

(x, y et z) et chacun de ces axes ne doit pas affecter la position des autres. Cinquièmement, la sensibilité de la tête ( $\text{\AA}/V$ ) doit être telle qu'elle permet l'obtention d'une résolution verticale de 0.1  $\text{\AA}$  et une résolution latérale de 1  $\text{\AA}$ .

Les cinq conditions ci-dessus ne sont pas faciles à satisfaire. Dans la littérature, on retrouve un grand nombre de designs de la tête STM, chacun respectant plus ou moins l'ensemble des conditions. Ceci vient, en grande partie, du fait que le respect d'une condition se fait souvent au détriment d'une autre. Dans les sous-sections suivantes, nous discutons des différents aspects mécaniques de la tête STM qui influencent sa performance.

#### 4.1.1. Configurations de la céramique piézoélectrique [21, 46]

La plupart des têtes STM utilise trois types de configuration dont l'assemblage mécanique génère les mouvements x, y et z de la tête STM, soient la poutre cantilever, le tube et le bimorphe (figure 35). La poutre cantilever (figure 35a) se compose d'une pièce de céramique de forme carrée ou rectangulaire dont deux côtés opposés ont été métallisés. Le tube (figure 35b), comme son nom l'indique, est une céramique de forme tubulaire dont les murs interne et externe ont été recouverts d'un métal. Le bimorphe s'obtient soit par l'assemblage de deux feuilles de céramique piézoélectrique séparées par une feuille métallique (figure 35c), soit par une pièce monolithique traversée par des fils minces agissant comme électrode centrale (figure 35d). On opère généralement la poutre et le tube dans le mode longitudinal. Pour sa part, le bimorphe effectue des déplacements en se courbant de côté, augmentant de beaucoup son domaine de déplacement, pour

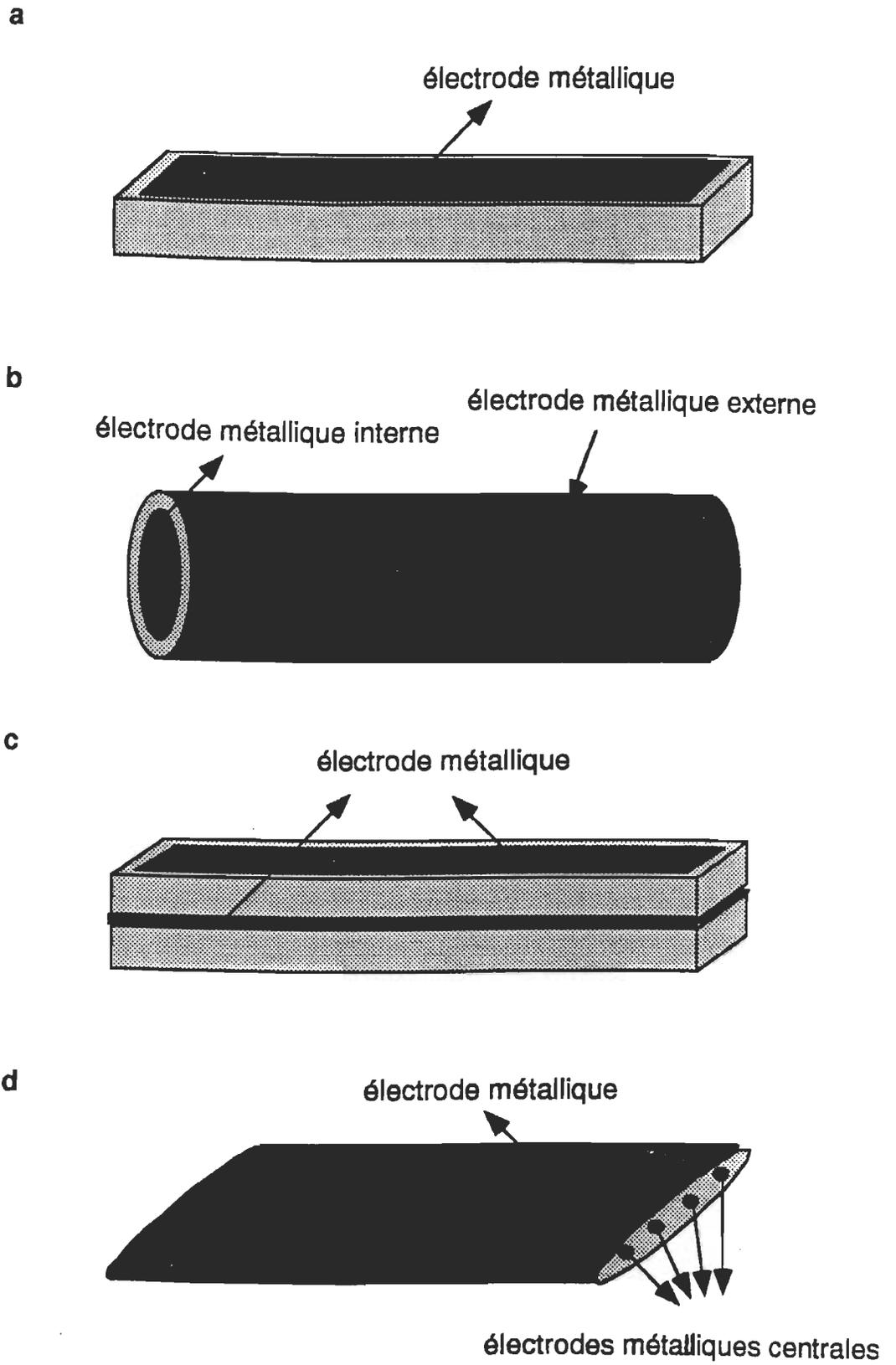


Figure 35. Différentes configurations de la céramique piézoélectrique.

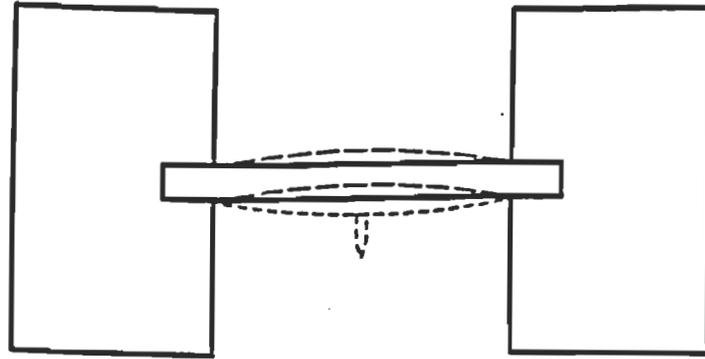
une tension donnée, par rapport aux deux autres configurations. Cependant, cet accroissement se fait aux dépens de la rigidité et de la force agissante, réduisant le poids permis pour le support de la pointe. La relation entre la tension appliquée  $V$  et le déplacement résultant  $\Delta x$  du tube et de la poutre est donnée par (dans le mode longitudinal)

$$\Delta x_{p,t} = d_{31} V \frac{L}{h} \quad (4.1a)$$

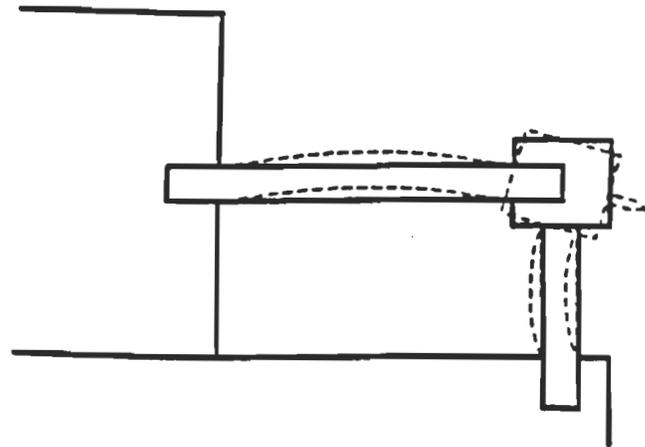
Pour le bimorphe fixé à ses deux extrémités, la relation entre la tension et le déplacement s'écrit

$$\Delta x_b = d_{31} V \frac{3}{8} \left( \frac{L}{h} \right)^2 \quad (4.1b)$$

où  $L$  et  $h$  sont respectivement la longueur et l'épaisseur de la céramique et  $d_{31}$  est le coefficient piézoélectrique. Dans la plupart des designs de tête du STM, ces céramiques piézoélectriques sont fixées rigidement aux deux extrémités tel qu'illustre les deux cas de la figure 36. Il en résulte un mode d'excitation qui courbe la céramique, induisant une variation de la distance pointe-échantillon (figure 36a), ou affectant la position de la pointe par une rotation de l'extrémité du trépied (figure 36b). On exprime la relation entre les dimensions de la poutre ou du bimorphe (fixé aux deux extrémités) et la plus basse fréquence de résonance du mode de courbure,  $\nu_1$ , par



(a)



(b)

Figure 36. Montage des céramiques piézoélectriques et leurs modes de vibration du plus petit ordre. (a) Arrangement linéaire avec les deux extrémités fixées. (b) Arrangement sous forme de trépied. [46]

$$v_{1(p,b)} = \frac{C h}{(L^2 \sqrt{3})} \quad (4.2a)$$

Pour le tube, cette relation s'écrit

$$v_{1(t)} = \frac{C a_r}{(L^2 \sqrt{2})} \quad (4.2b)$$

où C est une constante qui dépend du module d'élasticité E et de la densité de la céramique piézoélectrique,

$$C = \frac{9}{16} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (4.2c)$$

et  $a_r$  est le rayon du tube. Donc, en combinant les équations (4.1) et (4.2), nous obtenons des relations décrivant le compromis à faire entre le déplacement maximal de la céramique et sa plus basse fréquence de résonance dans le mode courbant, soient

$$\Delta z_p \cdot \sqrt{v_1} = d_{31} V \sqrt{\frac{C}{h \sqrt{3}}} \quad (4.3a)$$

$$\Delta z_t \cdot \sqrt{v_1} = \frac{d_{31} V \sqrt{\frac{C a_r}{\sqrt{2}}}}{h} \quad (4.3b)$$

$$\Delta z_b \cdot v_1 = \frac{d_{31} V \sqrt{3} C}{h} \quad (4.3c)$$

Dans la figure 37, les courbes illustrent les caractéristiques de performance de la céramique à lège et de la céramique avec un poids. Autrement dit, ces caractéristiques reflètent le compromis que nous devons faire entre la rigidité de la tête (une haute fréquence de résonance) et le déplacement maximal effectué par la céramique. Les valeurs de tension indiquées dans la figure correspondent à l'élongation maximale permise à la céramique compte tenu de son épaisseur  $h$ .

Nous commençons par les résultats obtenus pour des céramiques à lège dans le mode courbant (BU dans la figure 37). D'abord, on remarque que les tubes et les poutres des courbes ont une même pente de  $-0.5$ . Cependant, les tubes possèdent environ le double en déplacement pour une fréquence donnée et pour une tension maximale, parce qu'ils ont une plus grande rigidité face à la courbure et une épaisseur de mur plus petite. Le déplacement du bimorphe dont le mouvement suit le mode courbant, varie de façon linéaire avec la fréquence  $\nu_1$  mais ce déplacement part d'une très faible valeur de la fréquence. Donc, les bimorphes, dans le mode courbant, ont une performance supérieure aux poutres pour des fréquences en-deçà de 30 à 60 kHz. Par rapport aux tubes, ils sont plus performants pour des fréquences inférieures à 10 kHz. De plus, les bimorphes possèdent l'avantage d'atteindre leur élongation maximale avec une faible tension de 150 V, ce qui évite les complications associées à l'utilisation des très hautes tensions dans le système électronique. Donc, si on tient compte du fait que la fréquence de résonance, donc la rigidité, augmente avec la réduction des dimensions du STM et que les aires de balayage requises pour la plupart des applications se situent autour de 3000 Å, une haute performance du STM peut être atteinte en utilisant les tubes ou les bimorphes. Par contre, aux hautes fréquences

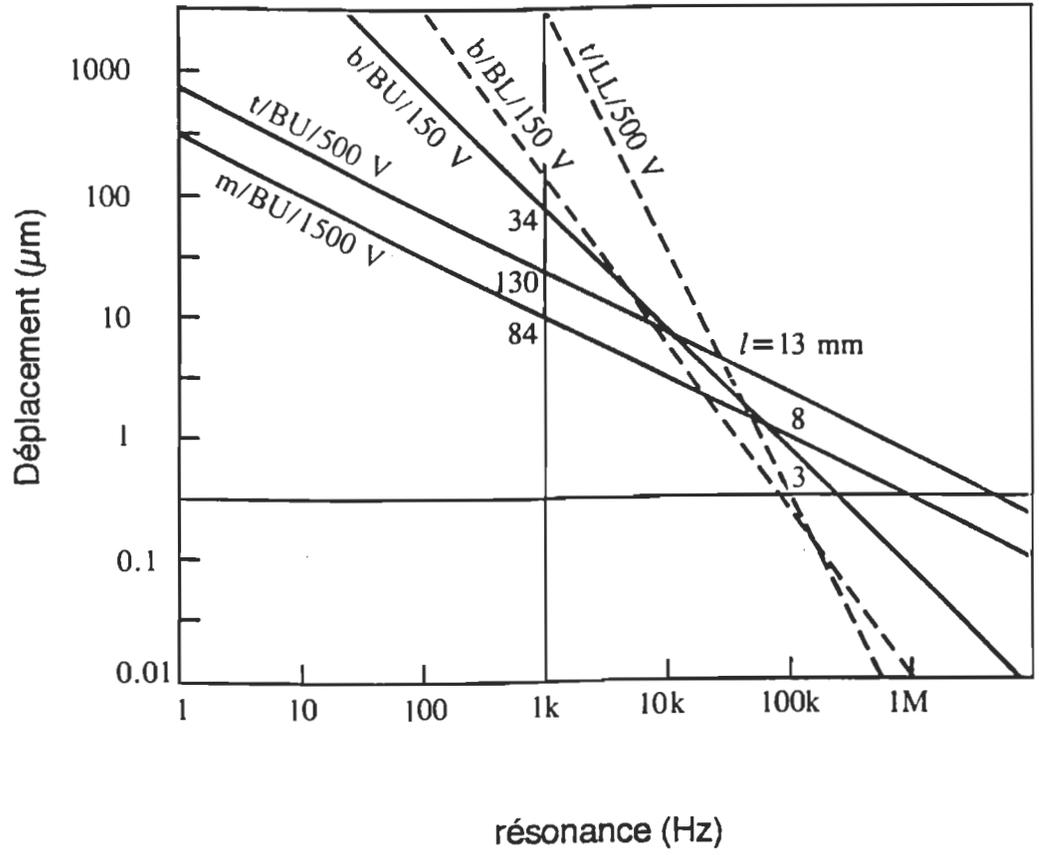


Figure 37. Courbes illustrant les caractéristiques de performance de la céramique légère et de la céramique avec un poids. [46]

de résonance dans le mode courbant, les longueurs et les poids des céramiques deviennent très petits, augmentant l'influence de la charge de la céramique soit le support de la pointe, la pointe ou toute autre partie pertinente. En effet, la courbe de la figure 37 (BL) montre très bien ce fait dans le cas d'une charge centrée ajoutée au bimorphe.

Pour compléter cette partie traitant des configurations de céramiques piézoélectriques fixées aux deux extrémités, nous devons aussi tenir compte du mode longitudinal, c'est-à-dire le mode décrivant l'élongation longitudinale de la céramique lorsqu'elle est soumise à un stimulus externe. La relation entre le déplacement et la fréquence s'écrit

$$\Delta z \cdot v_1 = \frac{4 d_{31} V}{h \sqrt{E/\rho}} \quad (4.4)$$

Lorsque nous ajoutons un poids de 1 gramme au tube, nous obtenons, dans le mode longitudinal, la courbe indiquée par LL dans la figure 36. Donc, le mode LL restreint la performance de la tête STM d'une manière similaire au mode courbant d'un tube chargé d'un poids. Le même résultat est obtenu avec la poutre. Pour le bimorphe, les valeurs de la courbe sont hors normes et deviennent donc non pertinentes.

Nous avons, jusqu'à maintenant traité des poutres, des tubes et des bimorphes fixés aux deux extrémités. Toutefois, dans certains designs, le bimorphe [65a] et le tube [65b] sont fixés à une seule extrémité générant une

flexion de la céramique piézoélectrique (figure 38). Dans le cas du bimorphe (figure 38a), deux plaques longues et minces de matériau piézoélectrique, séparées par un film de métal fin, sont collées l'une à l'autre. Deux autres films métalliques couvrent les surfaces externes des céramiques. Les tensions appliquées entre les électrodes interne et externe créent des champs opposés à l'intérieur du matériau piézoélectrique. Une des plaques s'expand alors que l'autre se contracte, générant une courbure du bimorphe (figure 38b). La déflexion  $\Delta z$  à l'extrémité du bimorphe s'écrit

$$\Delta z_b = 3 d_{31} V \frac{L^2}{h^2} \quad (4.5)$$

Dans le cas du tube fixé à une extrémité, on peut générer une flexion à l'autre extrémité libre de la façon suivante. À l'origine, le tube se caractérise par un matériau piézoélectrique de forme tubulaire, polarisé radialement, dont les surfaces interne et externe sont recouvertes d'une électrode métallique continue. On sectionne l'électrode externe en quatre quadrants identiques le long de l'axe central du tube (figure 38c). En appliquant une tension de polarité inverse aux deux électrodes opposées, l'électrode interne et les deux autres électrodes externes sont mises à la terre, un côté du tube s'expand alors que sa partie opposée se contracte, générant une courbure du tube selon la direction  $y$  par exemple (figure 38d). On produit un mouvement selon la direction  $x$  en appliquant des tensions de polarité opposée sur les deux autres électrodes et en gardant à la terre les trois autres électrodes. L'élongation du tube dans la direction  $z$  se fait en appliquant une tension de même polarité aux quatre électrodes externes, l'électrode interne étant mise à la terre. La déflexion selon  $y$  s'écrit [21]

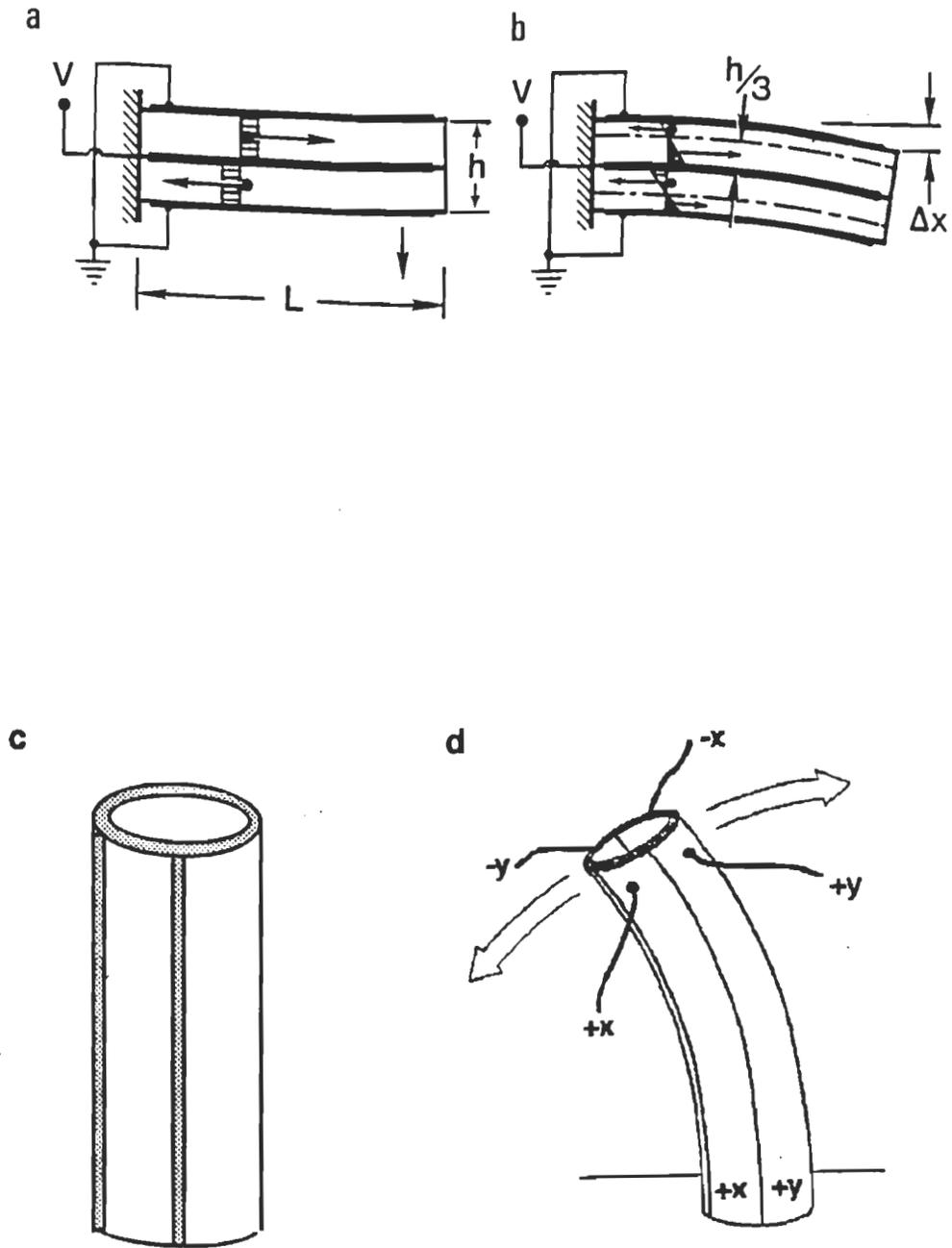


Figure 38. Vue schématique de la céramique fixée à une seule extrémité. (a) Le bimorphe. (b) Déplacement du bimorphe. (c) Tube piézoélectrique. (d) Déplacement du tube. [21]

$$\Delta y = \frac{L^2}{2R} = \frac{2\sqrt{2} d_{31} V L^2}{\pi D h} \quad (4.6)$$

La formule est identique pour la déflexion selon x. Il est possible d'obtenir une déflexion du tube (tel qu'on le retrouve dans le design original) en appliquant une tension à une seule électrode externe et en gardant toutes les autres électrodes à la terre. Alors, nous obtenons une force asymétrique par rapport au plan  $y = 0$ . Nous obtenons une déflexion selon y (et x) décrite par la relation suivante

$$\Delta y = \frac{\sqrt{2} d_{31} V L^2}{\pi D h} \quad (4.7)$$

Nous constatons que la déflexion obtenue en appliquant une tension à une seule électrode correspond exactement à la moitié de la déflexion obtenue par l'application de tensions égales et de polarité différente aux deux électrodes opposées. Ceci découle simplement d'un facteur de symétrie. Le tube décrit ci-dessus (quatre électrodes externes) permet de générer des mouvements selon trois axes "orthogonaux" en appliquant des rampes de tension identiques mais de polarité opposée sur chacune des paires d'électrodes externes tout en gardant l'électrode interne mise à la terre. Enfin, notons que les conclusions tirées de la comparaison de la poutre, du tube et du bimorphe, fixés aux deux extrémités, s'appliquent de la même façon aux cas du bimorphe et du tube fixés à une extrémité.

#### 4.1.2. Les non-linéarités du scanner et leurs corrections

Dans le chapitre III, nous avons discuté des non-linéarités de la céramique piézoélectrique, soient la non-linéarité intrinsèque, l'hystérèse, le creep, le vieillissement et le couplage des mouvements. Avant de discuter des méthodes de correction de ces effets non linéaires, nous devons inclure un autre effet non linéaire, souligné dans le chapitre précédent, la géométrie de la tête STM. En effet, on se rappelle que le couplage des mouvements dépend non seulement de la céramique elle-même mais aussi de la géométrie de la tête STM. Or, nous verrons qu'en plus d'induire un couplage des mouvements, la géométrie de la tête a aussi un impact sur la dérive thermique de la pointe par rapport à l'échantillon.

##### 4.1.2.1. L'influence de la géométrie de la tête sur la mesure

Pour générer les mouvements  $x$ ,  $y$  et  $z$  de la tête, il faut assembler mécaniquement les céramiques piézoélectriques ou encore utiliser une configuration de façon à produire les mouvements selon trois axes orthogonaux. Dans la littérature, on retrouve un grand nombre de designs de la tête STM constituée du tube, de la poutre ou du bimorphe. Parmi ceux-ci, on dénote trois géométries de tête couramment utilisées, soient le trépied, le tube scanner et le bimorphe scanner dont les caractéristiques géométriques influencent la mesure. Nous discutons maintenant de chacune de ces géométries.

**Le trépied.** Le trépied est le premier modèle de scanner utilisé dans le STM (figure 39a). Dans sa version classique, il se compose de trois poutres

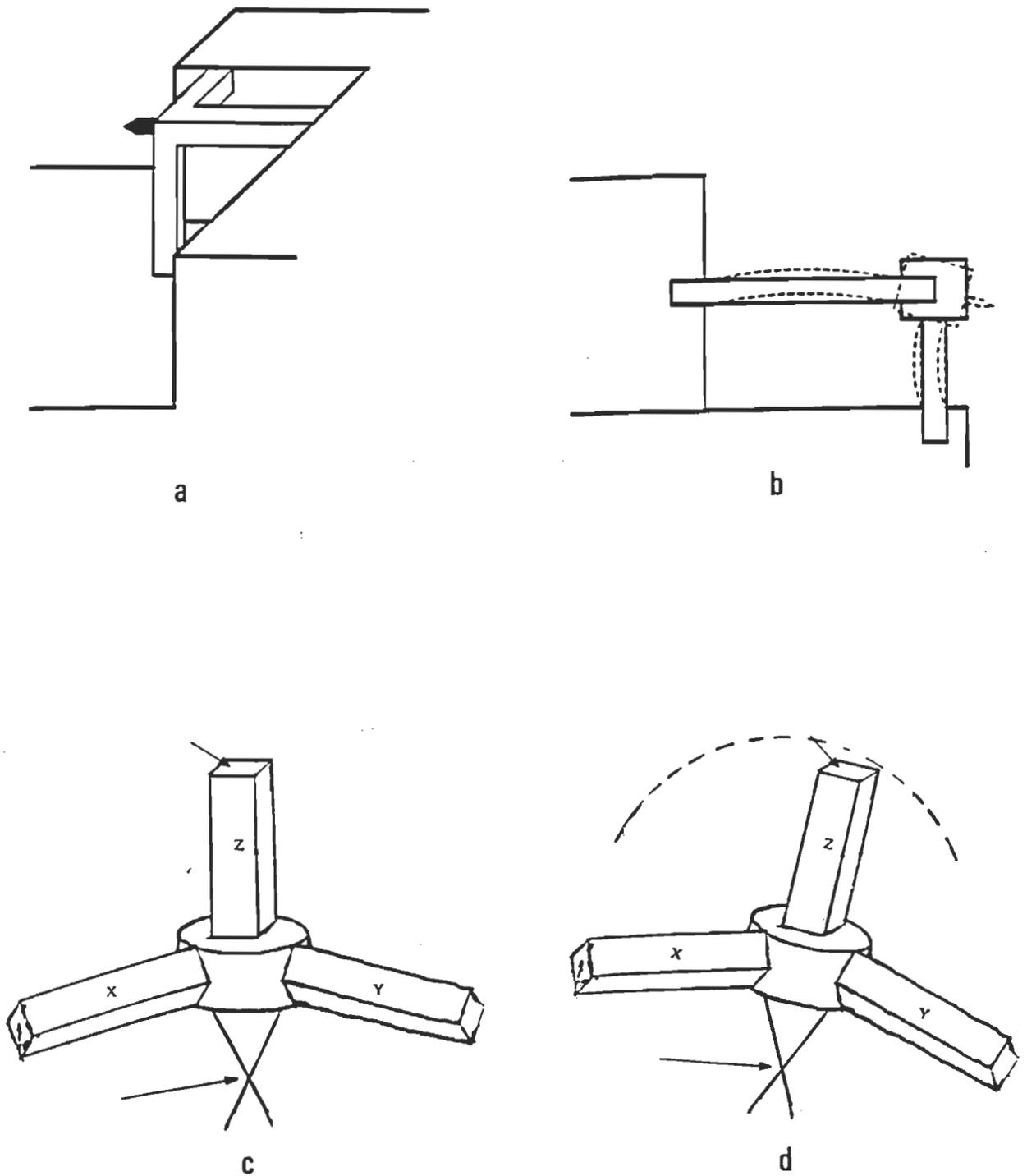


Figure 39. (a) Le trépied conventionnel. (b) Déplacement du trépied conventionnel. (c) Le nouveau design du trépied. (d) Déplacement du nouveau design de trépied. [46, 64]

rectangulaires en céramique, couplées mécaniquement et placées en un arrangement orthogonal. Une tension appliquée aux deux électrodes métalliques contracte ou expand le matériau piézoélectrique. On dénote par  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$  les céramiques effectuant respectivement les déplacements selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . La géométrie de cette tête comporte de nombreux désavantages. Premièrement, le design du trépied ne satisfait pas un des critères de base d'un STM performant, une bonne compensation de l'expansion thermique des céramiques. En effet, de par le manque de symétrie du trépied, il en résulte un problème potentiel de contrôle des déplacements de la pointe qui aurait pour effet de créer des distorsions dans les images STM. Deuxièmement, le trépied nous impose des choix contradictoires par rapport aux cinq conditions énumérées dans la section précédente. Plus précisément, nous ne pouvons pas réduire les dimensions du trépied pour en augmenter sa rigidité et, par conséquent, sa fréquence de résonance et, en même temps, vouloir un large domaine de balayage ou encore exiger d'opérer les céramiques à une faible tension. Troisièmement, on retrouve dans la version du trépied illustrée dans la figure 39a un couplage mécanique important entre les céramiques  $P_x$ ,  $P_y$  et la céramique  $P_z$  qui entraîne des mouvements compliqués et non orthogonaux de la pointe du STM (figure 39b).

Bien que la version classique du trépied comporte de nombreux désavantages, on l'utilise encore dans plusieurs versions récentes du STM. La raison principale de ce choix est la possibilité d'obtenir, suite à une correction mineure, un mouvement de la pointe selon trois axes orthogonaux. (Nous verrons dans les sections traitant du tube scanner et du bimorphe scanner que ce problème de non orthogonalité des axes se corrige difficilement). Une version

modifiée du trépied, couramment utilisée, est illustrée dans la figure 39c. Dans ce design de la tête STM, on fixe trois céramiques piézoélectriques à un disque; les céramiques  $P_x$  et  $P_y$  sont reliées à la fois à la face circulaire du disque et au point de pivot tandis que la céramique  $P_z$  repose sur une des faces planes du disque, l'autre face étant reliée au point de pivot. Lorsque la céramique  $P_x$  s'expand (ou la céramique  $P_y$ ), elle fait pivoter le reste de la tête par rapport au point de pivot (figure 39d). La pointe, maintenue sur la céramique  $P_z$ , trace un patron circulaire prévisible lors du balayage. Ce nouveau design du trépied offre de nombreux avantages. Premièrement, la distorsion du tracée de la pointe, sous forme d'arc et hors du plan de l'échantillon est relativement petite et se corrige facilement. Deuxièmement, la géométrie de cette tête, plus compacte que dans la version classique, augmente la rigidité de la tête, donc la fréquence de résonance, et permet néanmoins de grandes aires de balayage puisqu'un petit déplacement de la céramique  $x$  ou  $y$  induit un grand déplacement de la position de la pointe. Ceci est dû à l'effet de levier mécanique produit par les céramiques  $P_x$  et  $P_y$ . Troisièmement, chaque céramique ( $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$ ) du trépied se compose d'un assemblage de petites blocs en céramique collés les uns aux autres dont les caractéristiques globales minimisent les effets piézoélectriques non linéaires et donnent un temps de réponse très rapide, permettant de grandes vitesses de balayage. Et quatrièmement, en utilisant différentes céramiques pour le déplacement selon  $z$  et pour le balayage  $xy$ , les non-linéarités piézoélectriques produites par le balayage selon  $x$  n'introduisent pas de distorsion dans les mouvements  $y$  ou  $z$ . De plus, en séparant les trois céramiques  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$ , on contrôle séparément les déplacements selon  $z$  des mouvements selon  $x$  et  $y$ , ce qui permet d'avoir un domaine d'extension de  $P_z$  indépendant des domaines de balayage selon  $xy$ .

**Le tube scanner.** Le tube scanner se compose d'une seule pièce, un tube piézoélectrique dont la surface interne est recouverte d'une électrode métallique continue tandis que la surface externe se caractérise par quatre électrodes métalliques identiques (figure 40a). (Nous avons déjà parlé de cette configuration dans la section précédente.) Sous sa forme la plus utilisée, l'électrode interne est mise à la terre alors que les quatre électrodes externes (-x, +x, -y, +y) servent à produire les mouvements selon trois axes orthogonaux. En appliquant des rampes de tension identiques mais de polarité contraire sur les électrodes -x et +x, par exemple, le tube se courbe en un mouvement aller-retour dans le direction x. Des tensions identiques de même polarité appliquées sur les quatre électrodes externes produisent une expansion ou une contraction verticale selon l'axe z.

Le tube scanner est sans aucun doute le type de tête STM le plus couramment utilisé. Sa popularité vient des nombreux avantages qu'il offre. Premièrement, le tube scanner se caractérise par une forme simple, de faibles dimensions et une grande rigidité. Ces qualificatifs contribuent à obtenir un STM insensible aux vibrations externes et internes, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent. Deuxièmement, la symétrie du tube scanner élimine le problème de dérive thermique latérale lorsque la pointe est fixée sur l'axe central du tube. Troisièmement, le balayage d'un échantillon sur un domaine donné requiert une faible tension, comparativement au trépied classique. Quatrièmement, la mise à la terre de l'électrode interne crée un effet d'écran entre la pointe et l'élément piézoélectrique, réduisant ainsi le bruit et le couplage capacitif indésirables sur le courant tunnel. Et cinquièmement, sur de petites aires

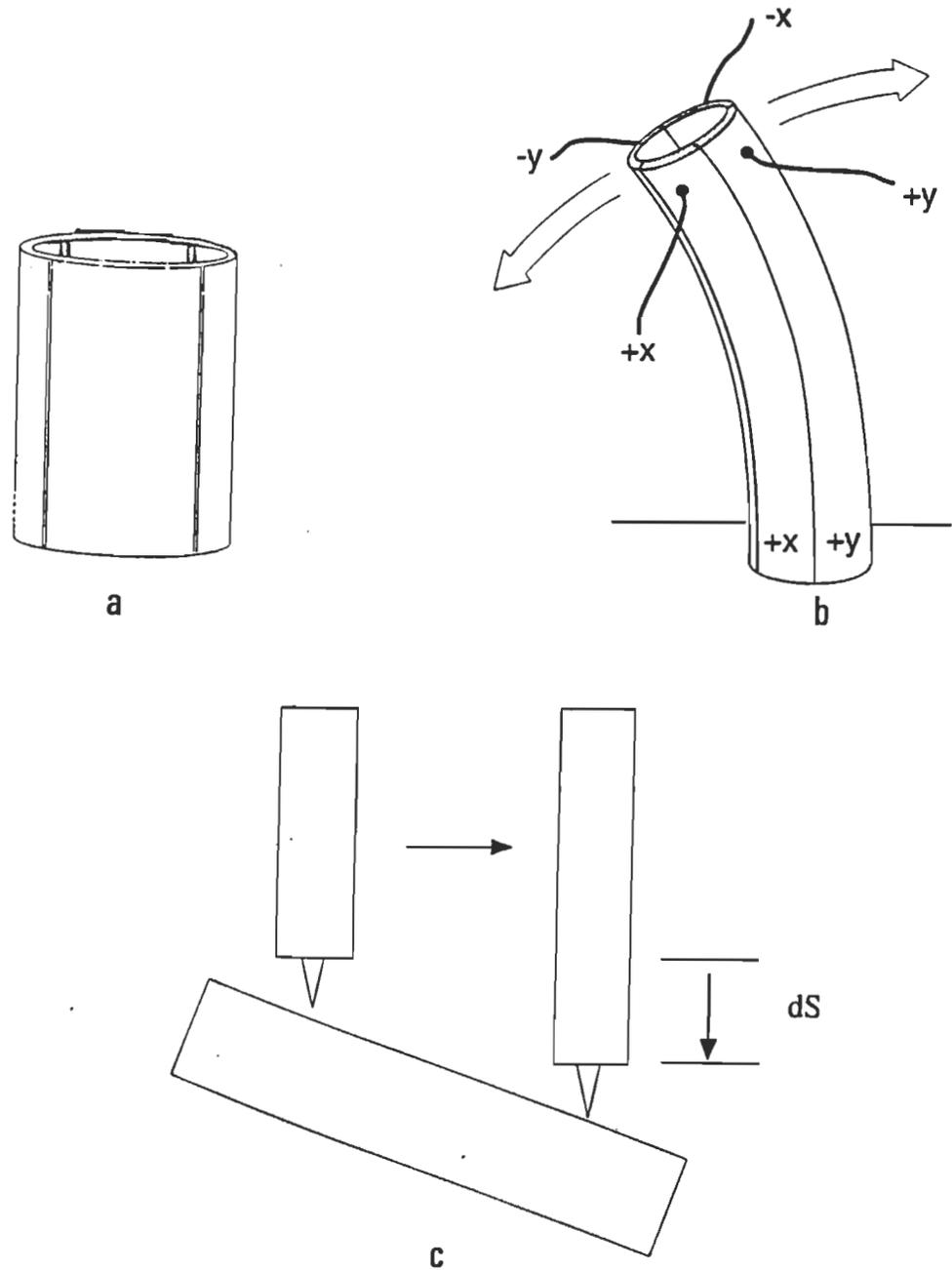


Figure 40. Tube piézoélectrique. (a) La surface interne est recouverte d'une électrode métallique continue tandis que la surface externe se caractérise par quatre électrodes métalliques identiques. (b) Représentation du mouvement non orthogonal du tube. (c) Illustration du problème causé par l'expansion limitée du tube lors du balayage d'une surface en pente. [64]

de balayage (des centaines d'Angström), le déplacement du tube scanner varie de façon linéaire avec la tension appliquée.

En dépit de ces nombreux avantages, le tube scanner comporte aussi des désavantages dont certains rendent difficiles l'interprétation de la mesure. Premièrement, pour des applications demandant de grandes aires de balayage, nous devons recourir à un long tube, ce qui diminue la fréquence de résonance du STM. Deuxièmement, lorsqu'on balaie de grandes aires, la courbure du tube scanner nécessaire pour effectuer le balayage selon l'axe x (ou y) induit un déplacement de la pointe hors du plan d'un échantillon plat (figure 40b). De plus, l'amplitude et la forme de cette distorsion dépend de la vitesse de balayage. Ainsi, ce mouvement de courbure du tube scanner est relativement complexe comparativement à l'arc simple décrite par le trépied (version non classique). Par conséquent, il devient clair que la correction de cette distorsion demeure un problème difficile à régler. Troisièmement, le domaine maximal d'expansion du tube scanner selon z est limité. Nous avons vu dans la section traitant des configurations de la céramique piézoélectrique que l'expansion maximale selon z du tube est proportionnelle à sa longueur tandis que son expansion maximale selon x et y est proportionnelle au carré de sa longueur. Ceci introduit certains problèmes. D'abord, le tube scanner peut avoir un domaine d'expansion insuffisant pour mesurer de larges caractéristiques (en hauteur) lorsqu'on balaie de grandes aires. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'un échantillon n'est pas aligné de façon perpendiculaire au tube. Dans la figure 40c, on illustre ce problème. Lorsqu'un échantillon fait un angle par rapport au scanner de telle sorte que le tube doit s'expandre de façon continue le long de la ligne de balayage, alors si on

atteint une expansion près du maximum permis avant la fin de la ligne de balayage, le tube ne pourra plus réagir aux variations en hauteur de l'échantillon. Nous voyons que le domaine de balayage dépend du domaine d'expansion selon  $z$ . Et quatrième, le tube scanner a un temps de réponse relativement lent, particulièrement lorsqu'on utilise des rampes de tension effectuant des changements brusques de tension pour pouvoir balayer de grandes aires. Ceci peut produire un balayage non linéaire. Quoique l'on puisse utiliser une rampe de tension selon  $x$  ayant des changements graduels de tension, la rotation de la direction de balayage demande des variations abruptes de tension, résultant en des balayages non linéaires.

***Le bimorphe scanner.*** Contrairement au trépied et au tube scanner, il n'existe pas de géométrie typique du bimorphe scanner. Parmi les designs publiés dans la littérature, nous utilisons, à titre d'exemple, le modèle de tête STM de Murali et al. [66], illustré dans la figure 41. Quatre bimorphes sont assemblés en un arrangement carré de telle sorte qu'ils permettent d'effectuer les déplacements ( $P_x$ ,  $P_y$ ) selon deux axes orthogonaux  $x$  et  $y$ . Chacun des bimorphes associés aux mouvements selon  $x$  est fixé à la plaque de base tandis que les bimorphes associés aux mouvements selon  $y$  sont reliés l'un à l'autre par deux petits bimorphes (figure 41a). On déplace la tête du STM selon l'axe  $z$ , c'est-à-dire perpendiculaire à la surface, à l'aide de ces deux bimorphes. La pointe et son support sont fixés sur ces bimorphes. En appliquant une tension aux électrodes des bimorphes formant le carré, on courbe les quatre éléments piézoélectriques produisant les mouvements selon les axes  $x$  et  $y$ , tel qu'illustré dans la figure 41b. De la même façon, une application de tension sur les électrodes des deux petits

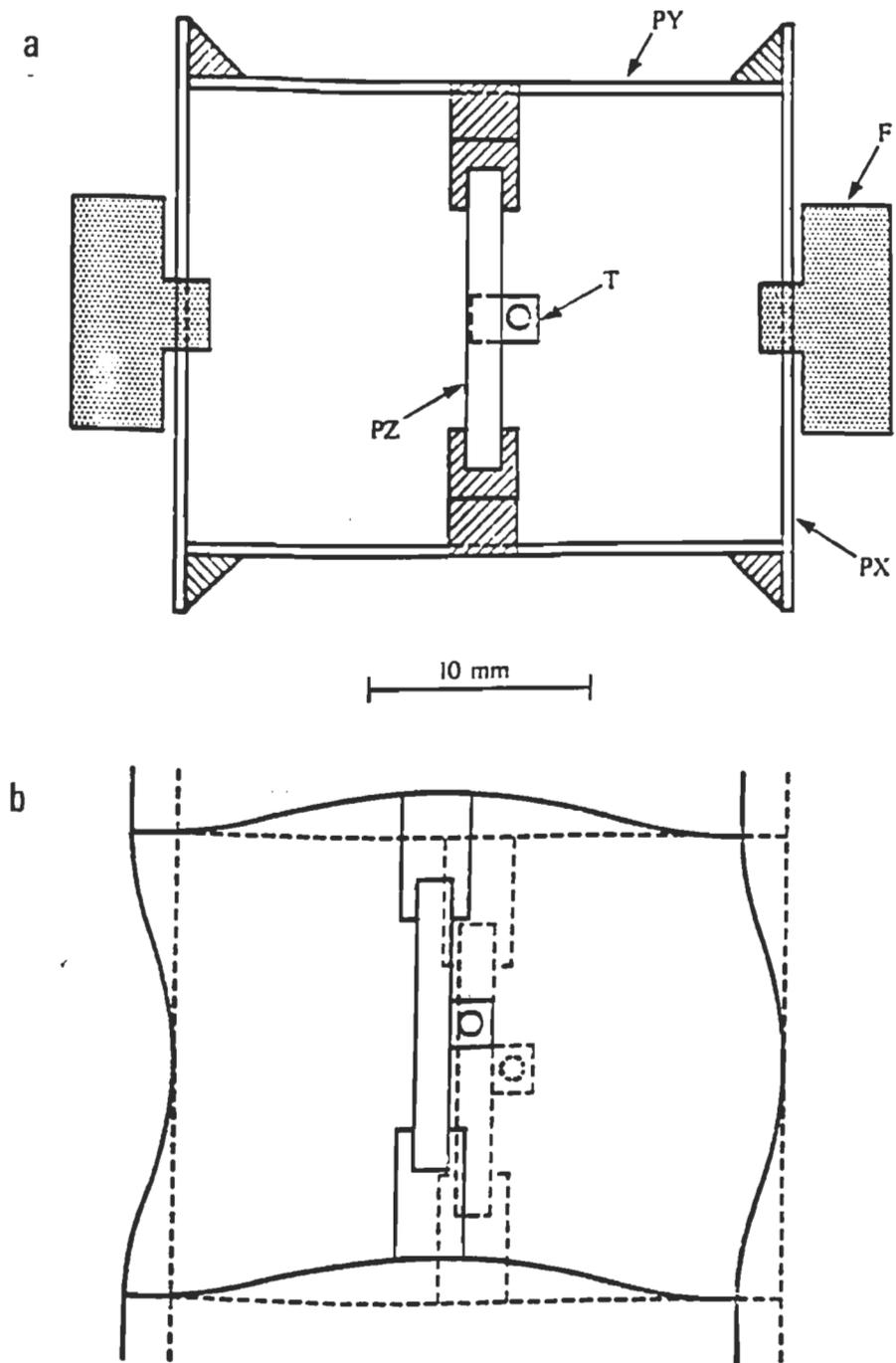


Figure 41. Modèle de design du STM utilisant le bimorphe. [66]

bimorphes produit une courbure des céramiques qui approche ou éloigne la pointe de l'échantillon.

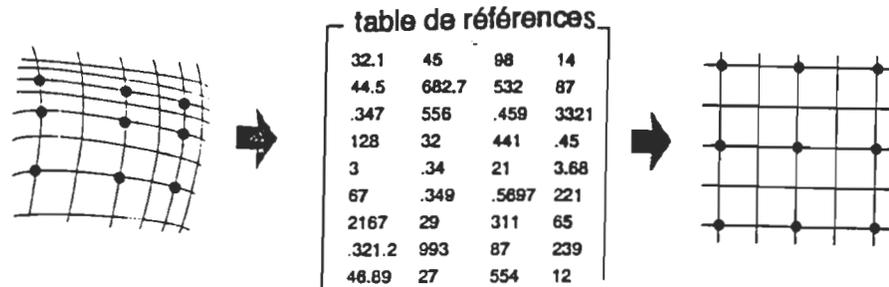
Un des premiers avantages du bimorphe est sa grande sensibilité, c'est-à-dire la tension appliquée versus son déplacement. Ceci permet de réduire les dimensions de la tête STM de façon à augmenter sa rigidité (fréquence de résonance) et, en même temps, de conserver un domaine de déplacement assez grand ou encore de réduire les tensions appliquées aux bimorphes. Comme second avantage, l'arrangement des bimorphes en une géométrie symétrique est possible, ce qui nous permet d'obtenir un design de la tête compensé thermiquement. Un troisième avantage vient du fait que la grande sensibilité du bimorphe demeure suffisamment élevée à des températures cryogéniques pour effectuer des déplacements sur un domaine excédant  $1 \mu\text{m}$ . Toutefois, le bimorphe scanner demeure peu utilisé pour plusieurs raisons. D'abord, l'assemblage des bimorphes pour obtenir des mouvements orthogonaux est très difficile. En effet, lors de la fabrication du bimorphe, on utilise de la colle pour lier les deux céramiques formant le bimorphe. Or, cette colle peut produire du creep, résultant en une dérive thermique de la tête STM. Un deuxième désavantage vient de la forte dépendance de la rigidité de la tête (fréquence de résonance) sur le poids du support de la pointe. La plupart des designs utilisant le bimorphe ont de faibles fréquences de résonance, ce qui diminue les vitesses de balayage. Rappelons que le fait de pouvoir balayer rapidement une image permet de réduire l'influence de la dérive thermique. Et enfin, un autre désavantage vient de la dépendance de l'effet hystérésique sur l'aire de balayage. En effet, plus nous

balayons de grandes aires de balayage, plus l'hystérèse se manifeste de façon importante.

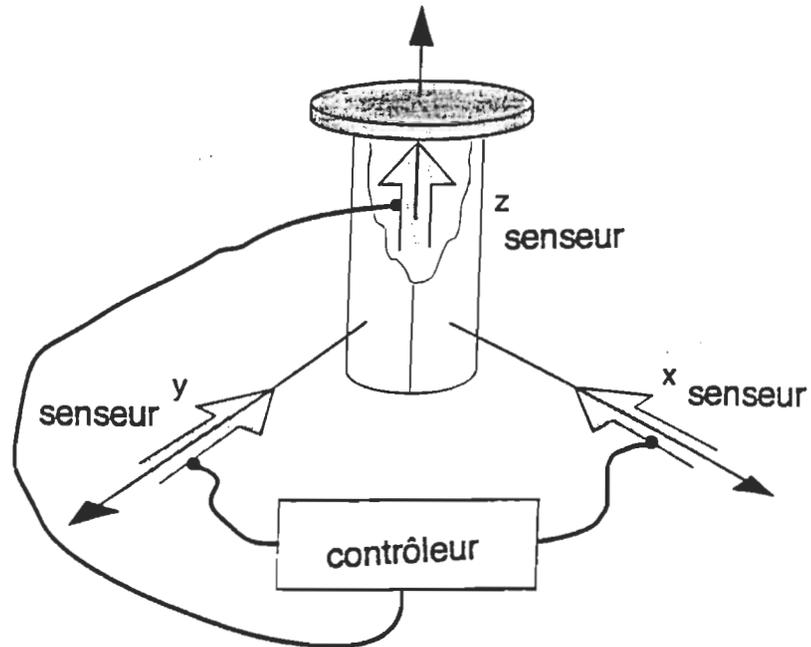
#### 4.1.2.2. Corrections des non-linéarités du scanner

Nous avons discuté dans le chapitre précédent et dans le présent chapitre des effets non linéaires associés aux céramiques piézoélectriques et à la géométrie de la tête STM. Il existe deux types de technique pour corriger les comportements non linéaires de la tête: les techniques de logiciel et les techniques hardware. Dans cette section, nous comparons ces techniques.

La correction des effets non linéaires à l'aide d'un logiciel consiste à générer une table de références qui corrige les non-linéarités de la mesure d'un échantillon connu dû à l'instrument. D'abord, on prend une image d'un échantillon ayant des caractéristiques bien connues (par exemple la distance entre les atomes, la disposition des atomes, etc). Puis, on compare les données STM obtenues et les caractéristiques de l'échantillon. On peut alors générer une table de références qui ajustent chaque donnée STM de telle sorte que l'image finale correspond à l'image vraie de l'échantillon (figure 42a). Ensuite, l'ordinateur compense les non-linéarités du STM lors de la prise de données d'un échantillon quelconque en ajustant la tension appliquée au scanner en accord avec la table de références. Cette méthode, simple et facile à implanter, comporte cependant un désavantage majeur. Les valeurs enregistrées dans la table de références dépendent fortement de la vitesse de balayage, de la direction de balayage et de la position du scanner par rapport au domaine de balayage lors de la prise de



a



b

Figure 42. Correction des effets non linéaires du scanner sur une image STM. (a) Correction de l'image à l'aide d'une table de références. (b) Correction du mouvement du scanner à l'aide d'un senseur. [64]

l'image de l'échantillon connu. Par conséquent, la correction des non-linéarités du STM par cette technique, pour un échantillon quelconque, est valide uniquement pour des balayages reproduisant les mêmes conditions que celles utilisées lors de la création de la table de références.

Dans les techniques hardware, les non-linéarités du scanner se corrigent en intervenant directement sur le scanner lui-même au lieu de les corriger en se fiant à un échantillon connu (figure 42b). À cet effet, la position réelle du scanner à chaque point de mesure est lue par les senseurs externes, puis un signal correctif sous forme de tension est acheminé à la boucle de rétroaction qui modifie la position du scanner de telle sorte qu'il adopte un comportement linéaire. On dénombre trois sortes de technique hardware qui diffèrent les uns des autres par le type de senseurs externes, soient les techniques optiques, les techniques capacitives et les techniques de jauge de déformation. Dans les techniques optiques [67], on envoie une lumière sur un réflecteur fixé sur le scanner. Un détecteur lit la phase ou encore la position de la lumière qui change en fonction de la position du scanner permettant d'en connaître la position réelle en tout point de mesure. La boucle de rétroaction corrige alors la position du scanner. Dans les techniques capacitives [68], on fixe une électrode métallique au scanner tandis qu'une autre se situe tout près de l'électrode du scanner. En mesurant la capacitance entre les deux électrodes qui varie en fonction de la position du scanner, on détermine la position réelle du scanner. Encore une fois, un signal correctif sous forme de tension corrige la position du scanner. Et enfin, les techniques de jauge de déformation utilisent, comme leur nom l'indique, une jauge de déformation montée sur le scanner. À l'intérieur de la jauge se trouve une

pièce de matériau piézoélectrique dont la résistance varie lorsqu'elle est soumise à un stress de compression ou à un stress d'extension. Ainsi, lorsque le scanner se distorsionne pour effectuer un balayage, l'amplitude de la résistance de la jauge varie et cette variation est proportionnelle au déplacement du scanner. On obtient la position réelle en chaque point de mesure du scanner. La lecture de ce signal est utilisé pour linéariser le comportement de la tête STM. Ces techniques hardware peuvent réduire l'ensemble des non-linéarités de la tête à moins de un pourcent comparativement aux techniques de logiciel qui peuvent, dans certains cas, s'écarter du comportement linéaire d'au moins dix pourcents.

#### 4.1.2.3. Tests de la non-linéarité du scanner

Il existe plusieurs tests faciles à exécuter qui permettent de vérifier le comportement non-linéaire (non-linéarité intrinsèque, hystérèse, creep, vieillissement, couplage de mouvement) de la tête du STM. Cette vérification est particulièrement importante lorsqu'on utilise un nouvel instrument afin de s'assurer de la validité de la mesure. Nous allons décrire chaque test à effectuer pour détecter les différents comportements non linéaires décrits jusqu'à maintenant.

**Test de la non-linéarité intrinsèque.** Nous prenons une image d'un échantillon dont les caractéristiques structurales dans le plan x-y sont organisées de façon régulière et linéaire comme une grille (par exemple, un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté, HOPG). Si l'image ne correspond pas à cette description alors il y a un problème de non-linéarité intrinsèque. De même, la mesure des hauteurs sur un large domaine d'un échantillon connu (l'or

monoatomique, par exemple) doit être consistante avec les spécifications de l'objet sous investigation.

**Test de l'hystérèse.** On reconnaît ce comportement en comparant deux images de la même surface prises respectivement en balayant de gauche à droite (ou de bas en haut) chaque ligne et en balayant de droite à gauche (ou de haut en bas) chaque ligne. Si les images diffèrent dans le plan x-y, alors il y a un problème d'hystérèse. Ce comportement non linéaire selon l'axe z se manifeste par une différence de pentes lors de la mesure d'un saut.

**Test du creep.** Pour détecter un problème de creep dans le plan x-y, on balaie une large surface d'un échantillon de telle sorte qu'on obtienne une image avec une structure située dans un coin. Puis, on balaie une aire dix fois plus petite telle que la structure de l'image précédente soit positionnée au centre de la nouvelle image. En présence de creep, le STM ne place pas correctement la structure au centre de l'image lors du premier balayage. Mais, en continuant à balayer cette petite aire pendant un certain temps, le scanner relaxe à sa position d'équilibre et la structure se retrouve au centre de l'image. Pour évaluer le creep selon l'axe z, on compare les données d'une image STM et les caractéristiques connues d'un saut. Il doit y avoir une correspondance.

**Test de vieillissement.** L'effet du vieillissement sur les céramiques change la calibration du STM dans le temps. Il faut donc régulièrement prendre une image d'un échantillon dont les distances inter-atomiques dans le plan x-y sont connues et les comparées avec les données STM. De la même façon, la mesure de la

hauteur d'un saut connue préalablement nous permet de vérifier la justesse de la calibration selon l'axe z.

**Test du couplage des mouvements.** Une façon simple de s'assurer de l'absence d'un couplage de mouvements entre les trois axes orthogonaux (x, y, z) consiste à prendre une image d'une surface d'un échantillon très plat ou encore d'une surface ayant une courbure bien définie. Si l'image montre une surface avec une variation en hauteur (une courbure) dans le cas de l'échantillon plat ou si l'image présente une surface courbée non consistante avec l'échantillon de courbure définie, alors il existe un couplage des mouvements dans le scanner.

#### 4.1.2.4. Le type de céramique en fonction de l'environnement

Nous avons vu jusqu'à maintenant les différents facteurs qui influencent la performance de la tête STM. Toutefois, il nous reste à aborder l'influence de l'environnement sur les propriétés des céramiques. En effet, selon le milieu dans lequel opère le STM, les propriétés de la céramique requises différeront. De plus, dans certains cas, le choix du type de scanner (bimorphe scanner, trépied, tube scanner) peut dépendre de l'environnement. Rappelons que la grande sensibilité du bimorphe permet de balayer de grandes aires à des températures cryogéniques. Dans cette sous-section, nous examinons cet aspect de la performance de la tête STM en nous servant des propriétés de différentes céramiques décrites dans le tableau 5.

Item	Unité	PZT-4D	PZT-5H	PZT-7D	PZT-8
$d_{31}$	Å/V	-1.35	-2.74	-1.00	-0.97
$d_{33}$	Å/V	3.15	5.93	2.25	2.25
$Y$	$10^{10}$ N/m <sup>2</sup>	7.5	6.1	9.2	8.7
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	7.6	7.5	7.6	7.6
$c$	km/sec	3.3	2.8	2.9	3.4
$T_c$	°C	320	195	325	300
$E_d$	kV/cm (rms)	>10	4	>10	>15
$Q_M$	-	600	65	500	1000
$k_p$	-	-.60	-.65	-.48	-.51
vieillessement	$k_p$ /décade de temps	-1.7%	-0.2%	-0.006%	-2.3%

Tableau 5. Propriétés importantes des céramiques piézoélectriques utilisées dans le STM. [21]

Le premier facteur à considérer lors du choix du type de céramique à utiliser est l'impact de l'environnement sur le processus de vieillissement du matériau. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, certains stress (champ électrique puissant, haute température, etc) appliqués sur la céramique diminuent ou causent la perte des effets piézoélectriques. Un deuxième facteur important est l'effet de l'environnement sur la sensibilité de la céramique. La figure 43 montre la variation du coefficient  $d_{31}$  en fonction de la température pour les céramiques décrites dans le tableau 5. Regardons d'abord l'effet des basses températures sur ce coefficient. On constate qu'à ces températures, la sensibilité de la céramique est grandement réduite. Des études corroborent cet effet pour d'autres types de céramique [69, 70, 71]. Alors, pour des applications à très basses températures (cryogéniques) requérant de grandes aires de balayage ou encore de très faibles tensions, la céramique doit, en principe, être très sensible. Toutefois, cette sensibilité est souvent accompagnée par de sérieux désavantages. Par exemple, la céramique PZT-5H possède une très grande sensibilité mais elle se caractérise aussi par un effet d'hystérèse très important. Pour éviter ce problème, Muralt et al. [66] ont opté pour un scanner sensible, le bimorphe scanner, au lieu d'une céramique sensible. Pour des applications aux températures cryogéniques demandant de petites aires ( inférieure à  $1 \mu\text{m}$ ), on choisit des céramiques moins sensibles tel que le PZT-5A. Maintenant, examinons le comportement du coefficient  $d_{31}$  à températures ambiantes. On voit qu'il y a encore plusieurs facteurs à tenir compte. Pour le balayage de grandes aires ou pour l'opération du STM à de faibles tensions, on peut avoir recours à des céramiques très sensibles en autant que cette sensibilité varie très peu avec la température. On constate que la céramique PZT-5H ne constitue pas un bon choix (figure 43). De plus, si on choisit une céramique très sensible, il faut se rappeler que tout bruit provenant de

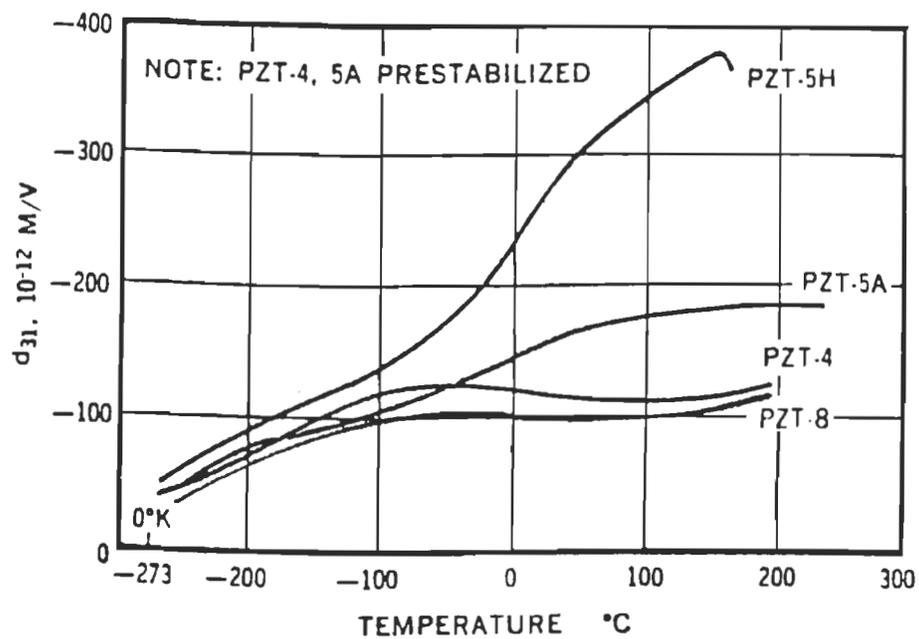


Figure 43. Variation du coefficient  $d_{31}$  en fonction de la température.[21]

la tension appliquée induit une instabilité dans la position du scanner et, par conséquent, la distance pointe-échantillon est moins stable. À cause de ce dernier désavantage, plusieurs designs utilisent le bimorphe scanner avec des céramiques moins sensibles pour le balayage de grandes aires. Pour balayer des aires moyennes ou petites ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), on prend le tube scanner ou le trépied fait d'une céramique ayant une sensibilité peu élevée avec un coefficient  $d_{31}$  stable en fonction de la température, par exemple le PZT-5A. Et enfin, pour des applications à hautes températures, nous voyons que le coefficient  $d_{31}$  varie différemment d'une céramique à l'autre. Encore une fois, pour le balayage de grandes aires, nous pouvons avoir recours à une céramique très sensible en nous assurant d'une bonne stabilité sur un large domaine de température ou au bimorphe scanner. Pour des aires inférieures ou égales à  $1 \mu\text{m}$ , on choisit une céramique moins sensible. Mais le point le plus important à tenir compte est d'utiliser une céramique se caractérisant par une haute température de Curie et par un champ électrique de dépolarisation élevé pour éviter la perte des propriétés piézoélectriques du matériau. À cet effet, le PZT-8 constitue un bon choix de céramique.

#### 4.2. Le circuit électronique [72, 73, 74, 75, 76]

Le circuit électronique sert à contrôler le mouvement de la céramique piézoélectrique. Plus précisément, dans le cas du mode courant constant, il maintient la valeur du courant tunnel constante en déplaçant la position verticale ( $z$ ) de la pointe par rapport à l'échantillon lors du balayage dans le plan ( $x, y$ ). La variation de la valeur  $z$ ,  $\Delta z$ , à chaque point ( $x, y$ ), par rapport à une valeur initiale

$z_0$ , nous donne la topographie de l'image. Par conséquent, le circuit électronique a un rôle essentiel puisque l'image STM dépend entièrement des mouvements de la céramique piézoélectrique qui, elle-même, est contrôlée par ce système électronique.

Le design du circuit électronique analogique du STM varie peu d'un microscope à l'autre. Dans la figure 44, on en montre une vue schématique typique. Expliquons d'abord le principe de fonctionnement de ce circuit. Globalement, le courant tunnel, converti en tension, passe à travers une série d'amplificateurs avant d'être appliquée au tube piézoélectrique. Pour effectuer correctement son travail, le circuit électronique ne doit pas produire d'élongation ou de contraction du tube lorsqu'il n'y a pas de variation du courant tunnel. Mais il doit expandre ou contracter le tube lorsqu'il y a une variation du courant tunnel. Pour obtenir ce comportement, on incorpore dans le circuit un amplificateur de sommation. À une de ses entrées (l'autre est mise à la terre), on applique deux signaux, une tension de référence  $V_0$  et une tension provenant du courant tunnel. A la sortie de l'amplificateur, on a comme signal la sommation de ces deux tensions. Puisque cette tension est appliquée sur le tube piézoélectrique, alors il se produit une élongation ou une contraction qui a pour effet de rendre le signal à la sortie de l'amplificateur nul. On a atteint la stabilité du courant tunnel et le tube a une longueur  $L_0$ . Lorsqu'on débute le balayage, le courant tunnel change et, par conséquent, la tension due au courant tunnel change aussi. Alors, la sortie de l'amplificateur de sommation redevient non nulle et provoque à nouveau une élongation ou une contraction du tube par rapport à la longueur  $L_0$ . Le tube

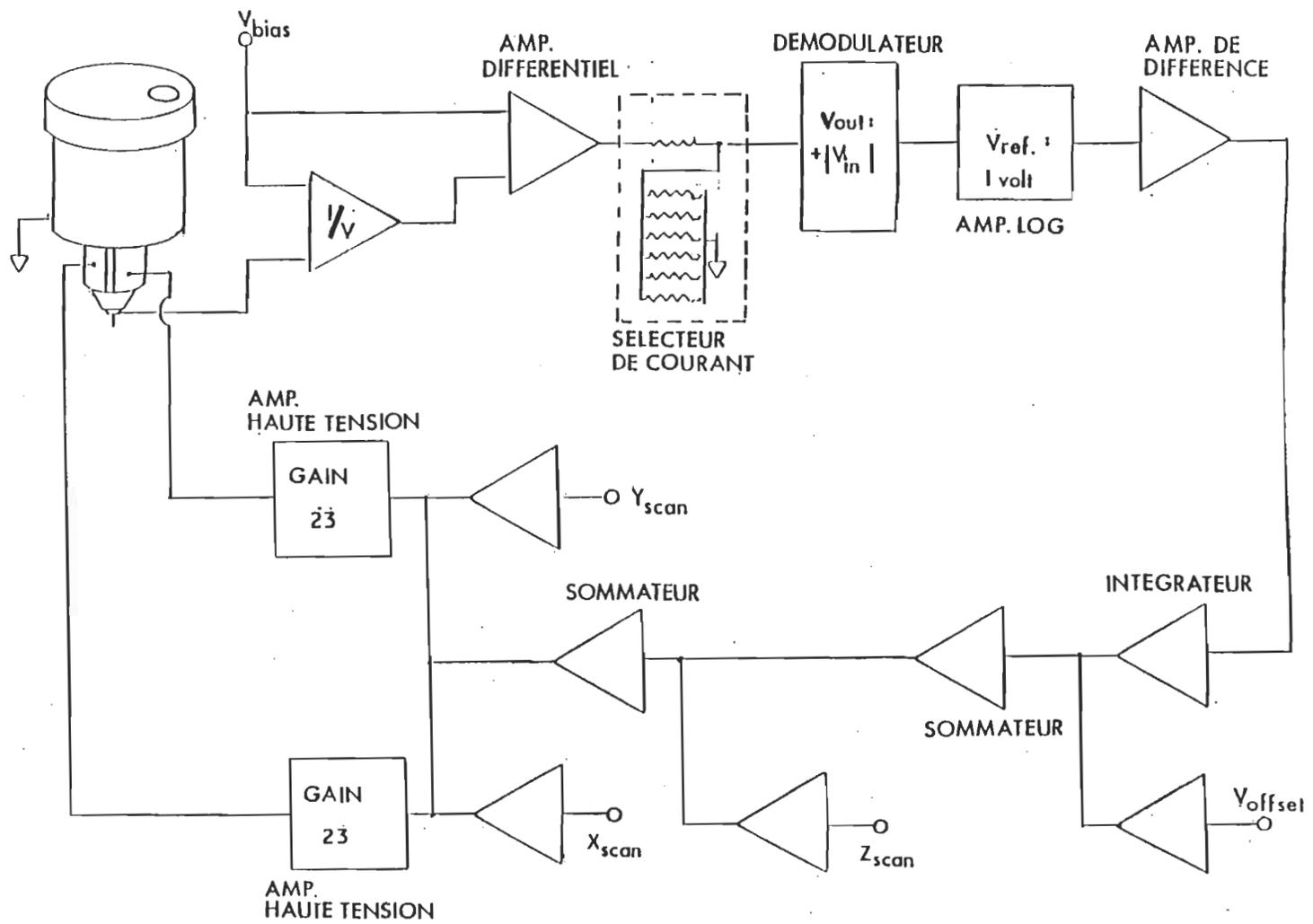


Figure 44. Diagramme du circuit électronique du STM.

réajuste sa longueur tout au long du balayage de sorte que le signal de sortie de l'amplificateur soit toujours nul pour ainsi maintenir le courant tunnel stable.

Regardons plus en détail le circuit. Pour obtenir un courant tunnel, nous appliquons une tension à la pointe via une des entrées d'un amplificateur courant/tension. L'échantillon est mis à la terre. Sur l'autre entrée de cet amplificateur, branchée directement sur la pointe, on a la même tension appliquée. L'amplificateur courant/tension a pour rôle de convertir le courant provenant de la pointe en une tension électrique. Donc, à la sortie de l'amplificateur, nous aurons la tension appliquée plus la tension due au courant tunnel, appelée tension tunnel. Comme nous nous intéressons seulement au courant tunnel, nous utilisons un amplificateur de différence. À une des entrées de l'amplificateur, on a la tension appliquée et à l'autre entrée, on a la tension appliquée plus la tension tunnel. Puisque l'amplificateur fait la différence entre les deux signaux des entrées, alors le signal de sortie est la tension tunnel. Ce signal passe à travers un diviseur de tension (sélecteur de courant) qui nous permet d'ajuster la valeur du courant tunnel. Maintenant, nous savons que le courant tunnel est proportionnel à l'exponentiel de la distance ( $z$ ) pointe-échantillon. Comme nous sommes concernés par la variation de  $z$ , et non par la variation de l'exponentiel de  $z$ , nous devons convertir notre tension tunnel pour qu'elle soit directement proportionnelle à la variation de  $z$ . À cet effet, nous utilisons un amplificateur logarithmique ( $\log$ ). Cet amplificateur  $\log$  accepte seulement des valeurs négatives à l'entrée. Donc, la tension tunnel à la sortie du sélecteur de courant passe par un amplificateur démodulateur qui rend sa valeur négative puis, entre dans l'amplificateur  $\log$ . Ainsi, le signal de sortie est directement proportionnel à la variation  $z$  du tube

piézoélectrique. Puis, le signal passe par l'amplificateur de différence pour contrôler les déplacements du tube. Avant que ce signal arrive au tube, nous le faisons passer par un intégrateur. Cet amplificateur a pour but de contrôler la vitesse de réponse du circuit électronique. Et enfin, l'amplitude du signal est augmentée via un amplificateur de haute tension et il est envoyé sur le tube piézoélectrique. On peut ajouter manuellement une tension supplémentaire,  $V_{\text{offset}}$  pour ajuster la longueur du tube. Une rampe de tension ( $z_{\text{scan}}$ ) sert à expandre et contracter le tube lors de l'approche. Deux autres rampes de tension ( $x_{\text{scan}}$ ,  $y_{\text{scan}}$ ) permettent le balayage dans le plan ( $x$ ,  $y$ ).

Il y a deux points importants à considérer lors de l'utilisation de ce circuit électronique. Premièrement, pour éviter des problèmes d'oscillation du convertisseur courant/tension, nous devons limiter la vitesse de réponse de cet amplificateur. Ceci implique que la vitesse de balayage d'une image doit toujours être inférieure à la vitesse de réponse limite de l'amplificateur courant/tension. Deuxièmement, la vitesse de réponse de l'intégrateur ne doit pas être trop rapide. Dans le cas contraire, le circuit électronique devient instable et il se produit alors fréquemment des oscillations. On obtient une image STM avec une structure régulière qui provient en fait d'une instabilité du circuit et non de l'échantillon. Il faut aussi tenir compte de la relation entre la vitesse de réponse de l'intégrateur et la vitesse de balayage. Si nous balayons à une vitesse plus rapide que la vitesse à laquelle répond l'intégrateur, alors le déplacement du tube piézoélectrique ne suit plus les variations du courant tunnel. Dans le mode courant constant, on obtient une image STM erronée. Dans le mode hauteur constante, nous obtenons une

image STM correcte si on utilise les variations du courant tunnel pour former cette image.

### 4.3. Les pointes

La relation entre la pointe et la mesure dans le STM est un élément clé dans l'interprétation des résultats. Dans le chapitre II, nous avons démontré l'existence d'une dépendance entre la structure électronique de la pointe et l'obtention d'une haute résolution. Mais, l'influence de la pointe sur la mesure ne se limite pas seulement à ce facteur. Par exemple, des artefacts dans les images STM peuvent résulter de l'utilisation d'une pointe dont la géométrie n'est pas souhaitable pour l'échantillon sous observation. La mesure devient alors une combinaison de la surface de l'échantillon et de la forme de la pointe. La contamination de la pointe peut aussi induire des erreurs sur la mesure. Bref, il existe un ensemble de facteurs (autres que la structure électronique), liés à l'état de la pointe, qui déterminent la validité de la mesure. Dans cette section, nous parlons de ces facteurs et de leurs effets sur les images STM. Nous parlerons de la méthode de fabrication des pointes dans le chapitre suivant.

#### 4.3.1. Les artefacts dus à la géométrie de la pointe

L'objectif central pour obtenir une résolution latérale atomique est de faire passer un courant tunnel net d'un échantillon à un seul atome situé au bout d'une pointe métallique ou vice versa. Or, il existe plusieurs situations où le courant tunnel passera par un atome autre que celui situé à l'extrémité de la pointe ou

encore passera par différents sites à la fois. Ce phénomène fausse l'image de la surface sous investigation. Nous allons maintenant décrire ces situations.

Le premier artefact de convolution pointe-échantillon sur une image STM reporté dans la littérature est l'effet de la double pointe [77]. Dans la figure 45a, on illustre la géométrie de la pointe se composant de deux aspérités. Supposons que nous voulions balayer un échantillon plat avec une pointe ayant deux aspérités de même longueur (figure 45b). Alors, le courant tunnel passera à la fois par les extrémités A et B. On obtiendra une image dont chaque point de mesure reflète une combinaison des caractéristiques sous les pointes A et B. Par contre, si les deux aspérités sont de longueur différente, alors le courant passera par l'aspérité située la plus près de la surface. Dans le cas où l'échantillon est rugueux, le balayage avec une pointe ayant deux aspérités (figure 45c) donne une image dont chaque caractéristique de la surface est répétée deux fois, si la distance entre les aspérités est plus grande que la caractéristique à imager. Dans le cas contraire, on obtient une image déformant la caractéristique de la surface. Notons que nous pouvons aussi obtenir ce type d'artefact avec une pointe ayant une aspérité suivie d'un plateau (figure 45d).

Un deuxième facteur induisant des artefacts dans les images STM est la contamination de la pointe et/ou de l'échantillon. Ce facteur induit différents effets sur les images. On peut obtenir des images ayant des rayures dans la direction de balayage. La contamination peut produire un courant tunnel bruyant résultant en une perte de résolution. Et enfin, le résidu contaminant la surface et/ou la pointe peut empêcher la pointe de suivre correctement les caractéristiques de la surface

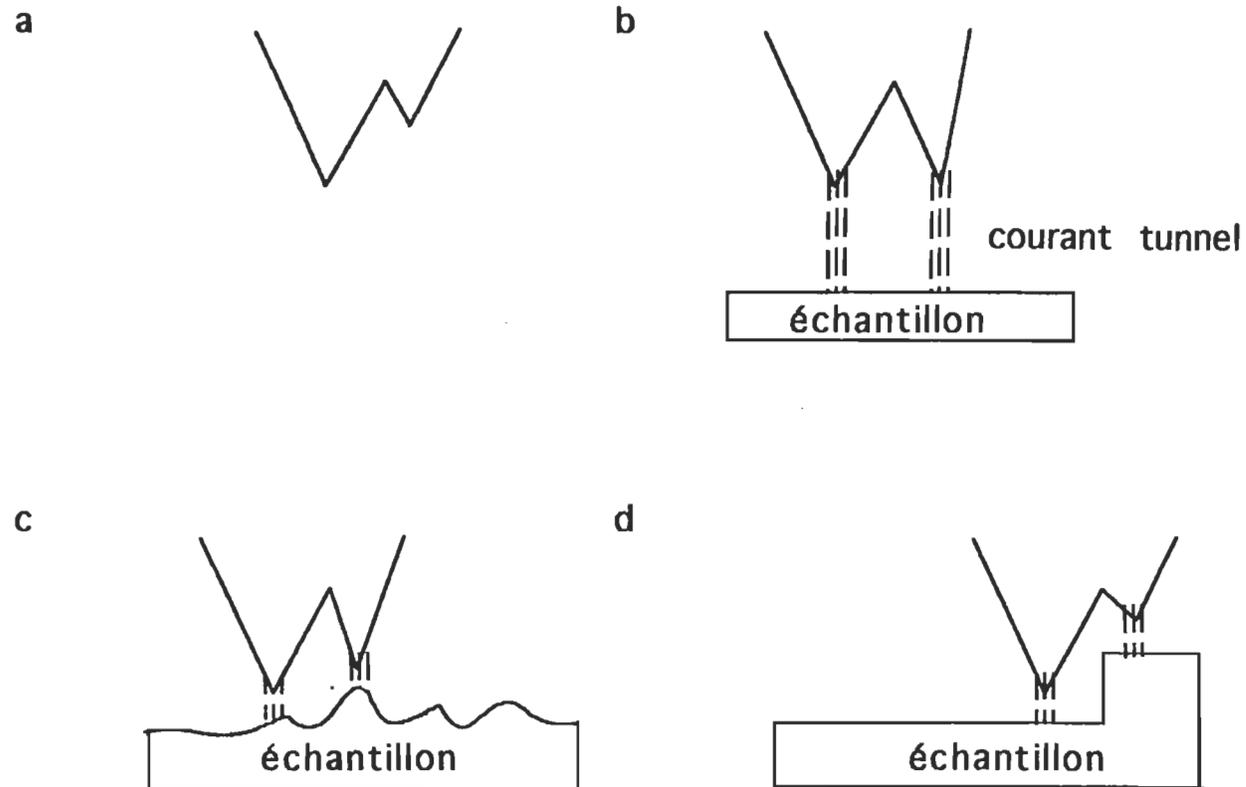


Figure 45. (a) Vue schématique d'une pointe tunnel se composant de deux aspérités. Illustration d'une pointe avec deux aspérités balayant (b) un échantillon plat, (c) un échantillon rugueux et (c) une surface caractérisée par un plateau. [64]

[77a]. Toutefois, il arrive que la contamination favorise l'obtention d'une image à haute résolution. Un cas bien connu est la contamination de la pointe STM d'atomes de carbone provenant de la surface de graphite à imager [35].

Nous parlons maintenant des artefacts provenant à la fois de la géométrie de la pointe et de la surface à imager. On suppose dans ces situations qu'il y a une seule aspérité à l'extrémité de la pointe. Premièrement, considérons le cas où la caractéristique à imager est petite et convexe (figure 46a). Avec une pointe ayant un large rayon de courbure (c'est-à-dire de forme ronde ou pyramidale évasée), la mesure de la caractéristique commence dès que le point A de la pointe atteint la structure et se continue jusqu'au point B. L'image de la caractéristique est plus évasée que la structure réelle. Par contre, si nous prenons une image de la même caractéristique avec une pointe très fine, on obtient une image de la structure beaucoup plus proche de la réalité. Cependant, notons que, dans les deux cas, la mesure de la hauteur de la structure est correcte avec les deux types de pointe.

Comme deuxième situation, nous prenons le cas où la caractéristique à imager est abrupte comme un saut (figure 46b). Avec une pointe de forme arrondie, la mesure de la caractéristique commence dès que le côté de la pointe atteint le haut de la structure. Elle se termine lorsque l'axe central de la pointe se retrouve au-dessus du saut. Il en résulte une image qui représente la caractéristique réelle comme un saut de forme arrondie. Avec une pointe de forme pyramidale évasée, la mesure de la caractéristique débute dès que le côté de la pointe atteint le haut du saut et se continue jusqu'à ce que l'axe central de la pointe

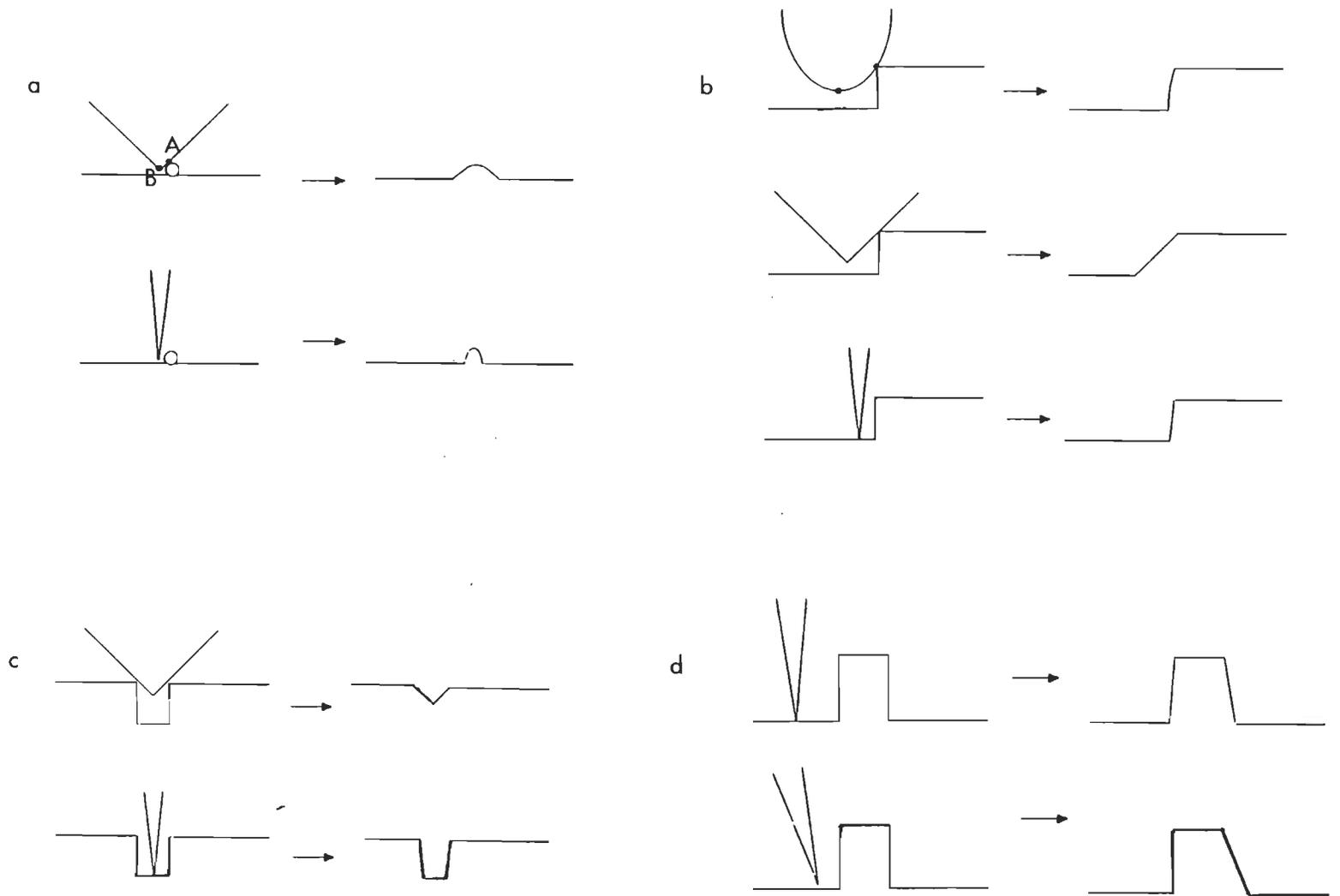


Figure 46. Illustration des artefacts provenant à la fois de la géométrie de la pointe (large rayon de courbure, forme pyramidale écrasée, très fine) et de la surface de l'échantillon. (a) La caractéristique de la surface est sous forme de boule. (b) La caractéristique de la surface est un saut. (c) La caractéristique de la surface est sous forme de tranchée. (d) L'effet de l'asymétrie de la pointe sur une image STM. [64]

ait atteint le haut du saut. On obtient une image représentant le saut comme une pente ayant la même forme que la pointe pyramidale. Avec une pointe de forme pyramidale très pointue, le saut est représenté, dans l'image, par une pente abrupte très proche de la caractéristique réelle.

Et enfin, nous discutons un dernier cas qui consiste à imager une structure sous forme de tranchée (figure 46c). D'abord, une pointe ayant un large rayon de courbure ne peut atteindre le fond de la tranchée. Par conséquent, nous perdons une partie de l'information sur la structure réelle lors de la prise de la mesure. Comme une tranchée peut se voir comme la réunion de deux sauts inversés, alors l'image obtenue de cette caractéristique avec, par exemple, une pointe pyramidale évasée correspondra à la réunion de deux pentes inversées tel qu'illustré dans le premier exemple de la figure 46c. Donc, pour obtenir une représentation plus correcte de la structure, il faut, comme dans le cas précédent, prendre une pointe ayant une forme pyramidale pointue.

Avant de conclure cette section, nous voulons mettre l'emphase sur deux points importants. L'interprétation des images devient beaucoup plus facile avec des pointes de forme symétrique comme les situations traitées précédemment le démontrent. En changeant simplement la géométrie de la pointe, nous découvrons les artefacts dans une image. Toutefois, il faut garder en mémoire que l'utilisation d'une pointe symétrique peut produire un effet similaire à une pointe asymétrique. Dans la figure 46d, on illustre cette situation qui nous démontre qu'avec la plupart des échantillons, il est préférable d'utiliser des pointes de forme pyramidale pointue pour s'assurer de minimiser cet effet.

## CHAPITRE V

### DESIGN DU STM ET FABRICATION DES POINTES

Dans les deux chapitres précédents, nous avons élaboré toutes les facettes concernant la partie instrumentale du STM. À partir de ces connaissances, un nouveau design du STM a été fait et nous avons amélioré une méthode de fabrication des pointes STM. Le chapitre se divise en trois sections. Nous expliquons d'abord les bases préliminaires ayant servi à l'élaboration de ce design inédit. Puis, nous présentons le design du microscope, c'est-à-dire, le système d'approche, la tête du microscope, le système de contrôle électronique et le système de contrôle par ordinateur. Et enfin, nous décrivons la méthode de fabrication des pointes STM.

#### 5.1. Bases préliminaires au design du STM

Depuis l'invention du premier prototype STM, plusieurs nouveaux designs ont été proposés. La compréhension de la relation entre la mesure et l'instrument, au cours des années, a permis d'élaborer des conditions générales de base pour obtenir un appareil performant, c'est-à-dire un STM ayant une bonne stabilité de la distance pointe-échantillon avant le balayage, des déplacements de la pointe entièrement contrôlés par la céramique piézoélectrique et une pointe STM stable avec une géométrie appropriée. Des conditions spécifiques à l'environnement dans lequel opère le STM se sont ajoutées. La diversité des modèles décrits dans la littérature tant au point de vue

du système d'approche, de la configuration des céramiques piézoélectriques, de la tête du STM que du design global lui-même nous démontrent clairement qu'il existe plusieurs voies à suivre pour obtenir un microscope performant. Étant donné notre manque total d'expérience dans ce domaine, nous avons focalisé notre attention sur l'élaboration d'un STM simple, compact et rigide. Pour atteindre ce but, notre objectif était de réduire au maximum le nombre de composantes du microscope et d'utiliser, si possible, des composantes commerciales. De plus, le futur STM étant dédié à une utilisation dans le domaine biologique, nous voulions un instrument pouvant recevoir différents formats d'échantillons, opérant dans un milieu liquide et offrant la possibilité d'effectuer des études électrochimiques.

L'utilisation du simple tube piézo-électrique pour former la tête du STM permet de réduire plus facilement le nombre d'éléments de construction ainsi que les dimensions de l'instrument afin d'obtenir un STM compact et simple. La caractéristique intrinsèque du tube piézoélectrique, ses hautes fréquences de résonance, facilite l'isolement du STM des vibrations mécaniques et rend possible d'opérer l'instrument à de hautes vitesses de balayage. La symétrie du tube présente aussi trois avantages lorsque la pointe tunnel est montée le long de l'axe central. Premièrement, l'expansion ou la contraction thermique radial du tube étant symétrique par rapport à l'axe du tube, des changements uniformes de température produisent aucun déplacement latéral de la pointe. Nous avons une compensation thermique radiale immédiate. Deuxièmement, avec la pointe montée le long de l'axe central plutôt que fixée sur une des électrodes extérieures du tube [78], on obtient, pour une même tension appliquée, une aire

de balayage quatre fois plus grande. Ce qui signifie que, pour un même déplacement latéral, cette configuration montre moins d'hystérèse et de creep. Troisièmement, cette configuration de la tête du STM décroît le couplage de mouvement entre les déplacements latéral et longitudinal. Pour toutes ces raisons, notre choix s'est arrêté sur le tube piézoélectrique, en tant que scanner, avec la pointe tunnel montée le long de l'axe central.

Quoique le tube piézoélectrique offre tous ces avantages, il ne compense pas la dérive verticale induisant des variations inappropriées de la distance pointe-échantillon. Pour corriger ce dernier inconvénient, on suggère dans certains designs une solution très simple, soit de placer le support à échantillon sur un second tube piézo-électrique de la même longueur que le tube scanner (figure 47a). Dans les designs développés par Besocke [79] et par Frohn et al. [80] illustrés respectivement dans la figure 47b et 47c, on propose de localiser de façon symétrique le tube scanner au centre de trois tubes arrangés en triangle et de même longueur que le tube scanner. Donc, dans ces trois modèles, une variation  $\Delta L$  du tube scanner due à un changement de température entraîne la même variation  $\Delta L$  des autres tubes piézoélectriques. Nous avons une compensation thermique verticale de la distance pointe-échantillon. Les deux premiers modèles sont des STMs opérant en position inversée, c'est-à-dire la pointe vise vers le haut. Comme notre intention est d'utiliser le STM sous milieu liquide, nous devons rejeter ces deux modèles. Le design proposé par Frohn et al. [80] dans la figure 47c opère en position non inversée. Toutefois, la très petite taille de ce STM semblait trop nous limiter dans notre choix des dimensions de l'échantillon et dans la possibilité d'implanter une cellule électrochimique.

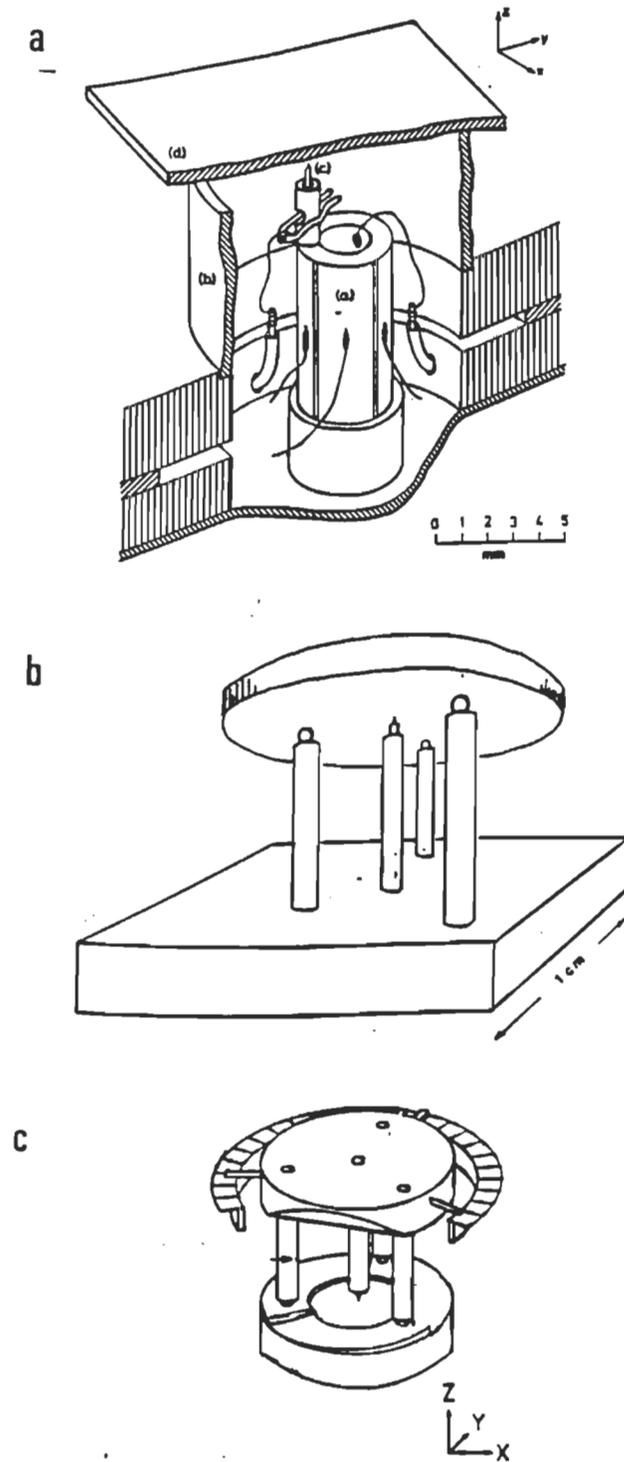


Figure 47. Designs illustrant la correction de la d rive thermique selon Z du STM en utilisant (a) deux tubes pi zo electriques, (b) et (c) trois tubes pi zo electriques.

Récemment, Grafström et al. [81] ont suggéré un nouveau modèle utilisant deux tubes piézo-électriques parallèles afin d'obtenir une distance pointe-échantillon compensée thermiquement. Mais, dans ce design, la pointe s'opère en position inversée. D'autres designs dans la littérature proposent l'ajout d'un ou plusieurs tubes piézoélectriques pour assurer une distance pointe-échantillon stable [82, 83]. Toutefois, aucun de ces modèles ne rencontre nos critères d'applications biologiques. Néanmoins, à la lumière de cette discussion, l'implantation d'un second tube piézoélectrique pour contrer la dérive thermique verticale du tube scanner rencontrait les critères fixés au départ, soit un STM simple, rigide et compact. Par conséquent, notre objectif était de concevoir un design utilisant deux tubes piézoélectriques concentriques, un tube jouant le rôle de scanner et l'autre servant à compenser la dérive verticale du scanner.

Une stabilité extrême est nécessaire dans les déplacements du système d'approche afin de prévenir les contacts mécaniques destructeurs entre la pointe et l'échantillon. Il faut donc éliminer l'influence des vibrations externes et du bruit acoustique lors de l'approche. Le facteur rigidité imposé au scanner devient une contrainte importante pour le système d'approche grossier. Cependant, optimiser la rigidité de ce système est très difficile à atteindre parce que son mécanisme doit remplir simultanément plusieurs conditions. Le système d'approche doit couvrir un large domaine de déplacement avec une très haute précision pour réduire la distance de la pointe à l'échantillon à l'intérieur du domaine d'extension du scanner. Évidemment, le système d'approche grossier doit être compensé thermiquement et reproductible. Pour réduire le temps de construction, le premier prototype de notre système d'approche (figure 48a)

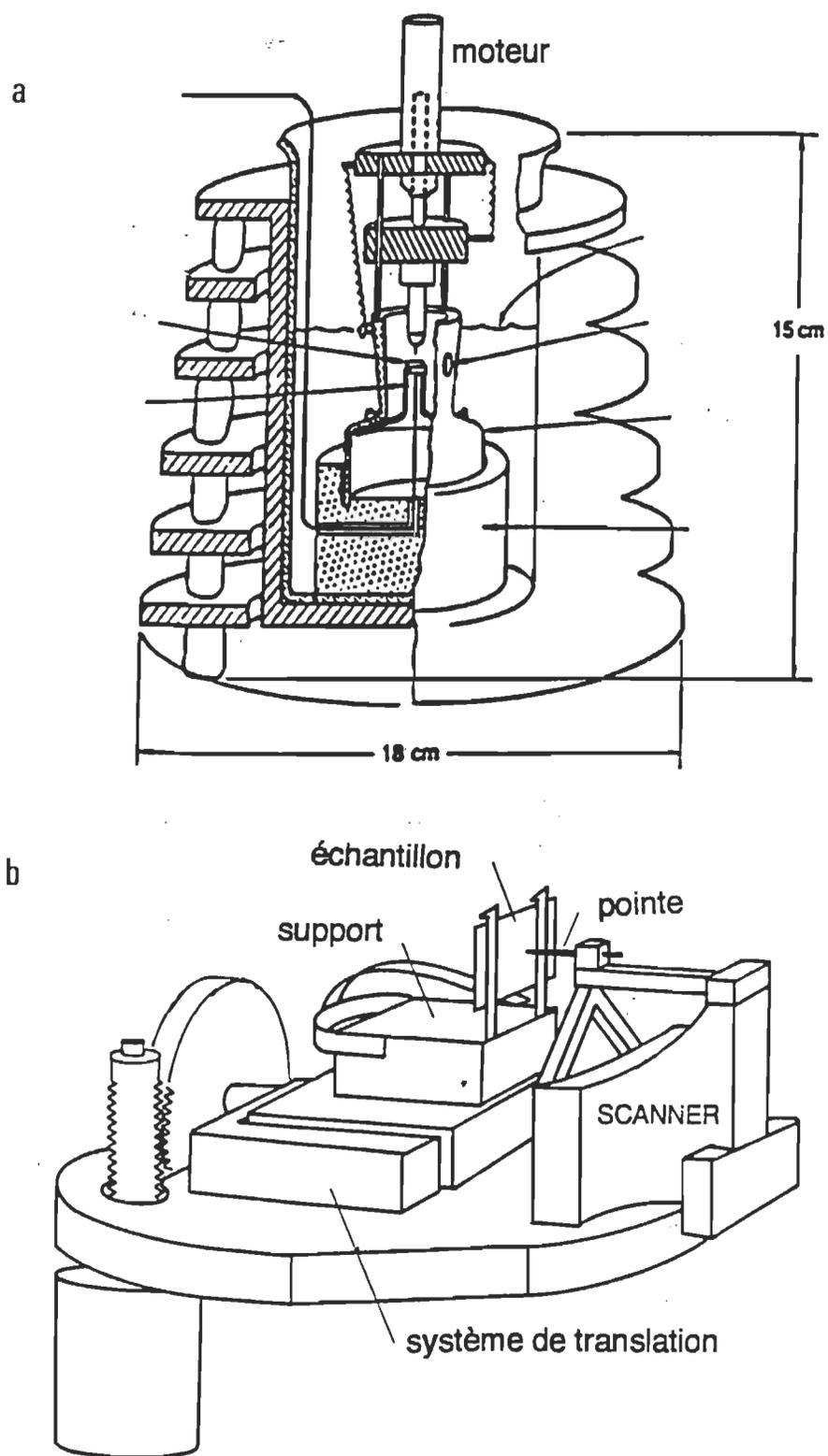


Figure 48. Systèmes d'approche de la pointe vers l'échantillon. (a) Moteur pas-à-pas activant une vis micrométrique. (b) Moteur pas-à-pas relié à un système d'engrenage. [84, 85]

consistait en un moteur pas-à-pas commercial courbant une plaque à ressort en acier via le tube scanner, similaire au design suggéré par Dovek et al. [84]. Cependant, le poids du moteur pas-à-pas augmentait la sensibilité du STM aux vibrations externes. Pour réduire l'influence du moteur, l'étape suivante consistait à alléger la partie supérieure du STM. Pour le réaliser, le design de Park et Quate [85] suggérait un moteur pas-à-pas activant une vis micrométrique pour avancer un système de translation linéaire commercial, via un système d'engrenage (figure 48b). Cependant, en se basant sur notre expérience précédente, nous voulions éviter tout contact mécanique direct entre le système d'approche et le STM. En utilisant l'idée de base du design de Park et Quate [85], nous avons introduit un nouveau mécanisme d'approche, un système de poulies, de telle sorte que le moteur pas-à-pas ne soit pas mécaniquement connecté au STM.

## 5.2. Design du STM

Nous décrivons notre design du STM qui combine les tubes piézo-électriques concentriques opérant en position non inversée, la pointe tunnel montée le long de l'axe central du tube scanner et le système de poulies. Ce STM offre l'avantage d'une manipulation facile de l'échantillon, d'un choix varié de configurations de l'échantillon et d'une facilité d'opération sous solution. Le design du STM est illustré dans la figure 49. À l'exception des tubes piézo-

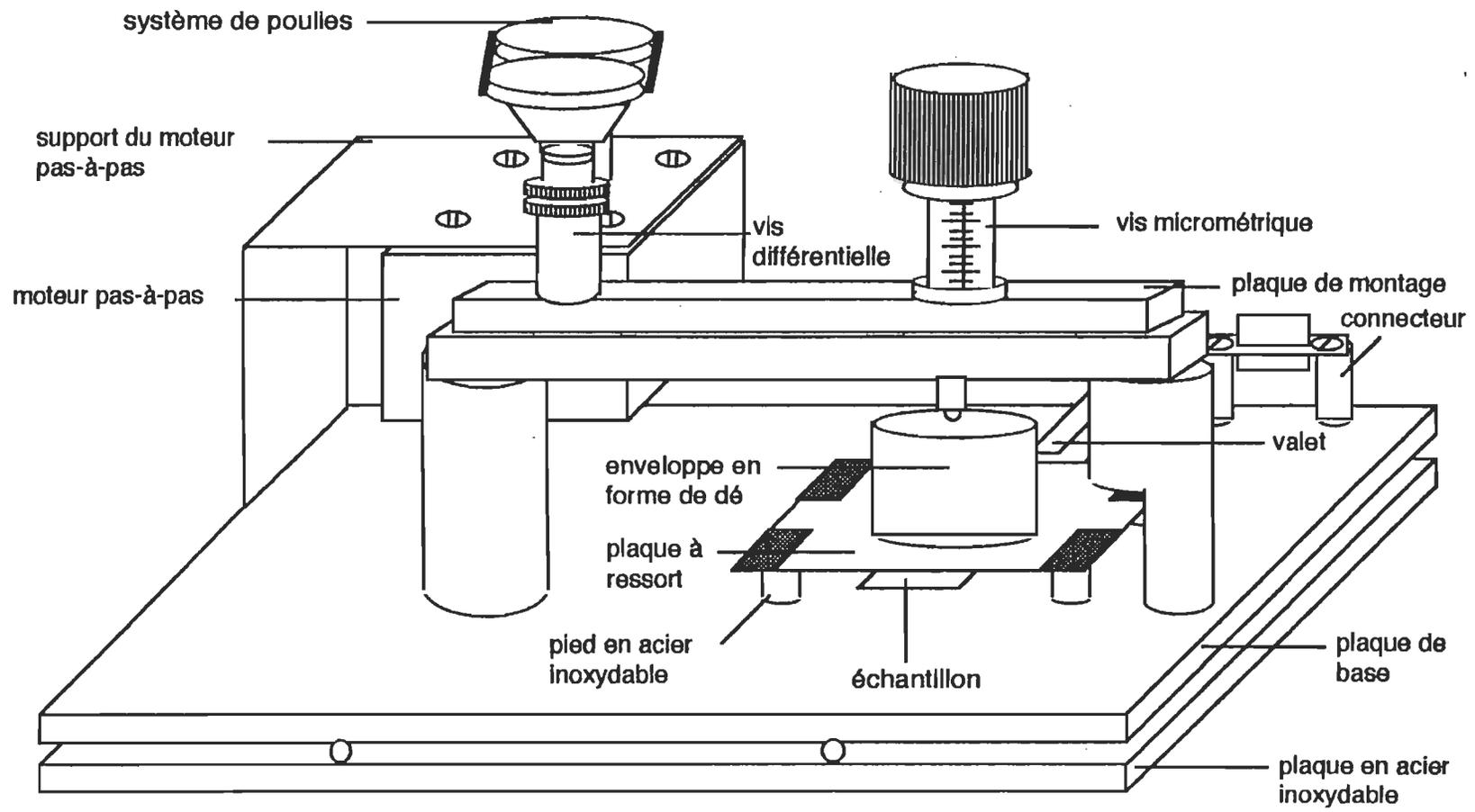


Figure 49. Vue schématique du design du STM.

électriques et de la plaque à ressort, toutes les composantes sont fabriquées en acier inoxydable. Nous minimisons ainsi la dérive thermique causée par la différence des coefficients de dilatation thermique des matériaux. Le microscope se divise essentiellement en trois parties principales: la plaque de base, le système d'approche et la tête du STM. La plaque de base a une épaisseur de 12.5 mm, une longueur de 125 mm et une largeur de 75 mm de telle sorte qu'elle constitue un support mécanique stable pour les autres composantes du STM.

### 5.2.1. Le système d'approche

Le système d'approche incorpore quatre éléments mécaniques: les vis micrométriques, le système de poulies, le moteur pas-à-pas et la plaque à ressort. Les vis micrométriques et la plaque de montage proviennent d'un système de translation linéaire à une direction, disponible commercialement [86]. Une de ces vis micrométriques est de type différentielle, c'est-à-dire qu'elle est montée sur le système de levier de la plaque de montage, permettant l'ajustement fin. Nous avons remplacé la tête de cette vis différentielle par une poulie. La vis micrométrique pour l'ajustement grossier donne un domaine en déplacement de 25 mm avec une sensibilité de 1  $\mu\text{m}$  alors que la vis différentielle offre un domaine en déplacement de 0.3 mm avec une sensibilité de 0.1  $\mu\text{m}$ . La plaque de montage est supportée par deux cylindres en acier inoxydable dont un a été machiné pour accommoder le placement de la tête du STM le long de l'axe d'action de la vis micrométrique. Ces deux cylindres sont fixés à leurs extrémités, par une vis, à la plaque de montage et à la plaque de base. Une pièce reliée à la plaque de base supporte à l'aide de vis un moteur pas-à-pas commercial [87]

auquel nous avons ajouté une poulie. La rotation de la vis différentielle s'accomplit par le moteur via une courroie de caoutchouc reliant les deux poulies. La courroie de caoutchouc minimise la transmission des vibrations du moteur à la plaque de montage. De plus, le moteur n'étant pas en contact avec les autres parties du STM, nous éliminons le transfert de chaleur du moteur au reste du microscope. Le moteur pas-à-pas fournit 400 sauts/révolution, ce qui donne un déplacement de 1250 Å/saut, déplacement largement inférieur à l'extension maximale du tube scanner.

### 5.2.2. La tête

Une vue complète de la tête du STM est illustrée dans la figure 50. Deux tubes piézo-électriques concentriques (PZT-5A [88]), polarisés radialement, sont utilisés dans ce design. Le tube interne (le scanner) a une longueur de 12.7 mm, un diamètre externe de 6.350 mm et une épaisseur de mur de 0.5080 mm alors que le tube externe a respectivement les valeurs de 15.9 mm, 15.9 mm et 0.7620 mm. À leur achat, les deux tubes ont des électrodes d'argent continues couvrant la partie interne et externe des murs du tube. Avant de fixer le tube scanner sur le disque, l'électrode continue du mur externe du tube scanner a été préalablement sectionnée en quatre électrodes identiques séparées par des bandes (figure 51). *La méthode de fabrication des quatre électrodes est la suivante:*

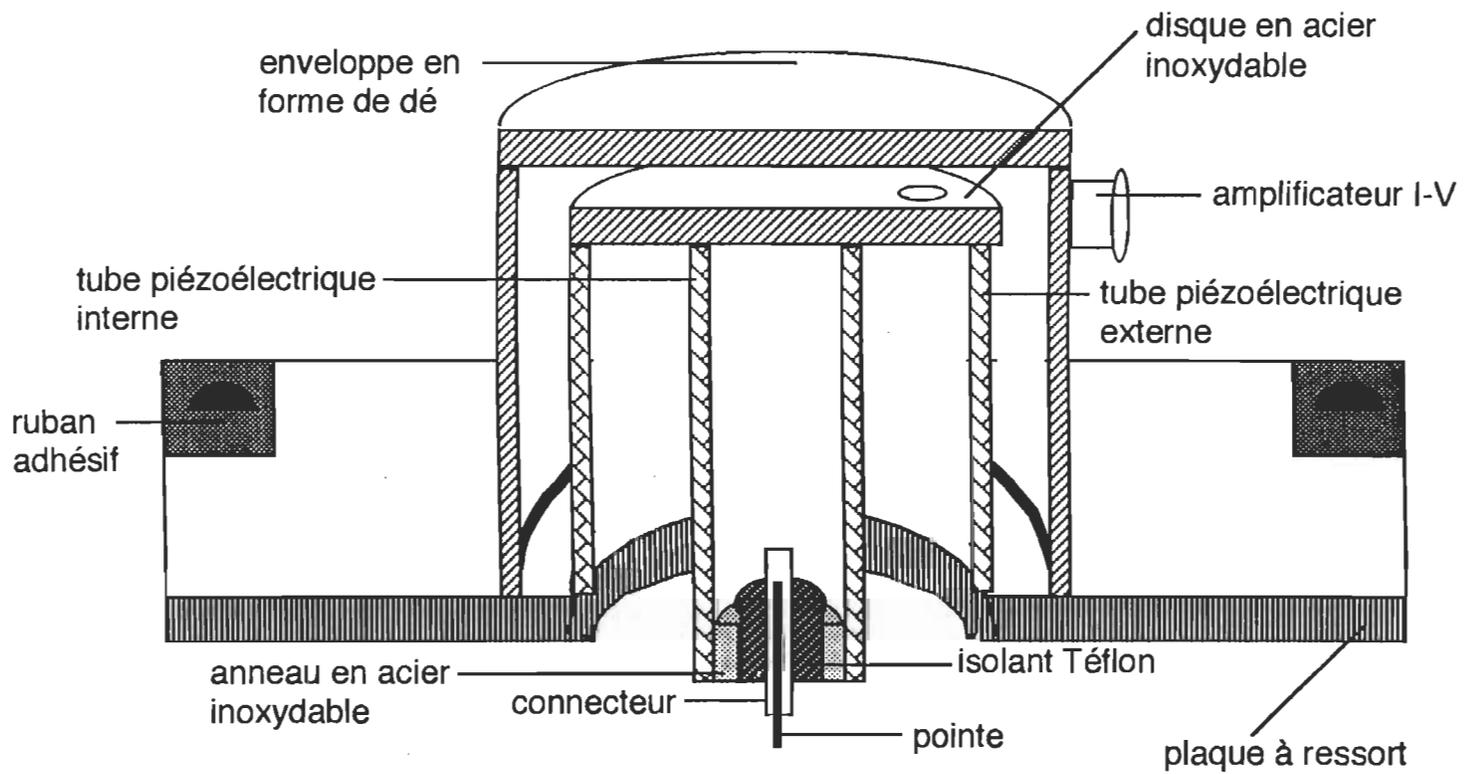


Figure 50. Vue schématique de la tête du STM.

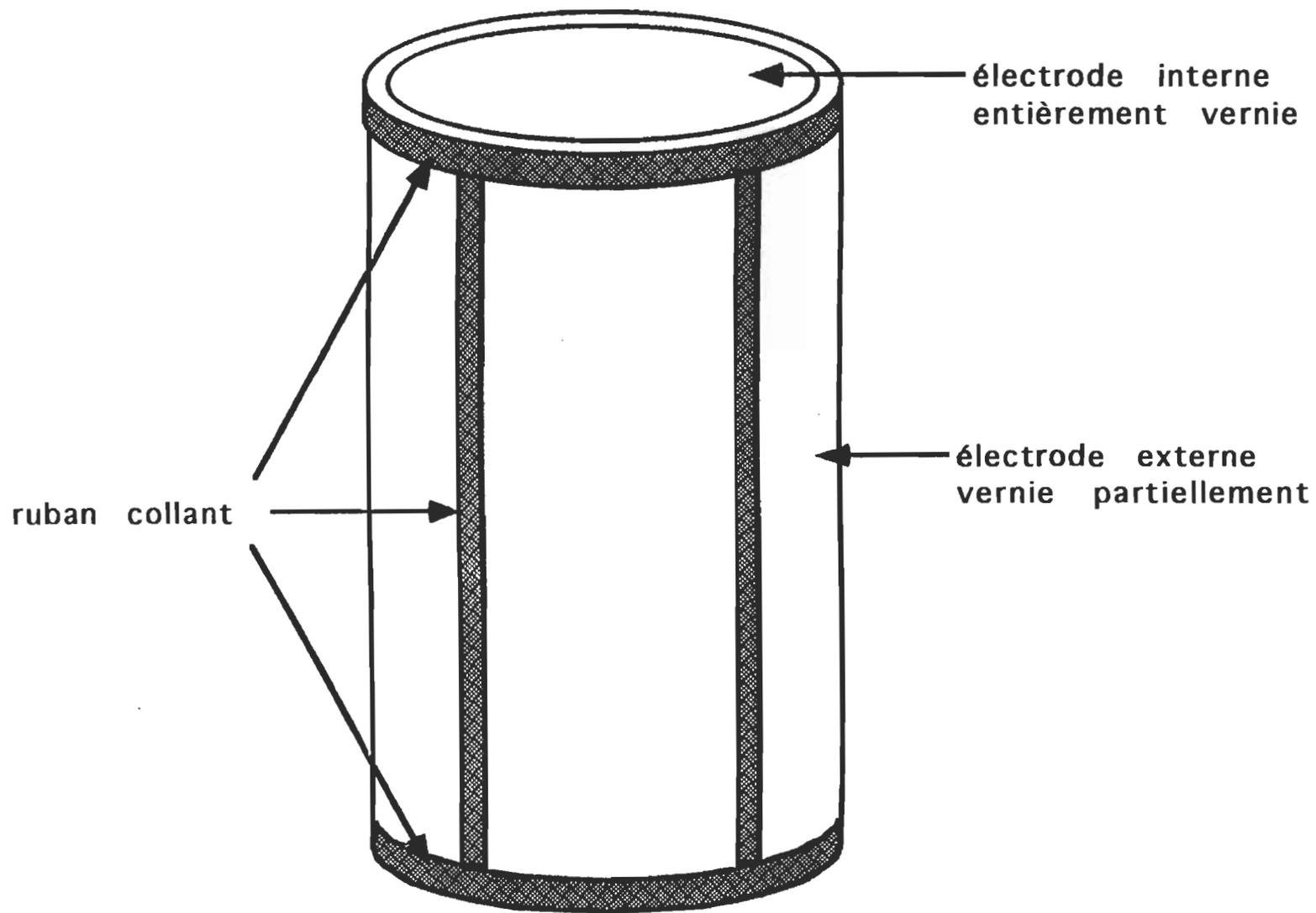


Figure 51. Méthode de préparation des électrodes externes du tube piézoélectrique.

On applique d'abord un mince ruban collant sur l'électrode de façon à dessiner les sections. Puis, on met du vernis à ongle sur le reste de l'électrode externe et sur toute l'électrode interne. On laisse sécher pendant au moins 24 heures. Puis, on retire les bandes collantes. On trempe alors le tube dans de l'acide sulfurique. Ceci a pour effet de dissoudre l'argent aux endroits où il n'y a pas de vernis. Notons qu'il faut éviter de laisser le tube dans l'acide pour une longue période afin que l'acide ne dissolve aussi le vernis. En général, la dissolution du métal ne prend que quelques minutes. Ensuite, nous retirons le vernis à ongle du tube en le laissant tremper une trentaine de minutes dans de l'éthanol.

Les deux tubes piézoélectriques sont fixés avec de la colle Epoxy sur un des côtés d'un disque en acier inoxydable. L'autre extrémité du tube externe repose sur la plaque à ressort et y est fixée par du scellant de silicone. Le tube interne passe à travers un trou fait dans la plaque à ressort laissant ainsi cette extrémité libre pour le balayage. Dans la plaque à ressort, nous avons percé un trou aux quatre extrémités afin qu'elle repose sur quatre pieds en acier inoxydable. Une bille à roulement maintenue avec de la colle Epoxy sur un tube cylindrique compose chacun de ces pieds. Pour faciliter la manipulation, un ruban adhésif placé sur chaque trou de la plaque à ressort maintient en place les pieds. La distance initiale pointe-échantillon variant en fonction du type d'échantillon utilisé, nous avons fabriqué plusieurs ensembles de pieds de longueur différente afin de respecter la force de poussée du moteur et d'éviter une déformation permanente de la plaque à ressort. Dans ce design, les tubes possèdent une

longueur différente, ce qui implique une compensation thermique imparfaite des tubes concentriques

Le support de la pointe se compose d'une goupille d'un connecteur standard SMA collée dans un tube de céramique isolante (Téflon). Le tout est fixé avec de la colle Epoxy sur l'intérieur de l'électrode du tube scanner via une bague d'acier inoxydable. Le contact électrique de la pointe se fait par un mince fil métallique recouvert d'une gaine isolante soudée au connecteur. La céramique de Téflon isole électriquement la pointe de la tension appliquée sur les électrodes externes du tube scanner. Pour compléter un design compensé de l'ensemble du STM, la déformation de la plaque par le moteur pas-à-pas ne se fait pas directement sur le disque d'acier inoxydable. On utilise à cette fin une enveloppe en forme de dé à coudre, faite d'acier inoxydable, renfermant les tubes concentriques. De cette façon, l'enveloppe, l'écrou de la vis micrométrique et les pieds compensent thermiquement les deux cylindres supportant la plaque de montage. Dans ce design, il n'y a aucun support à échantillon. Ce dernier est maintenu en place sur la plaque de base par un valet en acier inoxydable. Ceci permet d'utiliser différentes configurations d'échantillons et offre aussi l'avantage d'avoir un échantillon reposant à plat sur la plaque de base (et non en pente). L'amplificateur courant/tension est fixé avec de la colle Epoxy sur l'enveloppe en forme de dé à coudre à 2 cm de la pointe tunnel afin de minimiser le couplage avec le bruit et les capacités parasites. Enfin, l'isolation du STM des vibrations externes se fait en plaçant le microscope sur le dessus d'un empilement de quatre plaques en acier inoxydable séparées les unes des autres par des espaceurs en Viton. Le tout repose sur une table anti-vibration [89].

Pour diminuer l'influence du bruit acoustique sur le STM, ce dernier est enfermé dans un boîte faite de Plexiglass.

Pour obtenir un balayage dans chaque direction (x, y et z), l'électrode intérieure du tube interne est mise à la terre. Le mouvement selon x ou y se fait donc en appliquant à la paire d'électrodes extérieures opposées une tension de polarité inverse. Alors, un côté du tube s'allonge et l'autre se contracte, résultant en un tube se courbant du côté le plus court. L'application d'une tension de même polarité à tous les quadrants permet d'expandre ou de contracter le tube selon la direction z. En maintenant les électrodes intérieure et extérieure du tube externe à la terre, on crée un écran électromagnétique à l'amplificateur courant/tension contre les hautes tensions appliquées sur le tube scanner. Enfin, les approches d'ajustement fin et grossier se font à l'aide des vis micrométrique et différentielle qui, en courbant la plaque à ressort, permettent d'approcher la pointe vers l'échantillon.

### 5.2.3. L'électronique et l'acquisition des données

Le contrôle électronique du STM a été monté dans nos laboratoires et conçu d'après les diagrammes proposés dans la littérature [voir chapitre IV]. Dans la figure 52, on montre le diagramme de notre montage électronique de la boucle de rétroaction de type analogique du mouvement z du tube scanner. Pour obtenir un courant tunnel, nous devons appliquer une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon. Dans notre schéma, l'échantillon est mis à la terre via le valet tandis qu'une tension,  $V_{\text{bias}}$ , est appliquée à la pointe par

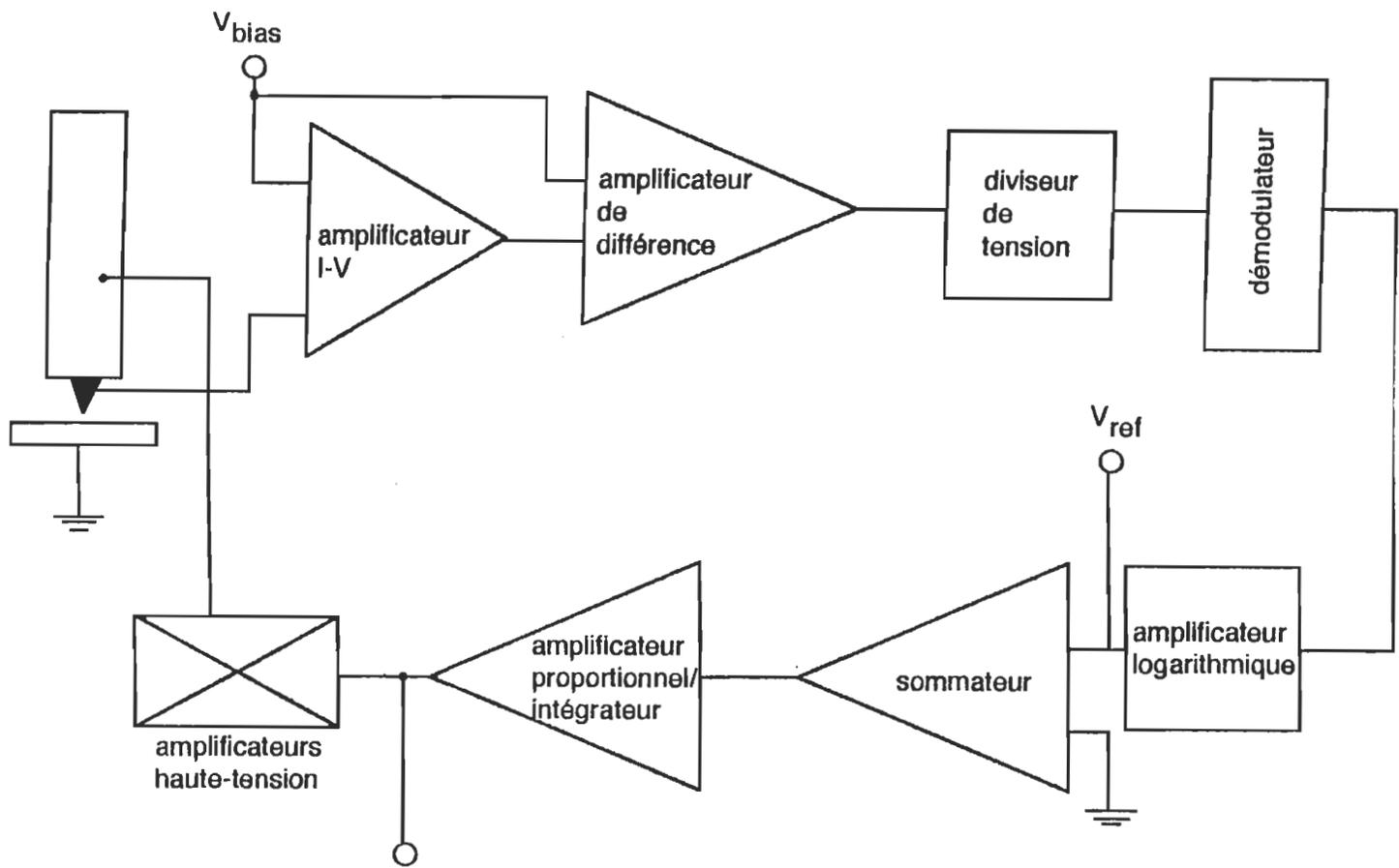


Figure 52. Diagramme du système électronique du STM.

une des entrées de l'amplificateur courant/tension (I-V). Cet amplificateur I-V est monté dans une configuration trans-impédance avec une résistance de  $10\text{ M}\Omega$  en parallèle avec un condensateur de  $1.6\text{ pF}$  dans l'amplificateur de la boucle. Ce filtre passe-bas (résistance en parallèle avec un condensateur) de  $10\text{ kHz}$  limite la vitesse de réponse ultime du STM. À la sortie de l'amplificateur, on obtient  $V_{\text{bias}}$  additionné à une tension dû au courant tunnel,  $V_{\text{tunnel}}$ . Pour extraire  $V_{\text{tunnel}}$ , nous acheminons respectivement le signal " $V_{\text{tunnel}} + V_{\text{bias}}$ " et le signal  $V_{\text{bias}}$  à chacune des entrées d'un amplificateur de différence. À la sortie de l'amplificateur de différence, nous obtenons  $V_{\text{tunnel}}$  qui passe ensuite par un diviseur de tension réglable servant à sélectionner le courant tunnel. Avant que ce signal atteigne l'amplificateur logarithmique dont l'entrée requiert toujours une tension négative,  $V_{\text{tunnel}}$  passe par un démodulateur pour rendre sa valeur négative. Le signal de sortie de l'amplificateur logarithmique,  $V_{\text{log}}$ , est acheminé vers un amplificateur de sommation qui additionne  $V_{\text{log}}$  (correspondant à un certain courant tunnel) d'une valeur de tension fixe préétablie. On obtient une tension erreur,  $V_{\text{err}}$ , qui est ensuite intégré par un opérateur pouvant opérer comme amplificateur proportionnel ou comme intégrateur. On utilise l'amplificateur proportionnel lors de l'approche pour obtenir une réponse très rapide de la boucle de rétroaction. Sous sa forme d'intégrateur, cet amplificateur possède une constante de temps ajustable de  $44\text{ ms}$  à  $2.2\text{ ms}$ , ajustable manuellement par une résistance variable. Finalement, le signal de sortie de l'intégrateur passe par quatre amplificateurs haute-tension qui assureront un niveau de signal correct pour activer le tube scanner. Nous avons ajouté à l'entrée des amplicateurs haute-tension une tension de seuil afin de pouvoir ajuster manuellement la longueur du tube scanner. Ceci nous permet de donner

un domaine maximal extension/contraction au tube. Tous les détails du circuit électronique sont donnés dans l'Annexe A.

Le contrôle de l'approche pointe-échantillon, du balayage de l'échantillon, de l'acquisition des données, du traitement des images et de l'emmagasinage des données sont contrôlés par un ordinateur compatible IBM 486. Toutes les composantes de l'interface de l'ordinateur sont incluses dans une boîte d'interface [90]. Deux DACs 16-bit activent le balayage en X et Y tandis qu'un DAC 12-bit sert à contrôler la longueur du tube scanner lors de l'approche. Un ADC 16-bit multiplexe de 100 kHz enregistre différents points du circuit et lit les données, soit le déplacement Z du tube scanner dans le mode courant constant ou les valeurs du courant dans le mode hauteur constante. Cinq lignes TTL commutent des interrupteurs analogiques dans le circuit électronique qui contrôlent des paramètres de la boucle de rétroaction. Le programme de contrôle du STM est écrit en langage turbo Pascal et facile d'utilisation. Toutefois, la version utilisée pour l'acquisition des données demeure rudimentaire. (Une version améliorée devrait éventuellement paraître.) Elle permet d'effectuer seulement un balayage aller-retour et un balayage aller. Il n'y a pas encore possibilité de prendre des courbes I-V ou autres mesures spectroscopiques. La fonction nous permettant de sélectionner une zone précise d'une image est absente du programme. Néanmoins, il est possible de moyennner les données sur un point ou encore sur une ligne de balayage. Nous avons le contrôle sur plusieurs paramètres: la fréquence de balayage, le nombre de points (100, 200, 400) composant une image, le mode de balayage (courant constant, hauteur constante), les dimensions de l'image, les déplacements de la pointe (x offset, y offset) et une table d'ajustement des tons de gris. Toutes les données sont transférées à un

programme de traitement d'images (NIH image, [91]) pour une analyse complète et une visualisation à trois dimensions.

### 5.3. La procédure d'approche

Dans notre design, les vis micrométrique et différentielle transmettent leur mouvement à la plaque à ressort via l'enveloppe en forme de dé à coudre. Puisque le scanner est connecté à la plaque à ressort via le tube piézoélectrique externe et que ce tube repose sur la plaque à ressort il en résulte un mouvement de la pointe vers l'échantillon. L'approche s'accomplit en deux étapes. Premièrement, la vis micrométrique est tournée manuellement jusqu'à ce que la pointe se situe à une distance d'environ 50  $\mu\text{m}$  de l'échantillon. Cette approche s'effectue avec l'aide d'une lentille optique. On applique alors manuellement une tension initiale au tube scanner de telle sorte qu'il se contracte à la moitié de son expansion totale. Deuxièmement, on effectue une procédure itérative pour mouvoir la pointe à une distance inférieure à l'expansion maximale du scanner. Cette seconde étape se contrôle par ordinateur. D'abord l'ordinateur active un interrupteur pour opérer l'amplificateur proportionnel/intégrateur sous sa forme intégrateur. Puis, il envoie une rampe de tension pour expandre complètement le tube piézoélectrique du scanner. Si un courant tunnel n'est pas détecté avant que le tube ait atteint son expansion maximale alors l'ordinateur applique une tension qui contractera totalement le tube scanner. Puis, le moteur pas-à-pas effectue un pas. L'ordinateur envoie à nouveau une rampe de tension pour expandre complètement le tube. Si on n'établit pas de courant tunnel, l'ordinateur contracte à nouveau le tube scanner. Et la procédure se poursuit

ainsi jusqu'à la détection d'un courant tunnel. Lorsqu'il y a détection du courant tunnel, on éteint l'alimentation du moteur pour éviter un trop grand dégagement de chaleur et pour éliminer toute interférence électromagnétique sur le STM. L'ordinateur envoie alors une rampe de tension pour effectuer le balayage de l'échantillon.

#### 5.4. Fabrication électrochimique des pointes STM

Un facteur important pour obtenir des images avec une résolution atomique avec le STM est la finesse de la pointe. L'attaque acide électrochimique pour l'effilage d'un fil de métal est une procédure bien établie pour la fabrication des pointes en microscopie à champ ionique (FIM) [92]. Ces pointes ultrafines FIM ayant une forme mince peuvent s'obtenir aisément; cependant, elles ne rencontrent pas le critère de stabilité de la technique STM. En se basant sur les conditions d'un faible rapport de forme (longueur de la pointe/ diamètre du fil  $\leq 1$ ) et d'une pointe fine à l'échelle atomique, plusieurs méthodes, dérivées des procédés de préparation de la pointe FIM, ont été développées pour fabriquer des pointes STM. Dans la littérature, les méthodes d'attaque acide électrochimique se divisent en deux catégories: la méthode de tension DC et la méthode de tension AC. Généralement, les utilisateurs du STM préfèrent la méthode de tension DC parce qu'elle permet 1) de limiter l'attaque acide à une petite région résultant en une pointe ayant un faible rapport de forme, sans l'utilisation d'une procédure de masquage, 2) de contrôler facilement les paramètres relevants (tels que la forme du ménisque, la longueur du fil de métal dans la solution, le taux etch/potentiel et le temps de coupure du circuit

produisant l'attaque acide) de manière à produire des pointes fines avec un faible rapport de forme et 3) d'obtenir des images à haute résolution. Généralement, la fabrication de pointes avec la méthode de tension AC sans le recours à une autre technique de raffinement est reconnue pour donner des pointes plutôt émoussées. Cependant, la méthode AC a récemment franchie un grand pas dans son aptitude à fabriquer des pointes ultra-fines. Au lieu de tenter de contrôler tous les paramètres précédents de l'attaque acide en plus des paramètres AC relevants, tels que l'amplitude de la tension AC et du courant AC, la forme de l'onde, l'angle de phase, la fréquence et le nombre d'onde, Fotino [93] a développé une procédure à deux étapes basée sur la dynamique des bulles de la solution électrochimique. Cette procédure produit des pointes très fines tel que montré par les micrographies de microscopie par transmission électronique (TEM). Malheureusement aucune information n'est fournie sur la reproductibilité de telles pointes, le temps pris pour les fabriquer et leur aptitude à obtenir des images atomiques. Comme il est souligné par Biegelsen et al. [94], il demeure difficile de quantifier la qualité d'une pointe pour un usage STM même si elles paraissent presque parfaites par le technique TEM. Ces auteurs évaluaient la qualité d'une bonne pointe comme donnant une ligne de balayage atomiquement stable (signal/bruit  $\gg$  1) sur des images d'un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté dans l'air.

Nous rapportons dans cette section une procédure modifiée pour fabriquer électrochimiquement des pointes STM sous une tension AC. En confinant à la fois l'action de l'attaque acide à une petite région et en contrôlant le courant etchant du fil métallique, nous produisons des pointes ultra-fines avec un faible

rapport de forme. Aucun contrôleur de coupure du circuit etchant est requis. La procédure est simple, très rapide et reproductible. Des images à résolution atomique sont obtenues de façon routinière.

#### 5.4.1. Design du dispositif

Le dispositif utilisé dans cette procédure est illustré dans la figure 53. Une des extrémités d'un fil de tungsten (diamètre 0.5 mm) est insérée dans une gaine tubulaire thermo-rétractable, d'environ 5 mm de long. Nous chauffons alors la gaine de façon à ce qu'elle s'ajuste étroitement au fil. Notons l'importance de couper la gaine à un angle d'environ 90° par rapport à l'axe longitudinal de la gaine sinon le matériau de la gaine se décompose chimiquement par l'action de la solution etchante et nous obtiendrons une pointe non symétrique. En appliquant un scellant en silicone à l'extrémité de cette partie et en laissant sécher, cette partie du fil de tungsten est complètement scellée, c'est-à-dire protégée de l'attaque acide. Cette procédure de masquage assure l'action de l'attaque acide seulement à la position Y (figure 53, en mortaise). L'autre extrémité de la pointe est insérée dans un connecteur soudé à un fil de cuivre qui est encre dans le dispositif de translation vertical dirigé par une vis micrométrique. Le circuit etchant inclut le fil de tungsten, une solution électrolytique de 2 M NaOH, une contre-électrode en or, une résistance variable, une alimentation de 6.2 V AC et un ampèremètre.

Nous commençons par immerger le fil de tungsten partiellement couvert dans la solution électrolytique. Une grande portion de la surface du fil exposée à

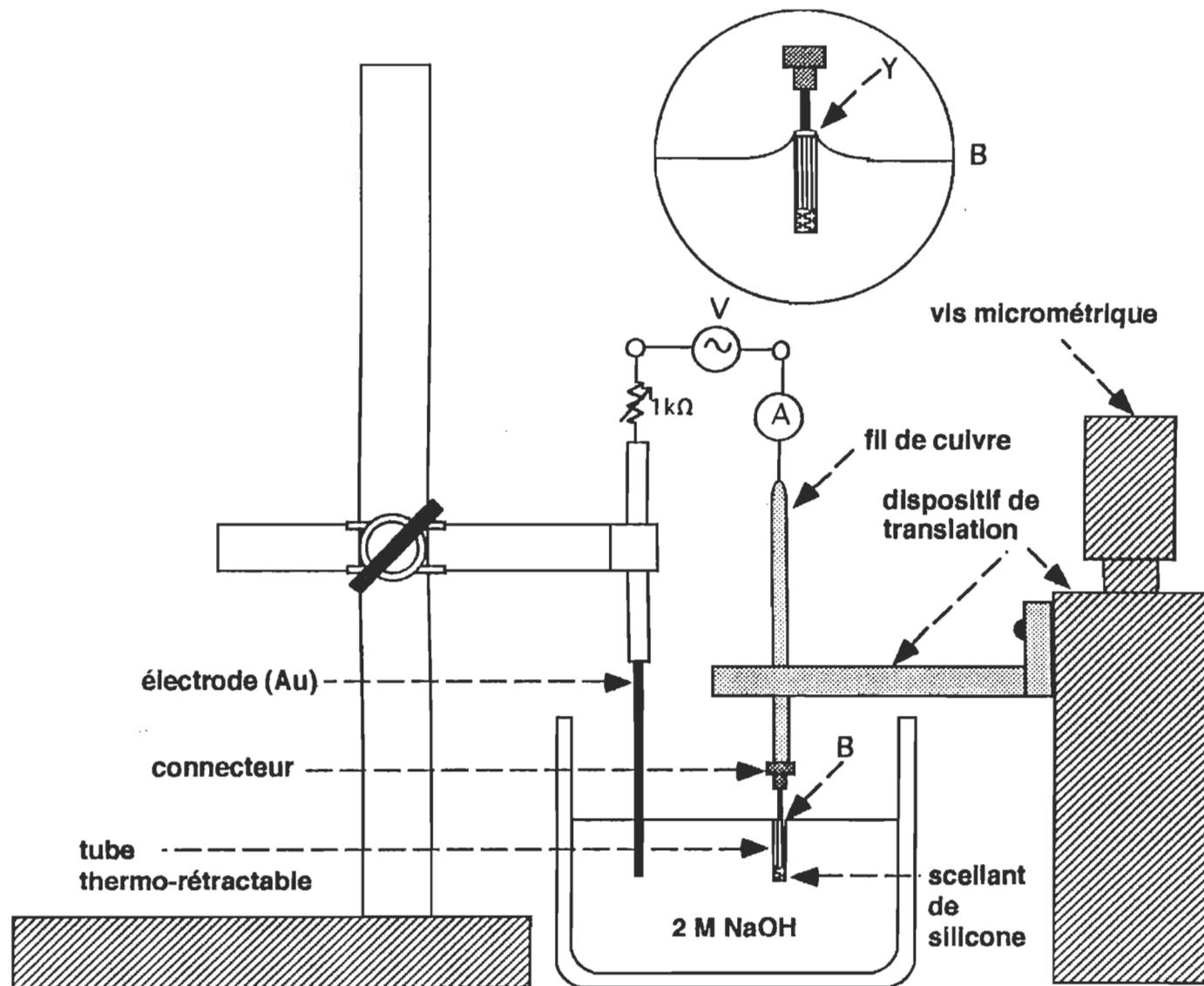


Figure 53. Design du dispositif de fabrication des pointes.(95)

la solution produit un courant etchant élevé. Pour réduire l'action etchante à une petite région, nous retirons lentement le fil de la solution via la vis micrométrique jusqu'à ce que la valeur du courant désirée ( $I_s$ ) soit obtenue. Alors, avec la résistance variable, nous réduisons ce courant de départ à un courant etchant ( $I_e$ ) de façon à diminuer le nombre élevé de bulles. Lorsque la partie submergée du fil se détache, la quantité de solution électrolytique à la position Y disparaît (la gaine thermo-rétractable n'est plus là pour retenir la solution) laissant une pointe fraîchement préparée à l'extérieur de la solution. Pour s'assurer que la pointe sera en-dehors de la solution lorsque la partie submergée tombera, le courant  $I_s$  ne doit pas être élevé (moins de 100 mA), ce qui demande une faible quantité de solution à la position Y. Les nouvelles pointes formées sont rincées abondamment avec de l'eau distillée pour enlever les traces de NaOH. On les sèche par la suite avec un jet d'azote éliminant ainsi l'eau.

#### 5.4.2. Résultats

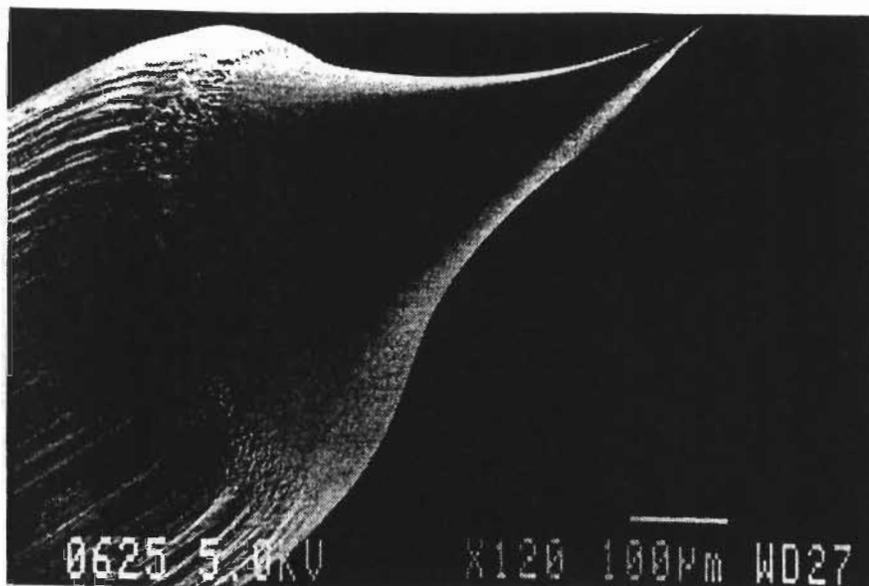
Nous avons examiné l'influence de quelques paramètres sur la forme des pointes STM. Deux longueurs de tubes thermo-rétractables ont été utilisées, 10 mm et 5 mm, pour lesquelles nous avons analysé l'effet du  $I_s$  en le variant de 50 mA à 80 mA pendant que  $I_e$  gardait des valeurs fixes et l'effet de la valeur du courant en variant  $I_e$  de 20 mA à 40 mA pour des valeurs fixes de  $I_s$ . Pour la longueur de tube de 10 mm, la variation de  $I_s$  pour différentes valeurs fixes de  $I_e$  et la variation de  $I_e$  pour différentes valeurs fixes de  $I_s$  ne montrent aucune corrélation dans chacun des cas. Le rapport de forme (longueur de la pointe/diamètre du fil) varie entre 1.2 et 1.6 de façon aléatoire et la forme de ces

pointes tend généralement à être conique. Avec une longueur de tube de 5 mm, nous obtenons des résultats différents. Pour différentes valeurs fixes de  $I_s$  le rapport de forme est directement proportionnel à la valeur de  $I_e$ . Aussi, en décroissant les valeurs de  $I_s$  pour différentes valeurs de  $I_e$ , le rapport de forme décroît aussi. Donc, pour une longueur de tube thermo-rétractable de 5 mm, les plus petits rapports de forme sont obtenus lorsque les courants initial et de l'attaque acide ont de faibles valeurs. Avec cette longueur de tube, le rapport de forme varie de 0.8 à 1.6. Une autre caractéristique pour ce tube de 5 mm est que les pointes ayant des rapports de forme élevés tendent à avoir une forme conique alors que les pointes ayant des faibles rapports de forme se caractérisent par une forme exponentielle. De façon générale, c'est-à-dire pour les deux longueurs de tube, on observe les caractéristiques suivantes: i) plus la valeur du courant de l'attaque acide est faible plus long est le temps de fabrication d'une pointe et ii) plus le courant initial est élevé plus près se trouvera la pointe de la solution électrolytique lorsque la partie submergée du fil de tungsten se détachera. Nous avons aussi essayé de diminuer les valeurs de  $I_s$  et  $I_e$  jusqu'à 40 mA et 10 mA, respectivement. Cependant, les résultats ne sont pas reproductibles de façon satisfaisante. Nous pensons que le manque de reproductibilité est une conséquence de la quantité de solution électrolytique à la position Y; elle n'est pas assez importante pour maintenir une attaque acide continue. Finalement, nous avons augmenté la valeur de la tension ac appliquée à 12.6 V. Ceci avait pour effet de produire un grand nombre de bulles et il devenait alors difficile d'avoir des pointes ultra-fines avec un faible rapport de forme; ces pointes donnaient un courant tunnel instable.

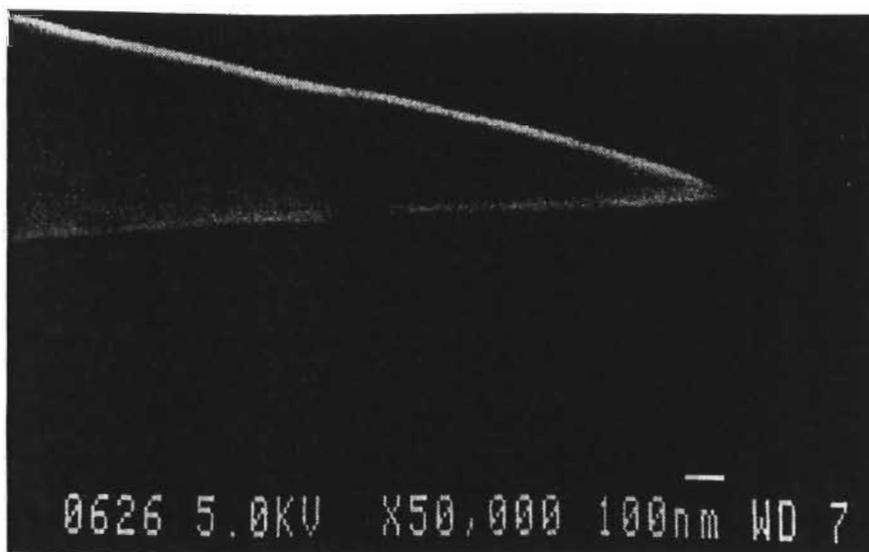
Dans la figure 54, nous montrons des images de microscopie électronique à balayage (SEM) d'une pointe obtenue avec une longueur de tube thermo-rétractable de 5 mm,  $I_s$  de 50 mA et  $I_e$  de 20 mA. Les pointes décrivent une forme à peu près exponentielle. Le SEM avec sa résolution de 100 Å ne peut résoudre l'extrémité de la pointe. Le rayon de courbure de la pointe est, par conséquent, estimé à moins de 100 Å. Nous obtenons, de façon reproductible, des pointes avec un rapport de forme de 0.8. La nouvelle pointe se situe à environ 1 mm de la surface de la solution électrolytique. La fabrication de chaque pointe prend environ 10 minutes. Pour évaluer la qualité de la pointe pour l'usage du STM, on suit la procédure de Biegelsen et al. [94] décrite ci-haut. Nous trouvons que 80% des pointes produisent de bons balayages. La figure 55 présente une image STM du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) obtenue dans l'air en utilisant le mode courant constant. Le courant était de 1 nA sous une tension appliquée de 50 mV (pointe positive). L'aire de l'image est de 27 Å X 14 Å et aucun traitement n'a été effectué.

### 5.5. Calibration et performance du STM

La calibration du tube piézoélectrique scanner s'est effectuée en deux parties. Premièrement, pour calibrer le tube dans le plan d'un échantillon (mouvement latéral), nous avons balayé la surface du HOPG. Sachant que la distance entre deux atomes est de 2.46 Å alors pour un nombre donné d'atomes dans une image, la sensibilité selon x-y du tube scanner obtenue est de 100 Å/V. La sensibilité du scanner selon z a été choisie d'après la littérature, soit 60 Å/V. Pour déterminer de façon précise la sensibilité selon z, il aurait fallu balayer un



(a)



(b)

Figure 54. Images de microscope électronique à balayage (SEM) d'un fil de tungsten après un traitement électrochimique sous une tension ac dans 2 M NaOH. (a) Image SEM de faible résolution de la pointe de tungsten. (b) Image SEM à haute résolution de la région extrême. La forme de la pointe est approximativement exponentielle et caractérisée par un rapport de forme faible.

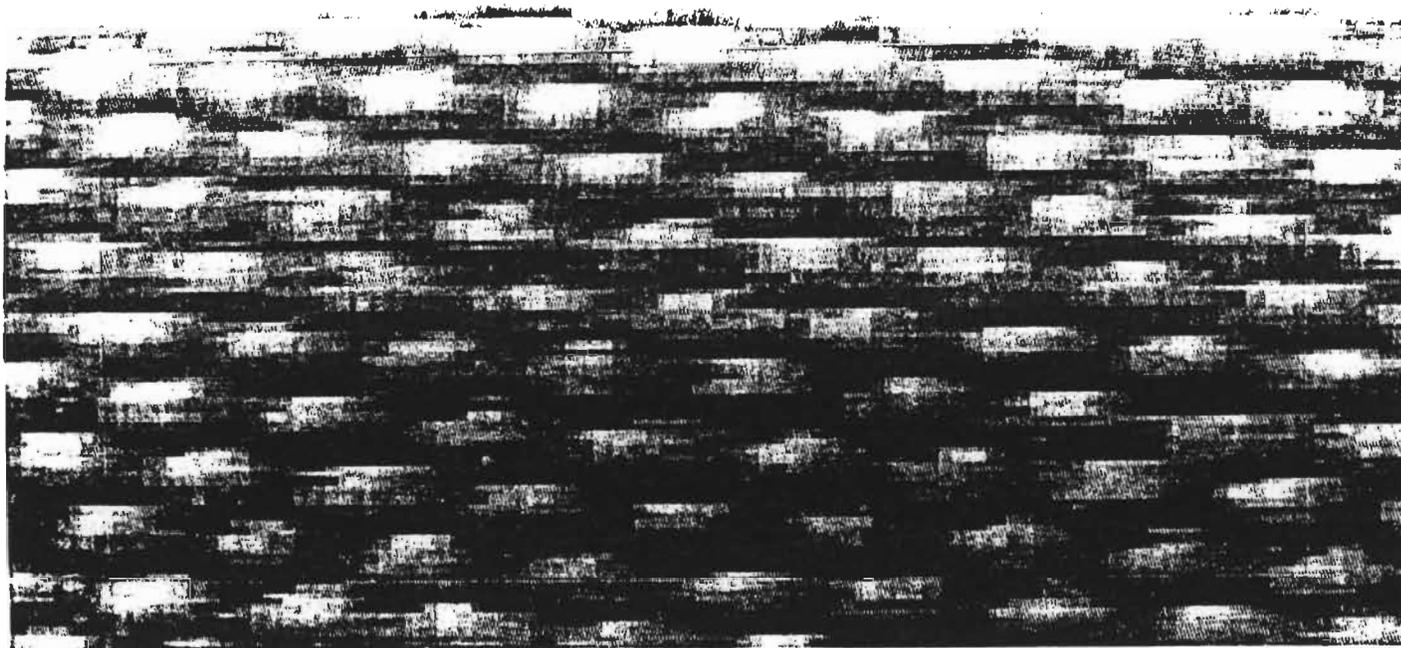


Figure 55. Image STM du HOPG à l'air ambiant et à la température de la pièce. Le courant tunnel était de 1 nA et la tension appliquée était de 50 mV (pointe positive). Les dimensions de l'image sont de 27 Å x 14 Å. Aucun traitement d'image n'a été fait.

échantillon dont la hauteur des sauts est connue avec précision. Mais les informations pertinentes concernant les applications biologiques de notre domaine ne nécessitent pas la précision de ce paramètre. Quoique la calibration de notre tube scanner nous permet un domaine de balayage selon  $x$  et  $y$  de  $1\ \mu\text{m}$ , nous avons limité celui-ci à  $6000\ \text{Å}$  avec une résolution de  $0.1\ \text{Å}$  afin de minimiser les effets de l'hystérèse.

Le microscope à effet tunnel présenté dans ce chapitre démontre une bonne performance. La dérive thermique latérale, évaluée à partir de la comparaison d'une image prise à deux intervalles de temps, est environ de  $2\ \text{Å}/\text{min}$  tandis que la dérive thermique verticale, estimée en laissant le STM en courant tunnel (sans balayage) durant plusieurs heures, est approximativement  $1.5\ \text{Å}/\text{min}$ . Toutefois, nous avons remarqué que ces valeurs dépendent des conditions atmosphériques dans lequel nous opérons le STM. Par exemple, durant l'été, le taux d'humidité est très élevé dans les laboratoires et on obtient alors des variations importantes de ces valeurs et ceci empêche une bonne stabilisation de la dérive thermique. La pointe peut dériver lentement vers l'échantillon résultant ultimement en un contact destructeur de la pointe. Néanmoins, durant les périodes sèches, le schéma compensé de notre design minimise de façon très satisfaisante la dérive thermique lorsque nous attendons une quinzaine de minutes avant d'effectuer un balayage.

Nous avons installé le STM au sous-sol d'un bâtiment afin de diminuer l'influence des vibrations puisque des tests effectués préalablement à un étage supérieur nous démontrent un effet indésirable de ces vibrations sur les

déplacements de la pointe. La prise d'images du HOPG à plusieurs vitesses de balayage, sur différentes aires et à différents moments de la journée indique une faible influence des vibrations internes et externes sur le STM pour des conditions régulières de fonctionnement. La limite de la vitesse de balayage est imposée par le système de contrôle électronique. Cependant, un bruit sec et strident ou encore un bruit sonore près du STM entraîne des déplacements incontrôlables de la pointe. La prise de mesure le soir éliminait ces facteurs gênants et imprévisibles. Donc, notre but de construire un microscope peu sensible aux vibrations interne et externe a été atteint grâce à un design rigide, compact et simple .

Le système d'approche effectue une approche non destructive et reproductible. En général, nous obtenons un courant tunnel très rapidement avec ce type de système d'approche soit en moins d'une minute. Toutefois, la réussite de cette approche dépend de certains facteurs. Un premier facteur est la géométrie de la pointe. Lorsque la pointe tunnel se caractérise par une forme élancée (comme un fouet) alors, non seulement, le courant tunnel est très instable, mais de plus, la pointe finit inévitablement par s'enfoncer dans l'échantillon. Quelquefois, il est impossible d'établir de courant tunnel, la pointe touche immédiatement l'échantillon. Un deuxième facteur est l'état de l'échantillon. Lorsqu'un échantillon reste exposé trop longtemps aux poussières atmosphériques, un contact entre la pointe et l'échantillon se produit plus fréquemment. Évidemment, plus la conductivité d'un échantillon est faible, plus il devient difficile d'obtenir un approche réussie. Finalement, un dernier facteur est l'ajustement du système de contrôle électronique. Dans le cas d'un échantillon

peu conducteur, il faut s'assurer d'avoir sélectionné, avant l'approche, un faible courant tunnel. Aussi, toutes les caractéristiques du système doivent être réglées de telle sorte que la réponse de la boucle de rétroaction soit très rapide.

Le système de contrôle électronique impose des limites sur la performance du STM. D'abord, le bruit provenant du 60 cycles des alimentations limite notre résolution verticale à 0.15 Å rms. Quant à la résolution latérale, qui dépend de la pointe, nous obtenons facilement la résolution atomique. Quant à la vitesse maximale de balayage, elle est limitée par le convertisseur courant/tension. En effet, pour éliminer les oscillations de la boucle de rétroaction, nous avons placé en parallèle avec la résistance de 10 M $\Omega$  du convertisseur un condensateur de 1.6 pF, résultant en un filtre passe-bas. Ce filtre se caractérise par une fréquence de coupure de 10 kHz. Donc, plus la fréquence de balayage approche cette fréquence de coupure, plus la réponse de la boucle de rétroaction devient instable, c'est-à-dire qu'il y a présence d'une oscillation parasite. Pour éviter cet effet, on balaie l'échantillon à une vitesse inférieure à 5 kHz. Finalement, comme il a été souligné dans le chapitre précédent, l'ajustement des différents paramètres du système électronique détermine la validité de la mesure STM.

CHAPITRE VI  
ÉTUDE DES FILMS LANGMUIR-BLODGETT DE CHLOROPHYLLE *a*  
PAR LA MICROSCOPIE À EFFET TUNNEL

6.1. Méthodes de préparation des échantillons biologiques et organiques

L'application du microscope à effet tunnel sur des matériaux conducteurs et semi-conducteurs est maintenant bien établie. Ces matériaux produisent un courant tunnel suffisant pour que l'on puisse obtenir une image STM. Mais, les substances biologiques ont des caractéristiques bien différentes des métaux et des semi-conducteurs. Ces molécules sont peu conductrices ou isolantes. Elles requièrent l'utilisation d'un substrat pour leur déposition. Elles ont souvent une structure élastique et mobile. Elles sont susceptibles de subir un effondrement de la structure dû à la tension de surface durant le séchage à l'air ou encore un effondrement d'origine thermique provoqué par une déstabilisation de la structure supramoléculaire préalablement séchée à froid puis exposée à l'air. Par conséquent, une approche différente s'imposait pour pouvoir appliquer la technique du STM sur ces molécules organiques et biologiques. Nous voyons que la méthode de préparation de l'échantillon peut influencer la mesure STM. Dans la littérature, on dénombre quatre approches, chacune utilisée en fonction des caractéristiques de la molécule, pour imager ces échantillons avec le STM, soient la déposition de l'échantillon sur un substrat conducteur, la déposition d'un échantillon ombragé d'un métal lourd sur un substrat conducteur, le cryodécoupage, la modification du STM pour en faire un microscope à force atomique (AFM). La microscopie à force atomique ne sera pas traitée dans ce

chapitre pour éviter d'alourdir la thèse étant donné l'ampleur de ce sujet. Dans cette section nous parlons des diverses méthodes de préparation de l'échantillon organique et biologique utilisées pour la microscopie à effet tunnel.

### 6.1.1. Les substrats

Tous les échantillons organiques et biologiques nécessitent qu'on les dépose sur un substrat conducteur pour faciliter l'application de la tension entre la pointe et l'échantillon. Le substrat conducteur doit être inerte et plat sur de grandes aires afin que sa structure n'interfère pas avec celle de la molécule. Il doit demeurer propre sur de longues périodes lorsque nous effectuons des expériences dans l'air. Une surface contaminée (et/ou une pointe contaminée) donne une image bruyante. Un autre point important lors de la déposition de notre échantillon sur le substrat est la force d'interaction qui les unit. Certains substrats possèdent un très faible potentiel de surface. Il en résulte que les molécules adsorbées sont quelquefois facilement déplacées par la pointe tunnel dû à la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon rendant l'obtention d'une image STM impossible (voir le chapitre II traitant de cette force d'interaction pointe-échantillon). Et enfin, nous devons très bien connaître la structure fine du substrat pour bien la distinguer de celle de la molécule.

Le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) est le substrat le plus couramment utilisé dans les applications biologiques. Toutefois, ce substrat comporte de nombreux désavantages découverts au fil des années. D'abord, il se caractérise par un très faible potentiel de surface. Les molécules sont, par

conséquent, aisément déplacées par la pointe tunnel lors du balayage. Ce matériau formé d'un empilement de couches montre une structure étrange dans les images STM. Dans certaines images, on voit les atomes sous forme allongée. Ce phénomène résulterait du contact entre la pointe et le HOPG [96]. D'autres images de ce substrat montrent une super-périodicité anormale produite par une désorientation des couches [97]. Dans certaines conditions, les images STM reflètent une superposition des atomes du graphite et des molécules adsorbées [98]. Et enfin, les résultats remettant le plus en question l'utilisation du HOPG comme substrat pour l'étude des biomacromolécules ont été publiés par Clemmer et Beebe [99]. Dans les images du graphite nu, on peut y voir, près des sauts ou des défauts de la surface, des structures périodiques semblables à l'acide désoxyribonucléique (ADN), des flocons ayant différentes formes et de diverses grandeurs pouvant ressembler à des structures de protéines ou d'autres molécules biologiques. En raison de la difficulté à interpréter les images de certains échantillons déposés sur le graphite, plusieurs autres substrats tels que l'or, le silicium oxydé, le disulfure de molybdène sont utilisés. Plusieurs auteurs [13] ont publié des images d'échantillons organiques et biologiques en se servant de cette méthode de préparation. Toutefois, la physique fondamentale expliquant la génération du contraste dans une image demeure insatisfaisante dû au fait que ces molécules sont isolantes ou très peu conductrices.

#### 6.1.2. Substrat conducteur et échantillon ombragé

Une autre approche pour imager les molécules biologiques et organiques peu conductrices ou isolantes consiste à adsorber l'échantillon sur un substrat et

ensuite y déposer un mince film métallique [13]. Cette méthode permet de contourner les problèmes suivants. Nous pouvons maintenant prendre des images de toutes les molécules, ce qui s'est avéré impossible avec la méthode de la section précédente. Elle élimine le problème de déformation de l'échantillon causée par l'interaction entre la pointe et le spécimen sous observation. Un autre problème fréquemment rencontré avec les supramolécules est l'effondrement de la structure lors du contact avec l'air ambiant. En effet, Stemmer et al. [100] ont remarqué que le séchage à l'air de la membrane poreuse introduisait un effondrement sévère du spécimen. Une façon de contourner cet inconvénient consistait à sécher à froid l'échantillon. Mais, ces échantillons ne pouvaient être transférés à l'air ambiant sans subir une transformation structurale. En déposant une mince film conducteur, on obtient une structure stable et conductrice.

Cette méthode révélera fidèlement la structure des molécules à condition que nous respections un critère; le film mince doit fournir une contribution structurale minimale à la surface de l'échantillon sous observation. On utilise, à cet effet, deux types d'alliage pour fabriquer ces films minces soient le platine-carbone (Pt-C) et le platine-iridium-carbone (Pt-Ir-C). Le carbone empêche l'oxydation et le groupement du métal lors du contact avec l'air. Selon Amrein et al. [101], les films faits à partir de l'alliage platine-iridium-carbone sont moins granuleux que les films de platine-carbone mais assez épais pour avoir une bonne stabilité du courant tunnel et ainsi obtenir des images. L'application de cette méthode a été faite, en particulier, sur des films LB d'acide diynoïque [102] et sur les complexes recA-ADN [103].

### 6.1.3. Le cryodécapage

Une troisième approche s'appliquant aux biomembranes est le cryodécapage. On congèle rapidement la membrane pour éliminer les mouvements thermiques qui pourraient masquer les caractéristiques d'intérêt. Puis, on la sectionne le long des hydrocarbures à l'intérieur de la bicouche et on ombrage chaque partie avec un métal lourd. Cependant, comme dans la méthode précédente, la déposition d'un film métallique nécessite le recours d'un système à vide et, par conséquent, le cryodécapage impose des limites similaires à la microscopie électronique. Cette technique compte une seule application sur une bicouche de di-myristoyl-phosphatidyl-choline dans sa phase ondulée [104].

## 6.2. Études des films Langmuir-Blodgett par le STM

La méthode des films Langmuir-Blodgett (LB) est une des techniques couramment utilisées pour déposer des films minces et uniformes de molécules amphiphiles sur des substrats. Elle a ouvert de nouvelles aires dans plusieurs domaines grâce à la réalisation possible de l'assemblage de molécules individuelles en une architecture hautement ordonnée. En particulier, les chercheurs ont vu une possibilité de repousser les limites actuelles en optoélectronique et en électronique moléculaire en utilisant les matériaux organiques ordonnés [105]. Cet aspect excitant des films LB a aussi permis d'élargir les recherches en sciences naturelles par la simulation des membranes naturelles. Pour bien comprendre les propriétés physiques de ces films, il est essentiel d'obtenir une caractérisation détaillée de leur structure sur le substrat.

Plusieurs techniques ont été appliquées pour tenter de déterminer la structure [106]. Cependant, il demeure difficile de comprendre, de façon non ambiguë, le mécanisme d'assemblage des molécules. Avec le développement du STM, il devient possible de faire l'investigation directe de la structure des films LB.

### 6.2.1. Technique des films Langmuir-Blodgett [107]

L'étape préliminaire à la fabrication des films LB consiste à former une monocouche stable à l'interface liquide-vapeur à l'aide d'un bain Langmuir (figure 56). Les molécules utilisées à cet effet sont dites amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Notons que toutes les molécules amphiphiles ne forment pas nécessairement une monocouche; c'est la balance entre la partie hydrophobe et la partie hydrophile qui détermine leur capacité à produire une monocouche stable à l'interface. Pour créer la monocouche, nous déposons une petite quantité de solvant volatil, (dans lequel les molécules amphiphiles sont solubilisées) sur la surface du liquide du bain Langmuir. Le solvant s'étale rapidement sur toute la surface disponible du liquide et ensuite s'évapore, laissant les molécules amphiphiles étalées à la surface du liquide sous forme de monocouche. La partie hydrophile de la molécule est alors en contact avec le liquide tandis que la partie hydrophobe reste à l'extérieur du liquide (figure 56a). Les molécules amphiphiles ont alors une très faible interaction entre elles et n'influencent pratiquement pas la tension de surface du liquide. On utilise ensuite une barrière mobile pour réduire l'aire de la surface disponible pour la monocouche. Au fur et

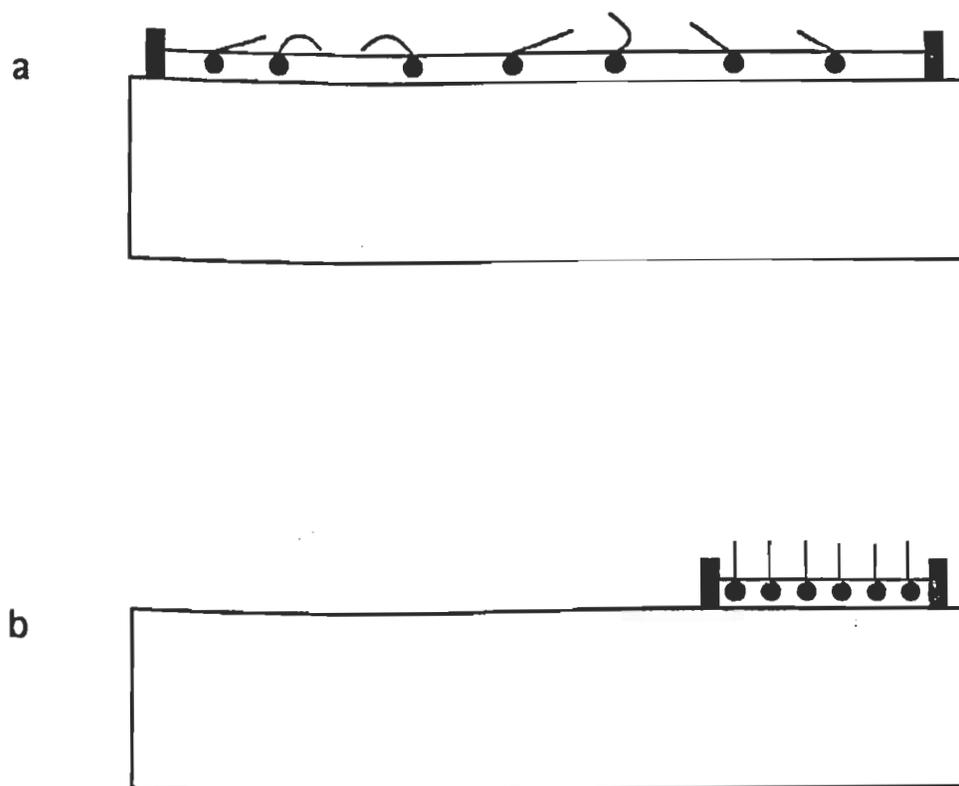


Figure 56. Méthode de fabrication des monocouches à l'interface air-eau. (a) Étalement des molécules sur la sous-phase liquide. (b) Compression des molécules résultant en une monocouche de structure ordonnée. [16]

à mesure que la barrière comprime les molécules, le film monomoléculaire adopte une structure ordonnée (figure 56b). On peut alors commencer le transfert des molécules sur un substrat pour former un film LB. Notons qu'il existe une aire minimale occupée par chaque molécule au-delà de laquelle la monocouche s'effondre et devient une multicouche formée de molécules désordonnées.

Il existe différents modèles de préparation des films LB selon la nature du substrat (hydrophile ou hydrophobe) et du type de molécule utilisée (figure 57). Ces trois méthodes de déposition des molécules utilisent une orientation verticale du substrat. La déposition X nécessite un substrat hydrophobe. Lorsqu'on plonge le substrat dans la monocouche, la partie hydrophobe des molécules adhère sur le substrat résultant en une monocouche (figure 57a). Nous retirons ensuite le substrat du liquide. En plongeant à nouveau le substrat dans le liquide, une autre couche adhère à la monocouche déjà présente pour former une bicouche. Nous retirons à nouveau le substrat et la procédure se continue ainsi de suite pour la formation de multicouches. Notons que ces films LB sont instables dû au fait que la partie hydrophile est exposée à l'air ambiant. La déposition Y (figure 57b) nécessite aussi un substrat hydrophobe. Comme dans la déposition précédente, une monocouche adhère au substrat, via la partie hydrophobe des molécules, lors de son entrée dans le liquide. Mais, lorsque nous retirons le substrat du liquide, une autre couche se dépose pour former une bicouche. La partie hydrophobe de ces films exposée à l'air ambiant les rend plus stable. Cette méthode de préparation des films LB est la plus couramment utilisée. Avec la déposition Z (figure 57c), les molécules se déposent sur le

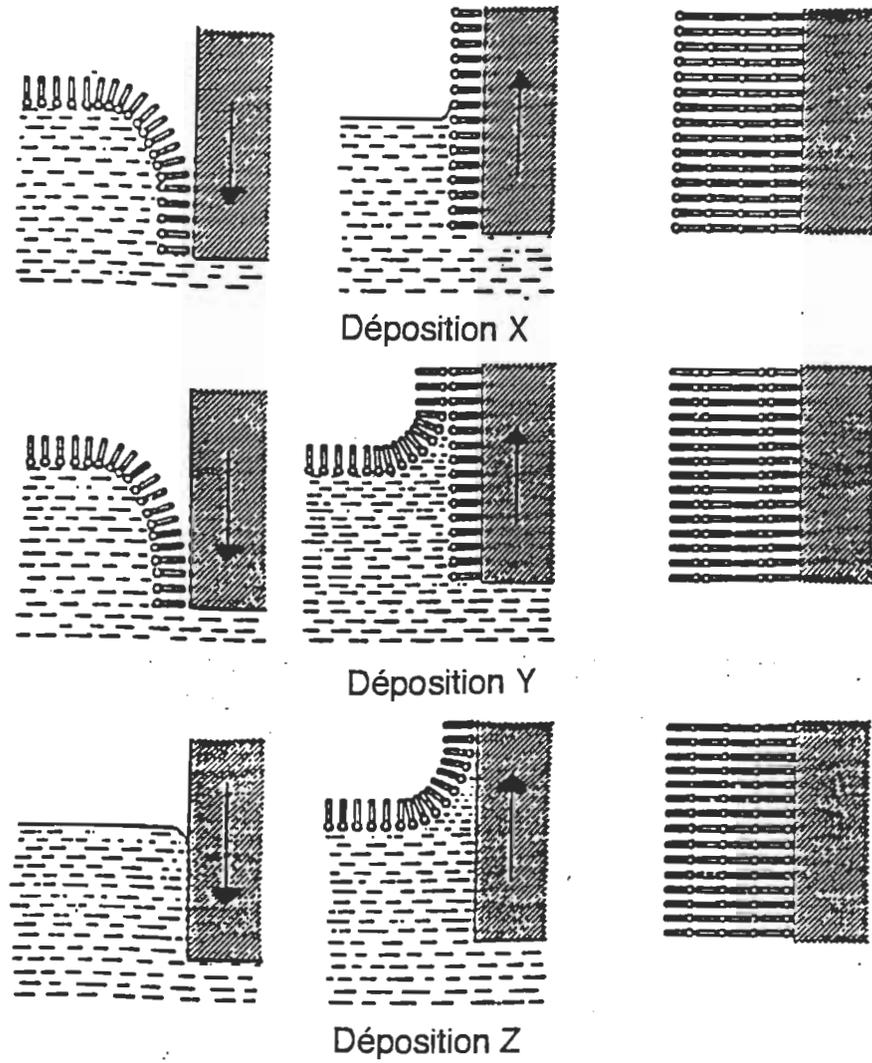


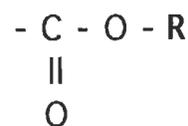
Figure 57. Modèles de déposition des molécules sur le substrat. (a) Déposition X. (b) Déposition Y. (c) Déposition Z. [108]

substrat, via la partie hydrophile, lorsque nous le retirons du liquide. Lors de l'entrée du substrat dans le liquide, aucune film s'y dépose. Après un deuxième retrait du film du liquide, une seconde couche se dépose de telle sorte que la partie hydrophobe des molécules fait face à l'air ambiant. Pour former des monocouches LB stables (la partie hydrophobe est exposée à l'air ambiant), on recourt à la méthode de déposition Z.

### 6.3. Les films Langmuir-Blodgett de chlorophylle a:

#### 6.3.1. Structure de la chlorophylle a

La molécule de chlorophylle a (figure 58) se classe parmi les macromolécules. Elle comprend deux parties principales: la partie hydrophile, le macrocycle, et la partie hydrophobe, la chaîne aliphatique. Dans le macrocycle, on identifie les quatre anneaux pyrroliques, notés I, II, III et IV, centrés sur un atome de magnésium, typique de la famille des porphyrines. L'atome central de magnésium se situe au-dessus du plan du macrocycle. Attachés à ces anneaux, on retrouve un groupement vinyle ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), un groupement éthyle ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) et les groupements méthyle ( $-\text{CH}_3$ ). Un cinquième anneau, unique à la famille des chlorophylles, complète le macrocycle. Sur cet anneau se situe un groupement ester



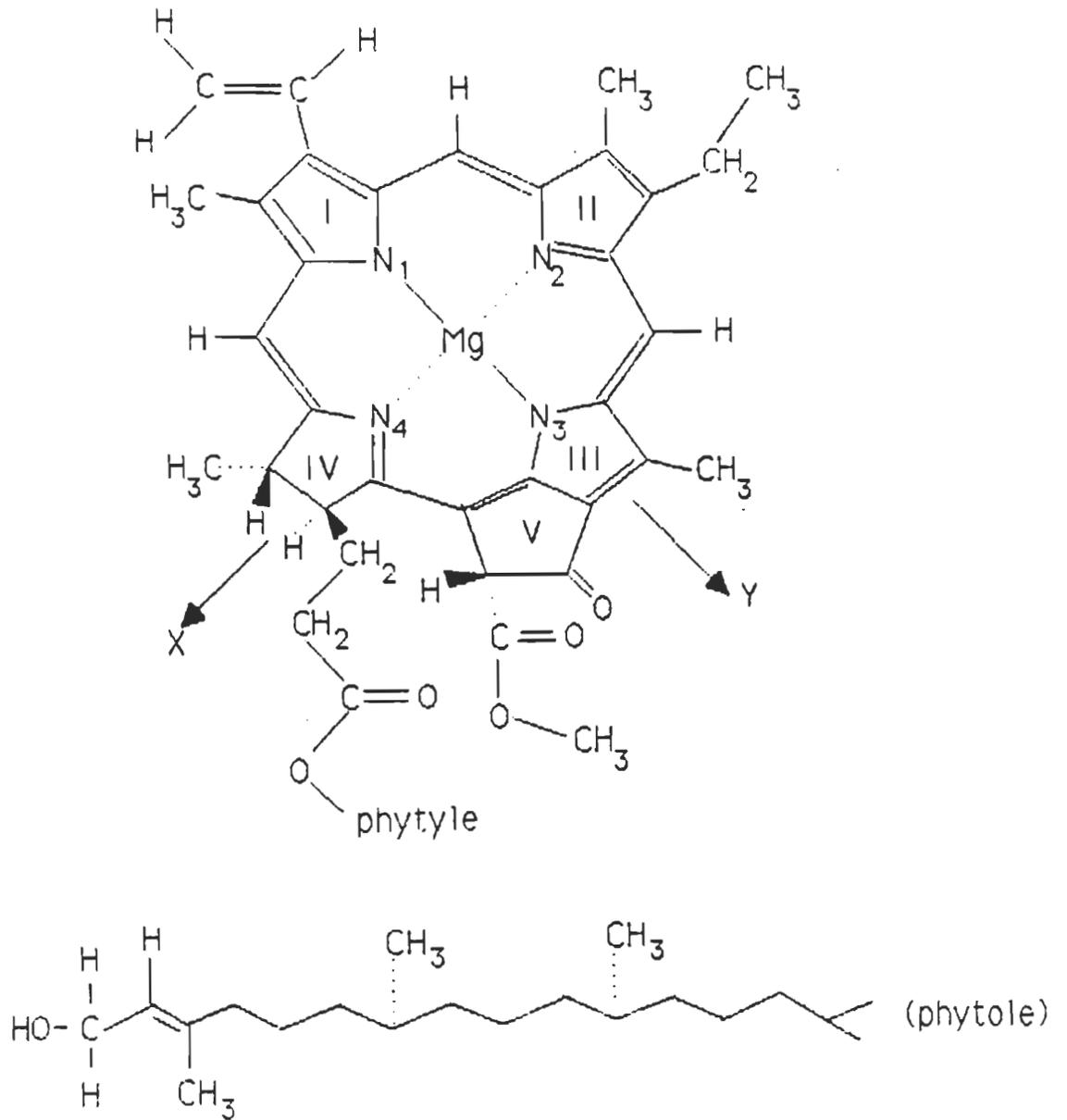
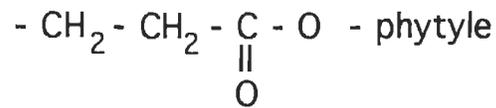


Figure 58. Molécule de chlorophylle a.

où **R** représente le groupement  $-\text{CH}_3$ . La seconde partie principale de la chlorophylle a, la chaîne aliphatique,



se rattache au macrocycle par l'anneau IV. On reconnaît un autre groupement ester dans cette chaîne.

La molécule de chlorophylle a possède les propriétés de donneur et d'accepteur d'électron. Parmi l'ensemble des groupements identifiés sur la molécule, certains se définissent comme des groupements fonctionnels d'oxygène (donneurs d'électron). L'anneau V comprend un groupement cétonique  $\text{C}=\text{O}$  et un groupement ester tandis que la chaîne aliphatique inclut un autre groupement ester. Pour sa part, l'atome central de magnésium établit le rôle d'accepteur de la molécule de chlorophylle a. À partir des expériences, on accepte généralement que les positions de coordination ou sites de liaisons électrostatiques de l'atome de magnésium soient non saturés permettant à la molécule d'agir comme accepteur en présence d'un donneur d'électron. Elle se lie alors à une ou deux molécules, dans lequel cas, on lui associe un nombre de coordination de 5 ( $\text{Chl-L}_1$ ) ou 6 ( $\text{Chl-L}_2$ ) respectivement. Une nette préférence pour la liaison  $\text{Chl-L}_1$  semble indiquer que l'atome de magnésium se situe au-dessus du cycle conjugué.

### 6.3.2. Préparation des films LB de chlorophylle a

Nous avons extrait la chlorophylle a de feuilles fraîches d'orge et pour ensuite la purifier selon la méthode décrite par Omata et Murata [109]. Le pigment, dissous dans une solution de benzène ( $2 \times 10^{-4}$  M), est alors étalé sur la sous-phase aqueuse. Le volume d'étalement est de 250  $\mu$ l. On laisse évaporer le benzène sous atmosphère d'azote pendant 20 minutes. L'eau de la sous-phase avait été préalablement filtrée et déionisée dans un système de filtration (Nano-Pure, Barnstead) et ensuite bi-distillée à l'aide d'un appareil de quartz (Heraeus Quarzschmelze Gmb H). On ajoutait alors un tampon de phosphate ( $4 \times 10^{-4}$  M, pH 8.0) à cette sous-phase traitée. Avant chaque expérience, le benzène (Fisher Spectranalysed) est distillé à 80°C dans une colonne Vigreux de 30 centimètres. Tous les films LB sont fabriqués à partir d'un bain non commercial dans les mêmes conditions: déposition de 51 couches, température de  $22.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , humidité de 65%, pression de déposition de  $20.0 \pm 0.1$  mN  $\text{m}^{-1}$  et une vitesse de plongée du substrat de 3.5 mm/min. On laisse sécher la première bicouche déposée sur le substrat durant 30 minutes pour s'assurer d'une bonne adhésion. Puis, on dépose à nouveau une autre bicouche et on laisse sécher pendant 10 minutes. Pour toutes les autres bicouches déposées, le temps entre chaque plongée est de 90 secondes. Les rapports de transfert sont d'environ 98 % et le modèle de déposition est de type Y. Nous utilisons le HOPG comme substrat servant à la déposition des multicouches (grade zya, Union Carbide). Il est d'abord nettoyé dans l'éthanol puis, à l'aide d'un ruban adhésif, on enlève la couche supérieure du graphite pour s'assurer de l'absence de contamination. Dans la figure 59, on montre l'isotherme de pression de surface de la molécule de chlorophylle a.

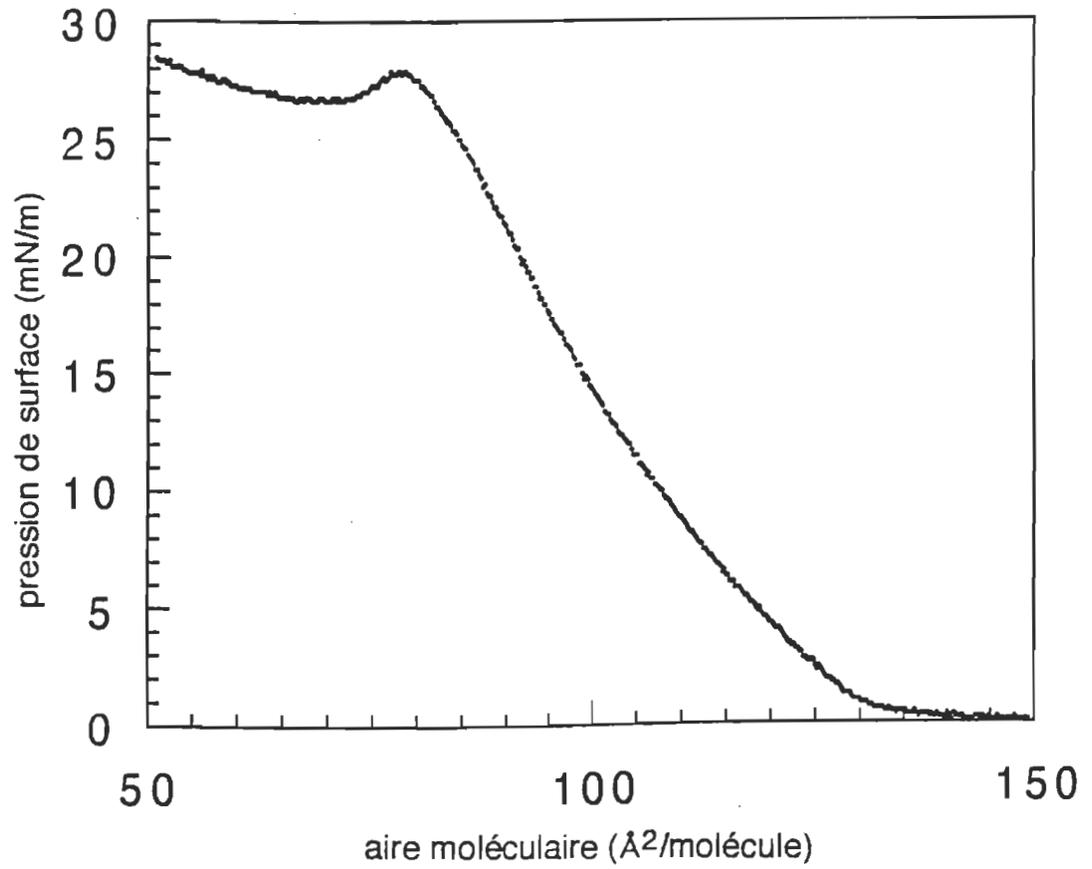


Figure 59. Isotherme de pression de surface de la molécule de chlorophylle a.

### 6.3.3. Les mesures STM

Les mesures STM ont été effectuées à l'air ambiant et à température de la pièce. Dans le chapitre V, on donne une description du STM utilisé et de la méthode de fabrication des pointes. L'étape préliminaire à l'obtention d'un courant tunnel consistait à approcher la pointe à une centaine d'Angström de la surface de l'échantillon puis à attendre 30 minutes. Ceci permettait d'éliminer les distorsions des caractéristiques d'une image dues aux dilatations thermiques des matériaux. Avant d'enregistrer une image, nous effectuons certains tests. D'abord, nous répétons le balayage de l'aire donnée pour s'assurer de la reproductibilité de l'image. Puis, nous augmentons l'aire de balayage et nous prenons une image pour vérifier que l'échelle des caractéristiques suivait. La vitesse de balayage était changée afin de s'assurer que les caractéristiques de l'image ne dépendaient pas d'une instabilité du système électronique ou encore de la pointe tunnel. Nous avons aussi balayé certaines images dans le direction aller seulement et d'autres dans la direction aller-retour nous permettant de vérifier la dépendance possible de l'orientation des caractéristiques par rapport à la direction de balayage de la pointe tunnel. Après un changement de pointe, nous changions l'orientation de l'échantillon pour détecter les effets de la pointe sur l'image. Chacune des images présentées dans cette thèse a été obtenue avec une pointe différente. Les images donnant un courant instable lors de l'approche étaient rejetées. Le temps d'acquisition des images prenait environ deux minutes. La description des paramètres tels que le courant, la tension et l'aire d'une image est donnée dans la figure. Toutes les images ont été acquises dans le mode courant constant.

#### 6.4. Résultats et discussion

Les résultats présentés dans cette section reposent sur des expériences effectuées sur une soixante de films LB de chlorophylle a. Pour obtenir avec succès des images de ces films, nous avons eu à tenir compte de certains facteurs . D'abord, le taux d'humidité influence beaucoup la stabilité d'une image. Plus il est élevé, plus il devient difficile (souvent impossible) de prendre une image. De plus, un taux élevé d'humidité augmente la dérive du STM. La déshumidification de la pièce pendant quelques heures, avant le début de l'expérimentation, est donc recommandée pour atténuer ce facteur. Nous avons aussi constaté que la prise d'une image d'un échantillon préparé la journée précédente est impossible. Donc, nous commençons l'investigation des échantillons environ une trentaine de minutes après leur fabrication. La qualité du film nous donne une indication du succès que nous aurons dans notre tentative d'obtenir une image. En effet, lorsque le film déposé change la couleur du substrat de façon non uniforme, la pointe s'enfonce dans le film et l'image STM montre la structure du HOPG. Et enfin, après la prise des images, nous augmentions la valeur du courant tunnel. Nous obtenions alors un signal très instable à la sortie des amplificateurs de haute tension durant quelques secondes, puis l'image du graphite apparaissait. Ceci nous indiquait que les images obtenues appartenaient bien aux films de chlorophylle a. Dans la section 6.4.1., nous donnons une description générale des images obtenues qui nous permettra de tirer une conclusion sur l'ensemble des résultats. Puis, dans la section 6.4.2., nous donnons une description quantitative des images pertinentes. Notons que toutes les images STM ont subi un redressement du

plan pour éliminer l'effet de pente de l'échantillon. Toutefois, aucun autre traitement mathématique n'a été effectué sur ces images.

#### 6.4.1. Description générale des images STM

La figure 60 illustre des images prises dans les mêmes conditions sur le même échantillon mais sur une aire de balayage différente. Le balayage s'est effectué de gauche à droite. Mais, la figure 60a a été réalisée à partir d'un balayage du haut vers le bas tandis que la figure 60b est issue d'un balayage du bas vers le haut. La comparaison de ces images nous montre qu'il existe une différence dans la direction de l'inclinaison des caractéristiques du film par rapport à la verticale. Ces images démontrent la présence d'une force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Lorsque la pointe balaie l'échantillon du haut vers le bas, elle tire l'échantillon à la fois vers le bas et vers la droite produisant des caractéristiques inclinées dans la direction " $\backslash$ ". Lors du balayage de la pointe du bas vers le haut, elle tire la molécule à la fois vers le haut et vers la droite. Il en résulte une caractéristique inclinée vers la direction " $/$ ". Néanmoins, les dimensions des caractéristiques de ces images (#1 et #2), c'est-à-dire chacune des bosses, sont similaires.

Pour obtenir de l'information à l'échelle moléculaire, nous avons pris la FFT des images de la figure 60 (figure 61). Une caractéristique générale de ces spectres est le manque de définition des marques brillantes. Habituellement, une périodicité bien définie nous donne un point brillant dans la FFT. Or, les spectres des images #1 et #2 nous donnent des barres brillantes ce qui indique

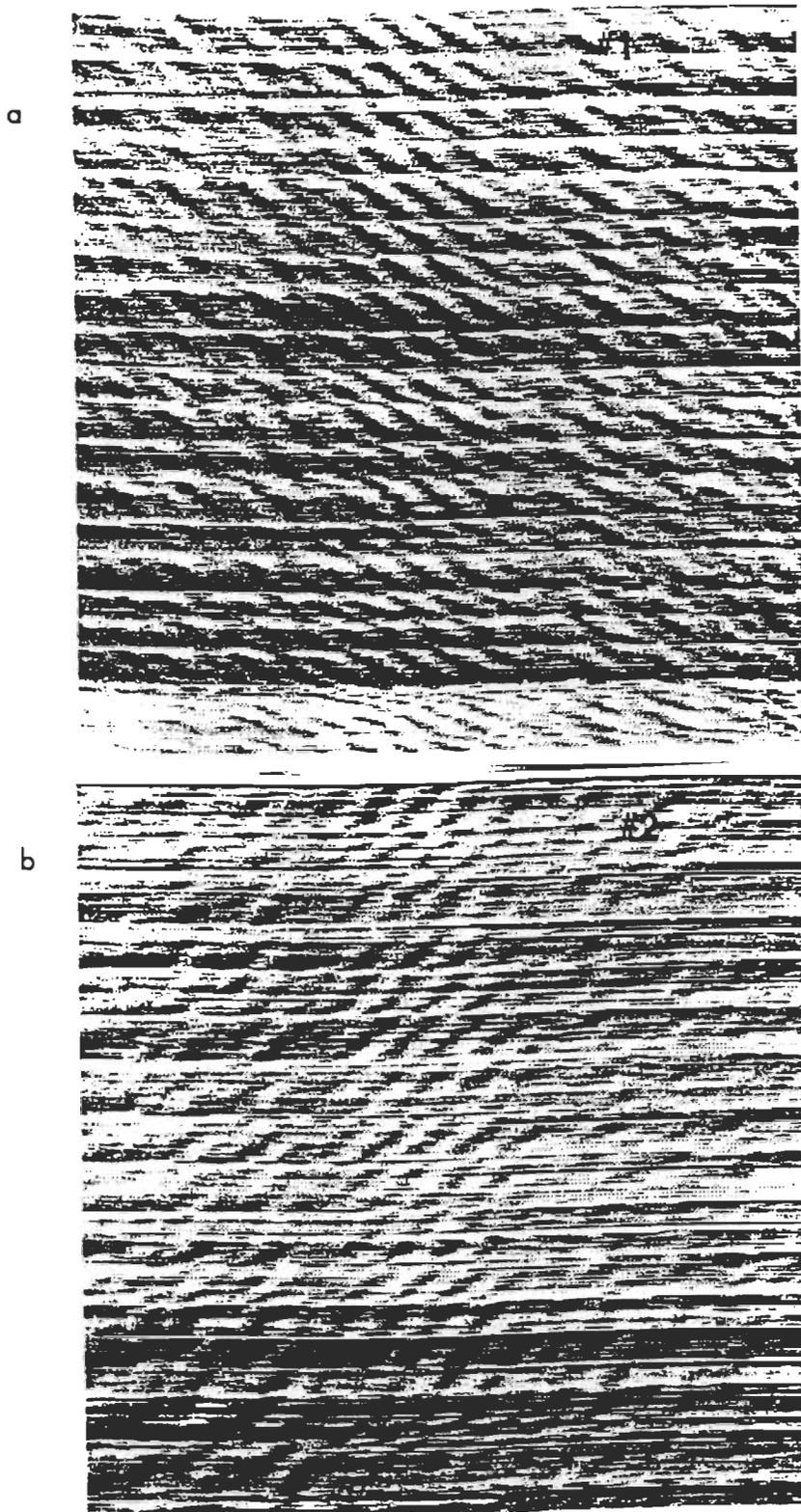


Figure 60. Images STM d'un film LB de chlorophylle a. Les dimensions des images sont de 141.6 Å X 141.6 Å. La tension est - 118 mV et le courant tunnel est de 0.5 nA. (a) L'image est balayée du haut vers le bas. (b) L'image est balayée du bas vers le haut.

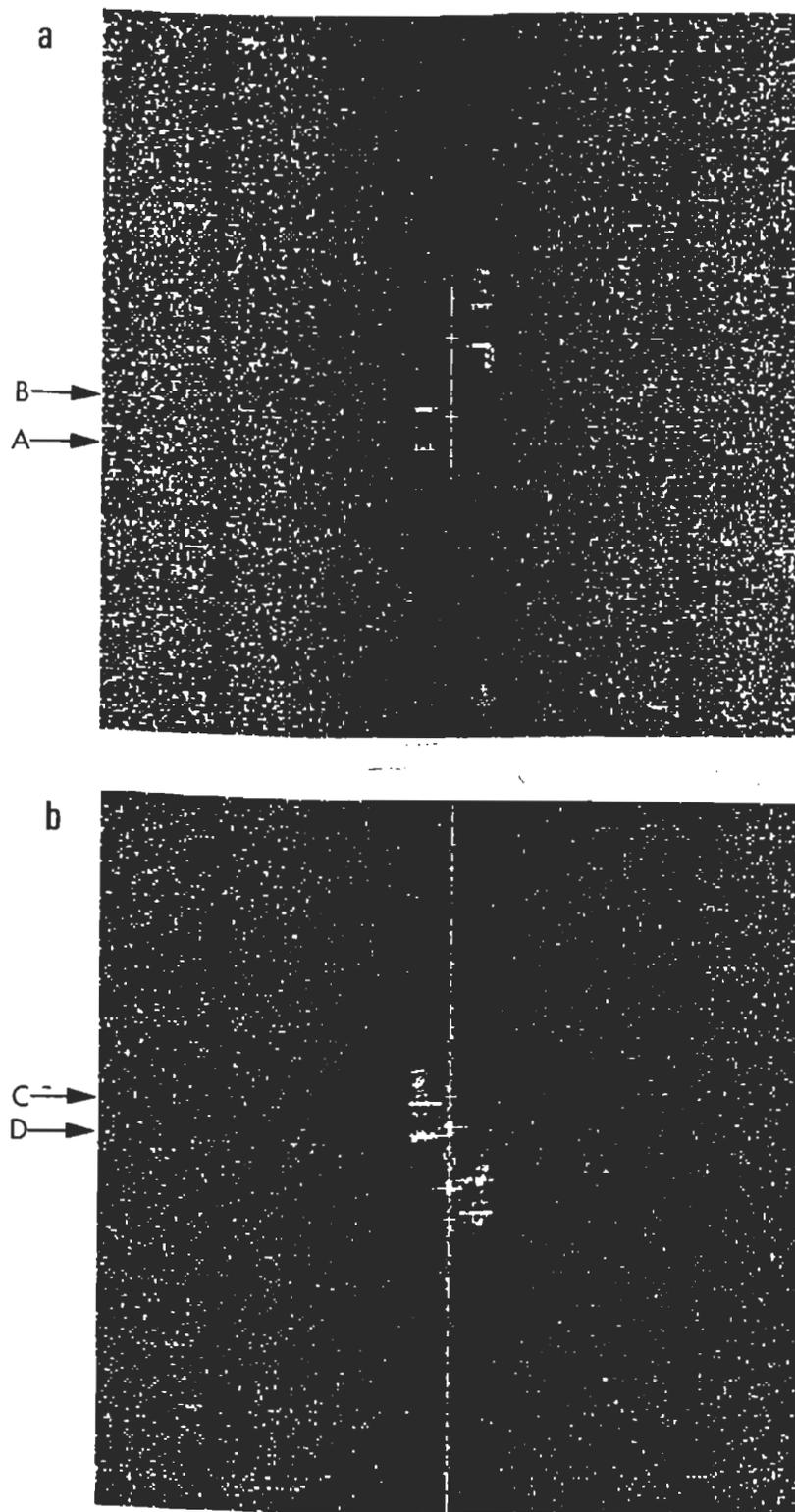


Figure 61. Les FFTs des images #1 et #2. (a) La FFT de l'image #1 nous donne deux distances périodiques de 3.7 Å (point A) et de 6.9 Å (point B). (b) La FFT de l'image #2 nous donne des distances périodiques de 4.4 Å (point C) et de 7.2 Å (point D).

une périodicité moins bien définie dans le film. Dans la figure 61a, le spectre de l'image #1 nous indique qu'il existe deux distances périodiques dans l'échantillon, soient la distance approximative de 3.7 Å (point A) et la distance approximative de 6.9 Å (point B). Dans la figure 61b, les distances périodiques diffèrent légèrement. La FFT de l'image #2 nous donne une distance périodique approximative de 4.4 Å (point C) et une distance périodique approximative de 7.2 Å (point D). Nous pouvons tirer une première conclusion. La structure sur l'ensemble de la surface d'un film est uniforme. De plus, il y a présence d'une interaction pointe-échantillon uniforme sur l'ensemble de la surface.

Dans la figure 62, nous présentons des images, prises dans les mêmes conditions, de deux films de chlorophylle a issus de deux dépositions. Nous avons utilisé le mode aller pour prendre ces images. Dans la figure 62a, le film est constitué d'un ensemble de caractéristiques sous forme de bâtons. Ces caractéristiques ont différentes dimensions, les plus grosses étant localisées à gauche de l'image et les plus petites étant localisées à droite de l'image. La bande embrouillée (région 1) apparaissant à l'extrémité gauche de l'image est due à un défaut de programmation du contrôle des rampes de tension des axes X et Y sur le tube piézoélectrique. En effet, chaque fois que nous changeons de ligne de balayage, le tube doit effectuer un saut brusque (pour une grande aire), provoquant ainsi des changements rapides dans le courant tunnel. Comme il n'y a pas de temps d'arrêt après chaque changement de ligne dans le programme de contrôle du tube, la pointe ne peut se stabiliser correctement. Il faudrait donc ajouter un temps d'arrêt au début de chaque ligne de balayage pour éliminer cette bande. Dans le bas de l'image, nous voyons une cassure dans le film

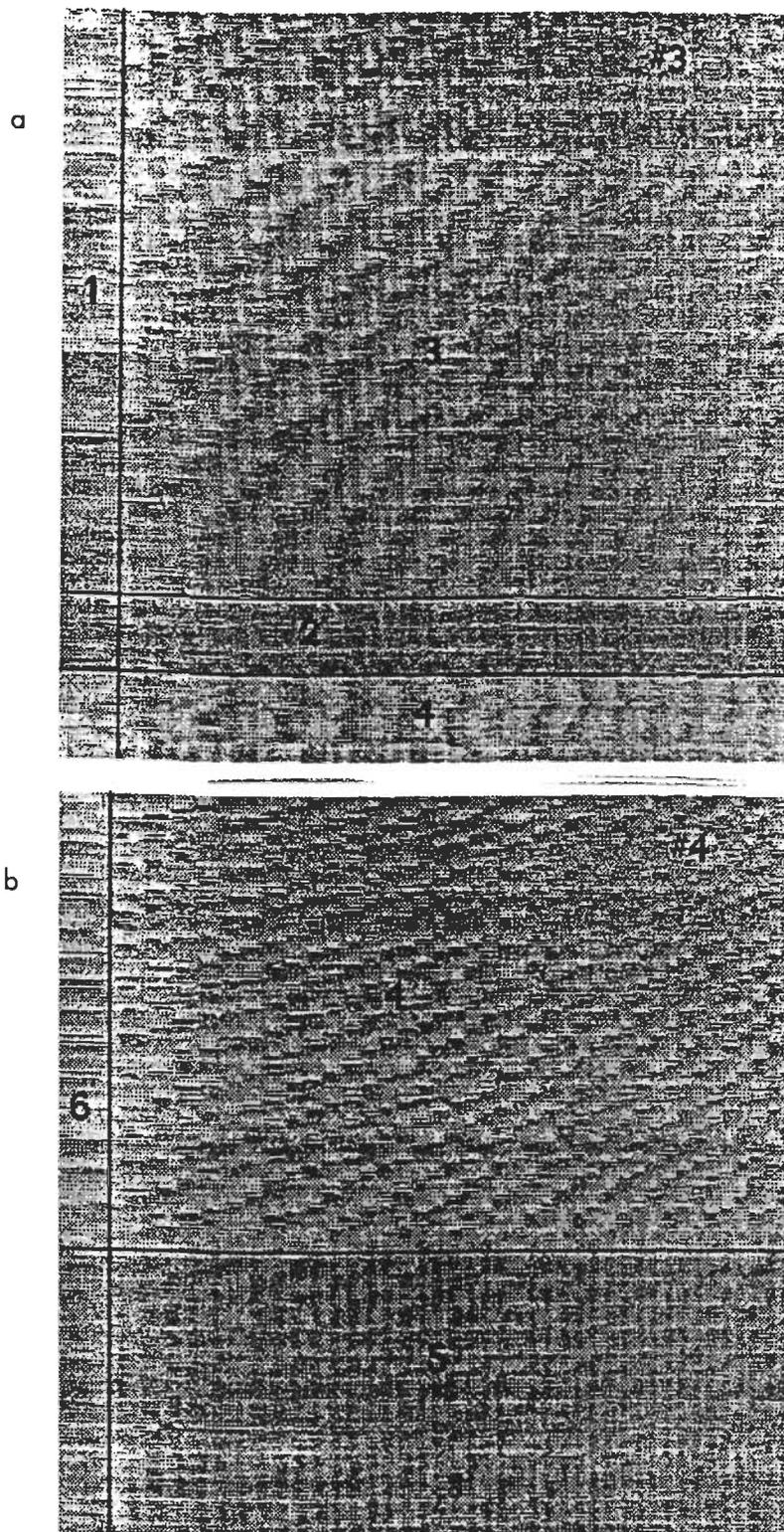


Figure 62. Images STM d'un film LB de chlorophylle a. Les dimensions des images sont de 188.8 Å X 188.8 Å. La tension est - 118 mV (pointe négative) et le courant tunnel est de 0.5 nA. Les images proviennent de deux dépositions.

(région 2) séparant deux régions de structure similaire (régions 3 et 4). Dans la figure 62b, l'image montre une vue d'ensemble différente de l'image 62a. Toutes les caractéristiques du film apparaissent approximativement de la même dimension et la distance qui les sépare est uniforme. Dans la région 5, on voit une superposition de deux structures, une structure similaire à la région 4 et une autre structure formée de barres parallèles. Cette structure formée de barres parallèles apparaît soudainement lors du balayage de l'échantillon, sans avoir changé les conditions expérimentales. Nous l'attribuons à une oscillation du système électronique due à un changement de structure de la pointe ou encore à un bruit environnant. Et enfin, nous retrouvons, comme dans la figure 62a, une bande embrouillée (région 6). Donc, la comparaison de ces deux images nous indique que l'interaction pointe-échantillon est beaucoup plus forte dans l'image #3 que dans l'image #4.

Nous comparons maintenant les distances périodiques dans ces deux films à l'aide de la FFT (figure 63). D'abord, nous remarquons que les marques brillantes se présentent sous forme de point indiquant une meilleure définition de la périodicité dans le film. Étant donné le manque d'uniformité de l'image #3, nous avons fait deux FFTs sur deux régions différentes. Dans la région 1, la FFT (figure 63a) nous donne une distance périodique de 4.1 Å (point A) et une autre distance périodique de 7.7 Å (point B). Dans la figure 63b (région 2), la FFT révèle deux distances périodiques de 5.4 Å (point D) et de 12.2 Å (point C). À titre de comparaison, nous avons pris deux FFTs sur deux régions différentes dans l'image #4. La figure 63c nous montre la FFT de la région 3. Nous trouvons des distances périodiques de 6.7 Å (point E) et de 4.8 Å (point F). Dans la région

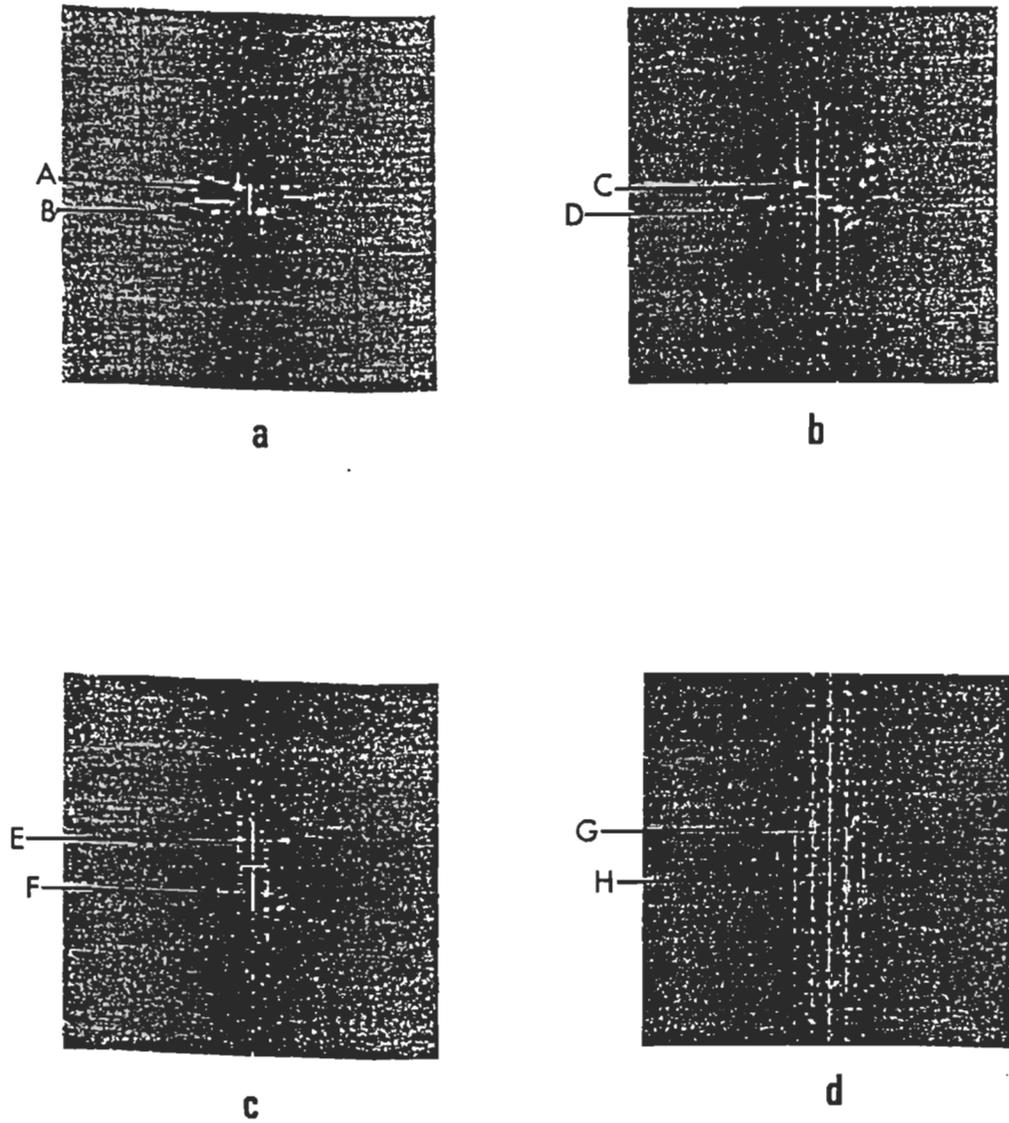


Figure 63. Les FFT de l'image #3 sur deux aires différentes nous donnent les distances périodiques de (a) 4.1 Å (point A) et 7.7 Å (point B) et de (b) 5.4 Å (point D) et 12.2 Å (point C). La FFT de l'image #4 nous donne des distances périodiques de (c) 6.7 Å (point E) et 4.8 Å (point F) et de (d) 4.8 Å (point G) et 6.4 Å (point H).

4, nous obtenons de la FFT (figure 63d) des distances périodiques de 4.8 Å (point G) et de 6.4 Å (point H). Donc, les FFTs de deux régions différentes de l'image #4 sont à peu près identiques contrairement aux FFTs de l'image #3. Par conséquent, nous tirons une deuxième conclusion. La structure du film change d'un échantillon à l'autre, affectant la périodicité dans le film. Et l'amplitude de la force d'interaction pointe-échantillon varie en fonction de la structure du film.

Nous avons poussé notre investigation un peu plus loin. Dans la figure 64, nous présentons des images de deux échantillons déposés en même temps. Nous voyons clairement que la structure de chacun de ces films diffère totalement. De plus, l'interaction pointe-échantillon n'affecte pas le film de la même façon. Les caractéristiques de l'image #5 sont beaucoup mieux définies que dans l'image #6. Nous avons observé ce phénomène sur l'ensemble des échantillons déposés en même temps. Ces résultats sont non seulement en accord avec les résultats précédents mais ils nous indiquent aussi que la structure du film diffère pour deux échantillons déposés en même temps.

La démonstration de la validité de nos résultats repose sur deux expériences. La première expérience consistait à comparer les images du graphite et d'un film LB (figure 65). Les deux images ont les mêmes dimensions. Il est évident que la structure de l'image #7 diffère totalement de la structure de l'image #8 confirmant la validité des résultats. Dans l'autre expérience, nous dopions les films LB de chlorophylle a avec des vapeurs de dioxane. Des expériences antérieures [110] ont montré que le dioxane modifie la structure du film. Dans la figure 66, nous montrons un film LB de chlorophylle a dopé au

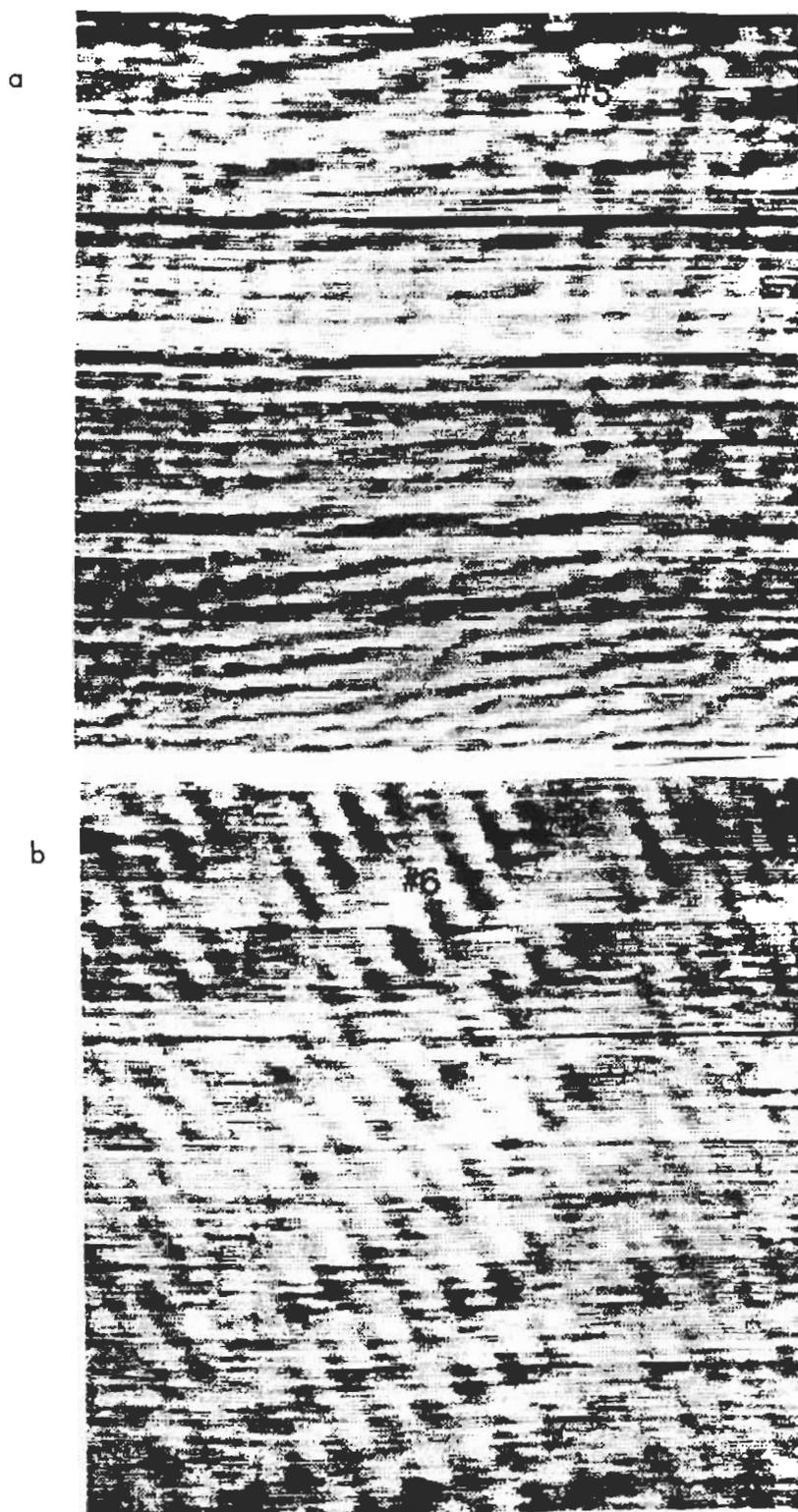


Figure 64. Images STM d'un film LB de chlorophylle a. Les dimensions des images sont de 141.6 Å X 141.6 Å. La tension est - 118 mV (pointe négative) et le courant tunnel est de 0.5 nA. Les films ont été fabriqués en même temps.

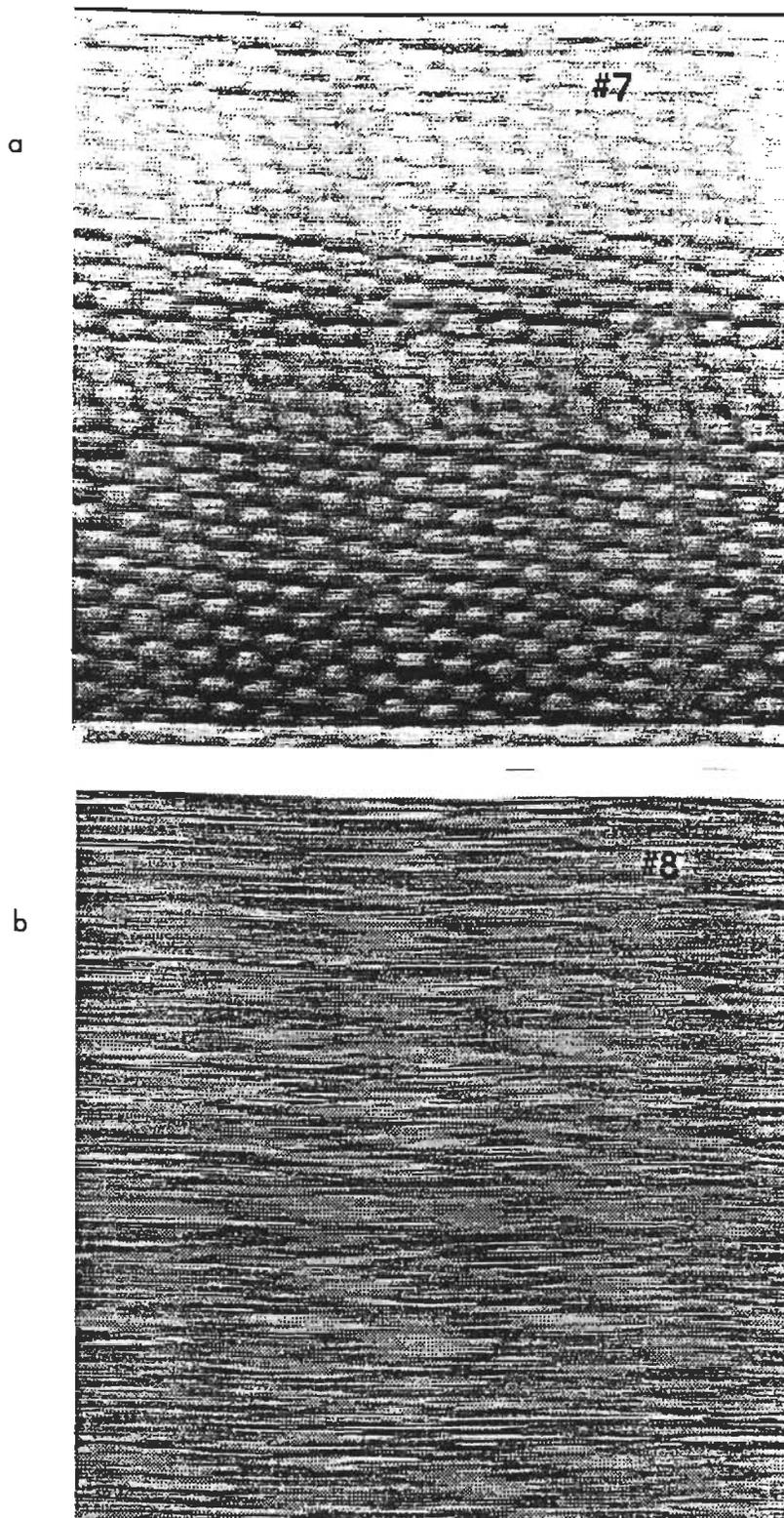


Figure 65. (a) Image STM du graphite. La tension est de 50 mV et le courant tunnel est de 1 nA. (b) Image STM d'un film LB de chlorophylle a. La tension est 81 mV (pointe positive) et le courant tunnel est de 0.8 nA. Les dimensions des images sont de 47.2 Å X 47.2 Å.

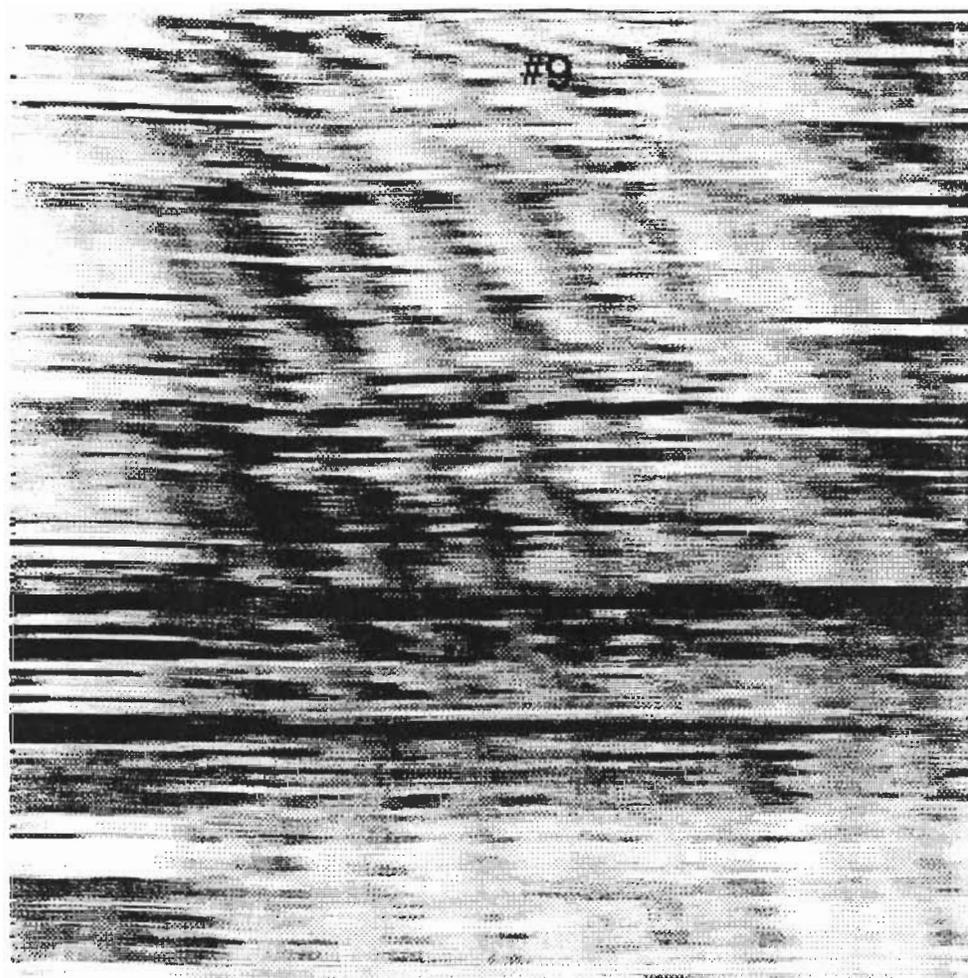


Figure 66. Image STM d'un film LB de chlorophylle a dopé avec des vapeurs de dioxane. Les dimensions des images sont de 283.2 Å X 283.2 Å. La tension est 128 mV (pointe positive) et le courant tunnel est de 0.5 nA.

dioxane. Notons que l'aire de balayage est de 283.2 Å tandis que les images des figures 60 et 64 ont une aire de 141.6 Å. Encore une fois, la structure générale du film dopé ne ressemble en rien à la structure du film non dopé. La FFT de cette image ne donne aucune distance périodique. Cette image d'un film LB dopé a été très difficile à acquérir. Il semble que la conductivité du film ait changé de façon drastique. La pointe s'enfonçait constamment dans l'échantillon et l'image du graphite apparaissait. En conclusion, ces deux expériences confirment la validité de nos résultats sur les films LB de chlorophylle a.

Nous avons effectué quelques expériences supplémentaires pour tenter de comprendre le lien entre la structure du film et la pression de déposition. Un premier essai consistait à déposer les molécules de chlorophylle a à une pression de déposition de 12 mN/m. Le taux de compression de la barrière était de 1.75 Å<sup>2</sup> molécule<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Le taux de déposition des molécules est de 75%. L'aire moléculaire est de 99 Å<sup>2</sup>/molécule selon l'isotherme de pression de surface (figure 59). Une deuxième essai consistait à déposer à la pression d'effondrement du film, soit 29 nN/m. Mais, dans les deux cas, nous n'avons pas été capable d'obtenir des images STM de ces films. La conductivité des films semble insuffisante.

Dans la littérature, plusieurs études ont été effectuées sur les films LB de chlorophylle a. En particulier, Chapados et Leblanc [111] ont étudié l'état d'agrégation de la chlorophylle a dans les multicouches à l'aide des spectroscopies électronique et infrarouge. Leurs résultats démontrent les points suivants. D'abord, au temps zéro de la fabrication du film, la majorité des

groupements cétone C=O des molécules de chlorophylle a sont liées par coordination au magnésium de molécules de chlorophylle a adjacentes pour former une organisation polymérique. Avec le temps, certains liens se brisent, causant un effondrement de la structure du film. Une nouvelle organisation stable du film se produit qui est plus stable que l'organisation précédente. De plus, il est mentionné que cette organisation diffère un peu d'un film à l'autre en dépit du fait qu'ils utilisent toujours le même type de substrat. Enfin, ces résultats montrent que le film, après l'effondrement, est constitué en grande partie de dimères.

La comparaison de nos résultats avec ceux de Chapados et Leblanc [111] démontre qu'il y a accord sur l'ensemble des points. D'abord, nous mentionnions au début de cette section qu'il fallait attendre une trentaine de minutes pour obtenir une image STM de films LB. Il semble donc qu'il y ait une différence dans l'organisation du film immédiatement après sa fabrication et trente minutes après sa fabrication. Un autre point observé dans nos résultats est le changement de structure d'un film à l'autre, en accord avec les résultats de Chapados et Leblanc [111]. Maintenant, il nous reste à vérifier l'hypothèse du dimère.

#### 6.4.2. Le dimère de chlorophylle a

L'existence d'un dimère dans les films LB de chlorophylle a se voit très bien à l'aide d'une coupe transversale de l'image STM. À cet effet, nous utilisons d'abord l'image #4 puisqu'elle présente des caractéristiques régulières et une

meilleure résolution dans la FFT. Notons que nous avons effectué un traitement sur l'image originale pour éliminer le bruit et augmenter le contraste. Dans la figure 67a, on montre la coupe transversale d'une section de ce film. Les flèches, notées A et B, dans l'image nous montre l'existence d'une structure périodique composée d'une paire de bosses. Ceci nous indique qu'il y a une liaison entre deux molécules voisines de chlorophylle a, donc la présence d'un dimère. La distance C séparant les sommets A et B, mesurée directement sur l'image, correspond à 6.7 Å. La FFT nous donnait aussi cette valeur. Maintenant, lorsque nous mesurons la distance (indiquée par D dans la figure) séparant deux structures périodiques, nous trouvons une valeur de 4.8 Å. Encore une fois, cette mesure est en accord avec la FFT. À titre de comparaison, nous prenons une coupe transversale d'une section de l'image #3 (figure 67b). Nous pouvons encore distinguer une structure composée de deux bosses (flèches A et B). Toutefois, l'image présente une vue d'ensemble moins organisée. Les autres images STM des films de chlorophylle a ne nous permettent pas de bien distinguer le dimère. Le manque de résolution dans la FFT de ces images nous indiquait qu'il y aurait certainement un problème à obtenir une bonne résolution. Cette basse résolution provient probablement du bruit sur le courant et/ou du haut taux d'humidité dans la pièce.

La conformation exacte du dimère ainsi que l'organisation de ces dimères dans le film ne peuvent se déduire simplement à partir de ces images. Néanmoins, nous sommes en mesure d'énoncer certaines caractéristiques sur les films LB de chlorophylle a. Premièrement, le dimère se compose de deux molécules de chlorophylle a liées grâce à l'interaction entre l'atome de

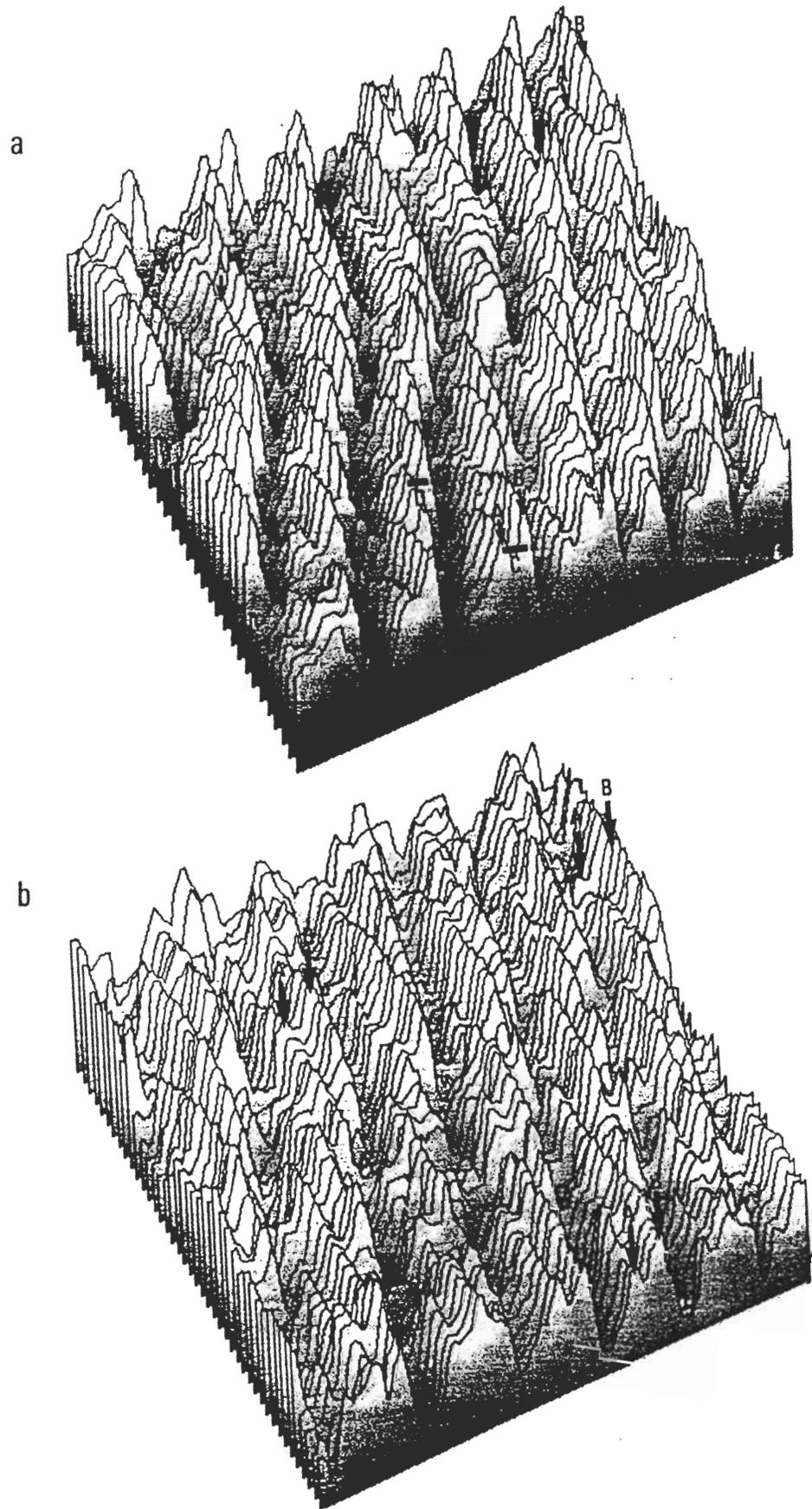


Figure 67. Coupe transversale d'une section de (a) l'image #4 et de (b) l'image #3

magnésium d'une molécule et le groupement cétone de l'autre molécule. La distance séparant les molécules est d'environ  $6.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Les deux molécules sont inclinées l'une par rapport à l'autre puisqu'il existe une différence d'amplitude entre les sommets de la structure du dimère dans les images. Il existe aussi une interaction entre les dimères dans le film. Toutefois, cette liaison ne peut être très forte puisque l'interaction pointe-échantillon modifie facilement la structure globale du film. Une interaction de type  $\pi$ - $\pi$  entre les macrocycles des molécules de chlorophylle a serait plausible.

## CHAPITRE VII

### CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons construit et mis au point un microscope à effet tunnel. Sa performance est comparable aux microscopes les plus performants. L'application de cette nouvelle technique a permis de comprendre l'état d'organisation des molécules de chlorophylle a dans les films LB. Premièrement, le facteur humidité de la pièce joue un rôle important dans la prise de l'image. Un taux d'humidité élevé dans la pièce rend impossible de prendre des mesures STM. Nous avons remarqué qu'il faut attendre une trentaine de minutes avant de prendre image. Il semble qu'immédiatement après la fabrication de ces films, il y a réorganisation de la structure pour atteindre un état plus stable. Toutefois, cette réorganisation diffère d'un film à l'autre, confirmant les expériences précédentes. Nous avons aussi détecté lors de la prise de l'image la présence d'une force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. L'intensité de cette force dépend de la réorganisation du film. Plus la structure est compacte, moins la force a un effet néfaste sur l'organisation. La validation de nos résultats s'est faite à partir de deux expériences, soient la comparaison d'une image du graphite et d'une image d'un film LB de chlorophylle a sur une même aire et, l'exposition des films à des vapeurs de dioxane. Cette dernière expérience montrait un changement drastique dans la structure du film.

D'après l'étude effectuée par Chapados et Leblanc [111], les molécules de chlorophylle a sont, immédiatement après la fabrication du film, liées les unes aux

autres sous forme d'oligomères grâce à des molécules d'eau présentes dans le film. Après la réorganisation, les molécules d'eau quittent le film et les données spectroscopiques indiquent la présence majoritaire de dimères dans le film. Dans le dimère, une molécule de chlorophylle a est liée par son atome de magnésium au groupement cétone (anneau V) d'une autre molécule de chlorophylle a. Une coupe transversale des meilleures images nous montre clairement une structure composée de dimères interagissant les uns avec les autres. Donc, l'interaction entre les molécules impliquerait une liaison  $Mg \cdots C=O$ . Notons que dans certains films caractérisés par une structure un peu désordonnée (dans les images), l'interaction entre les dimères semble peu intense. Dans ce cas, la force d'interaction pointe-échantillon a pour effet de perturber le film.

Les résultats de cette thèse mettent en évidence l'existence des dimères. Toutefois, il nous est impossible de déterminer l'orientation exacte des deux molécules. Une étude théorique en faciliterait sans aucun doute la détermination. Il serait aussi intéressant de faire intervenir d'autres molécules lors de la fabrication du film et d'en étudier leur impact. Néanmoins, ces résultats permettent de renforcer l'hypothèse selon laquelle le donneur primaire dans le centre photochimique serait un dimère. Il semble naturel pour deux molécules de chlorophylle a de se lier sous forme de dimère.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., & Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. Phys. Rev. Lett., 1982, 49, 57-61.
- [2] Cox, M. P., & Griffin, P. R. A high-performance scanning tunneling microscope J. Vac. Sci. Technol. A, 1988, 6, 376-378.
- [3] Besocke, K. An easily operable scanning tunneling microscope. Surf. Sci., 1987, 181, 145-155.
- [4] Marti, O., Drake, B., Gould, S., & Hansma, P. K. Atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy with a combination atomic force microscope/scanning tunneling microscope J. Vac. Sci. Technol. A, 1988, 6, 2089-2092.
- [5] Albrecht, T. R., & Quate, C. F. Atomic resolution with atomic force microscope on conductors and nonconductors. J. Vac. Sci. Technol. A, 1988, 6, 271-274.
- [6] Sonnenfeld, R., & Hansma, P. K. Atomic-resolution in water. Science, 1986, 232, 211-213.
- [7] Wolf, E. L. Principles of Electron Tunneling Spectroscopy, New York: Oxford University Press, 1985.
- [8] Simmons, J. G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. J. Appl. Phys., 1963, 34, 1793-1803.
- [9] Smith, D. P. E., Bryant, A., Quate, C. F., Rabe, J. P., Gerber, Ch., & Swalen, J. D. Images of a lipid bilayer at molecular resolution by scanning tunneling microscopy. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1987, 84, 969-972.

- [10] G. Binnig & H. Rohrer (1987) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, 604-614.
- [11] Hansma, P. K., & Tersoff, J. Scanning tunneling microscope. *J. Appl. Phys.*, 1987, 61, R1-R23.
- [12] R. J. Behm et W. Höslér (1986) *Physics and Chemistry of Solid Surfaces VI*, Springer, Berlin, 361-411.
- [13] Zasadzinski, J. A. N. Scanning tunneling microscopy with applications to biological surfaces. *BioTechniques*, 1989, 7, 174-187.
- [14] Heckl, W. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy on organic and biomolecules. *Thin Solid Films*, 1992, 210, 640-647.
- [15] Engel, A. Biological applications of scanning probe microscopy. *Ann. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, 1991, 20, 79-108.
- [16] DeRose, J. A., & Leblanc, R. M. Scanning tunneling and atomic force microscopy studies of Langmuir-Blodgett films. *Surface Science Reports*, 1995, 22, 73-126.
- [16a] Clayton, R. K. *Photosynthesis: physical mechanisms and chemical patterns*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
- [16b] Scheer, H. (Ed.) *Chlorophylls*. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- [17] Stoll, E., Baratoff, A., Selloni, A., & Carnevali, P. Current distribution in the scanning vacuum tunneling microscope. *J. Phys. C*, 1984, 17, 3073-3086.
- [18] Garcia, N., Ocal, C., & Flores, F. Model theory for scanning tunneling microscopy: Application to Au(110)-2 X 1. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50, 2002-2005.
- [19] Tersoff, J., & Hamann, D. R. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50, 1998-2001.
- [20] Tersoff, J., & Hamann, D. R. Theory of scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 1985, 31, 805-814.

- [21] Chen, C. J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. New York: Oxford University Press, 1993.
- [22] Baratoff, A. Theory of the scanning tunneling microscopy - Methods and approximations. Physica (Amsterdam), 1984, 127B, 143-150.
- [23] Ohnishi, S., & Tsukada, M. Effect of the microscopic electronic states of the tip on the scanning tunneling microscopy image. J. Vac. Sci. Technol. A, 1990, 8, 174--176.
- [24] Winterlin, J., Wiechers, J., Burne, H., Gritsch, T., Höfer, H., & Behm, R. J. Atomic- resolution imaging of closed-packed metal surfaces by scanning tunneling microscopy. Phys. Rev. Lett., 1989, 62, 59-62.
- [25] Demuth, J. E., Koehler, U., & Hamers, R. J. The STM learning curve and where it may take us. J. Microscopy, 1988, 151, 289-302.
- [26] Chen, C. J. Microscopic view of scanning tunneling microscopy. J. Vac. Sci. Technol. A, 1991, 9, 44--50.
- [27] Northrop, J. Origin of surface states on Si(111)-7 X 7. Phys. Rev. Lett., 1986, 57, 154-157.
- [28] Dürig, U., Züger, O., & Pohl, D. W. Force sensing in scanning tunneling microscopy: Observation of adhesion forces on clean metal surfaces. J. Microscopy, 1988, 152, 259-267.
- [29] Dürig, U., Züger, O., & Pohl, D. W. Observation of metal adhesion using scanning tunneling microscopy. Phys. Rev. Lett., 1990, 65, 349-352.
- [30] Rose, J. H., Ferrante, J., & Smith, J. R. Universal binding energy curves for metals and bimetallic interfaces. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 675-678.
- [31] Rose, J. H., Smith, J. R., & Ferrante, J. Universal features of bonding in metals. Phys. Rev. B, 1983, 28, 1835-1845.

- [32] Binnig, G., Fuchs, H., Gerber, Ch., Rohrer, H., Stoll, E., & Tosetti, E. Energy-dependent state-density corrugation of a graphite surface as seen by scanning tunneling microscopy. Europhys. Lett., 1986, 1, 31-36.
- [33] Pethica, J. B. Comment on "Interaction forces in scanning tunneling microscopy : Giant corrugations of the graphite surface." Phys. Rev. Lett., 1986, 57, 3235.
- [34] Soler, J. M., Baro, A. M., Garcia, N., & Rohrer, H. Interatomic forces in scanning tunneling microscopy : Giant corrugations of the graphite surface. Phys. Rev. Lett., 1986, 57, 444-447.
- [35] Mamin, H. J., Ganz, E., Abraham, D. W., Thompson, R. E., & Clarke, J. Contaminated-mediated deformation of graphite by scanning tunneling microscope. Phys. Rev. B, 1986, 34, 9015-9018.
- [36] Chen, C. J. Attractive interatomic force as a tunneling phenomena. J. Phys. (Condens. Matter), 1991, 3, 1227-1245.
- [37] Chen, C. J. Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule. Phys. Rev. B, 1990, 42, 8841-8857.
- [38] Chen, C. J. Origin of atomic resolution on metals in scanning tunneling microscopy. Phys. Rev. Lett., 1990, 65, 448-451.
- [39] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., & Laloë, F. Mécanique quantique II. Paris: Hermann, 1977, p. 1276.
- [40] Solymar, L. Superconductive Tunneling and Applications. New-York: Wiley-Interscience, 1972.
- [41] Samsavar, A., Hirschorn, E. S., Miller, T., Leibsle, F. M., Eades, J. A., & Chiang, T. C. High-resolution imaging of a dislocation on Cu(111). Phys. Rev. Lett., 1990, 65, 1607-1610.

- [42] Ciraci, S., Baratoff, A., & Batra, I. P. Tip-sample interaction effects in scanning-tunneling and atomic-force microscopy. Phys. Rev. B, 1990, 41, 2763-2775.
- [43] Holstein, T. Charge-exchange interaction between ions and parent atoms. Westinghouse Research Report 60-94698-3-R9, 1955.
- [44] Skoog, D. A. Principles of Instrumental Analysis. New-York : Saunders College Publishing, 1985.
- [45] Besocke, K. An easily operable scanning tunneling microscope. Surf. Sci., 1987, 181, 145-155.
- [46] Pohl, D. W. Some design criteria in scanning tunneling microscopy. IBM J. Res. Develop., 1986, 30, 417-427.
- [47] Dietz, P., & Herrmann, K.-H. A compact scanning tunneling microscope. Ultramicroscopy, 1988, 25, 107-110.
- [48] Kaiser, W. J., & Jaklevic, R. C. Reliable and versatile scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1988, 59, 537-540.
- [49] Binnig, G., & Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy. IBM J. Res. Develop., 1986, 30, 355-369.
- [50] Park, S.-il, & Quate, C. F. Scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1987, 58, 2010-2017.
- [51] Okano, M., Kajimura, K., Wakiyama, S., Sakai, F., Mizutani, W., & Ono, M. Vibration isolation for scanning tunneling microscopy. J. Vac. Sci. Technol. A, 1987, 5, 3313-3320.
- [52] Oliva, A. I., Sosa, V., de Coss, R., Sosa, R., Salazar, N. L., & Pena, J. L. Vibration isolation for a scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1992, 63, 3326-3329.

- [53] Hammiche, A., Wei, Y., Wilson, I. H., & Webb, R. P. The surrey STM: Construction, development, and evaluation of a scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1991, 62, 3010-3021.
- [54] Park, S.-il, & Quate, C. F. Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1987, 58, 2004-2009.
- [55] Kuk, Y., & Silverman, P. J. Scanning tunneling microscope instrumentation. Rev. Sci. Instrum., 1989, 60, 165-180.
- [56] Tiedje, T., & Brown, A. Performance limits for the scanning tunneling microscope. J. Appl. Phys., 1990, 68, 649-654.
- [57] Sears, F. W., & Zemanski, M. W. College Physics. London: Addison-Wesley, 1960, pp. 296-300.
- [58] van Kempen, H., Benistant, A. M., van de Walle, G. F. A., & Wyder, P. A view of surface from the inside and the outside: TEF and STM. Phys. Scr., 1986, T13, 73-77.
- [59] Shortley, G., & Williams, D. Element of Physics. New Jersey: Prentice-Hall, 1965.
- [60] Lyding, J. W., Skala, S., Hubacek, J. S., Brockenbrough, R., & Gammie, G. Variable-temperature scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1988, 59, 1897-1902.
- [61] Binnig, G., & Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy. Helv. Phys. Acta, 1982, 55, 726-735.
- [62] Ikeda, T. Fundamentals of Piezoelectricity. Oxford: Oxford University Press, 1990.

- [63] Cady, W. G. Piezoelectricity: An Introduction to the Theory and Applications of Electrochemical Phenomena in Crystals. New York: Dover, 1965.
- [64] (a) Howland, R. S. How to Buy a Scanning Probe Microscopy. Park Scientific Instruments, 1993. (b) Artifacts in SPM, TopoMetrix Corporation, California.
- [65] (a) Blackford, B. L., Dahn, D. C., & Jericho, M. H. High-stability bimorph scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1987, 58, 1343. (b) Binnig, G., & Smith, D. P. E. Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy. Rev. Sci. Instrum., 1986, 57, 1688-1689.
- [66] Muralt, P., Pohl, D. W., & Denk, W. Wide-range, low-operating-voltage, bimorph STM: Application as potentiometer. IBM J. Res. Develop., 1986, 30, 443-450.
- [67] Barrett, R. C. Optical scan-correction system applied to atomic force microscopy. Rev. Sci. Instrum., 1991, 62, 1393-1399.
- [68] Kaizuka, H. Application of capacitor insertion method to scanning tunneling microscopes. Rev. Sci. Instrum., 1989, 60, 3119-3122.
- [69] Viera, S., Ramos, A. M., & Villar, R. Piezoelectric behavior of several ceramic at low temperatures. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, 1711-1712.
- [70] Simpson, A. M., & Wolfs, W. Thermal expansion and piezoelectric response of PZT Channel 5800 for use in low-temperature scanning tunneling microscope designs. Rev. Sci. Instrum., 1987, 58, 2193-2195.
- [71] Viera, S. The behavior and calibration of some piezoelectric ceramics used in the STM. IBM J. Res. Develop., 1986, 30, 553-556.

- [72] DiLella, D. P., Wandass, J. H., Colton, R. J., & Marrian, C. R. K. Controls systems for scanning tunneling microscopes with the tube scanners. Rev. Sci. Instrum., 1989, 60, 997-1002.
- [73] Poirier, G. E., & White, J. M. A new ultra-high vacuum scanning tunneling microscope design for surface science studies. Rev. Sci. Instrum., 1989, 60, 3113-3118.
- [74] Robinson, R. S. Increasing the scanning speed of scanning tunneling microscopes. J. Microscopy, 1988, 152, 387-397.
- [75] Züger, O., Ott, H. P., & Dürig, U. Variable-temperature ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope: Mechanical and electronic instrumentation. Rev. Sci. Instrum., 1992, 63, 5634-5643.
- [76] Scholl, D., Everson, M. P., Jaklevic, R. C., & Shen, R. C. Improved scanning tunneling microscope feedback for investigation of surfaces with micron-scale roughness. Rev. Sci. Instrum., 1992, 63, 4046-4048.
- [77] Albrecht, T. R., Mizes, H. A., Nogami, J., Park, S.-il, & Quate, C. F. Observation of tilt boundaries in graphite by scanning tunneling microscopy and associated multiple tip effects. Appl. Phys. Lett., 1988, 52, 362-364.
- [77a] Mamin, H. J., Ganz, E., Abraham, D. W., Thompson, R. E., & Clarke, J. Contaminated-mediated deformation of graphite by scanning tunneling microscope. Phys. Rev. B, 1986, 34, 9015-9018.
- [78] Besenbacher, F., Laegsgaard, K., Mortensen, K., Nielsen, U., & Stensgaard, I. Compact, high-stability, "thimble-size" scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1988, 59, 1035-1038.
- [79] Besocke, K. An easily operable scanning tunneling microscope. Surf. Sci., 1987, 181, 145-155.

- [80] Frohn, J., Wolf, J. F., Besocke, K., & Teske, M. Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1989, 60, 1200-1201.
- [81] Grafström, S., Kowalski, J., & Neumann, R. Design and detailed analysis of a scanning tunneling microscope. Meas. Sci. Technol., 1990, 1, 139-146.
- [82] Snyder, C. W., & de Lozanne, A. L. Concentric tube scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1988, 59, 541-544.
- [83] Wenzel, M., Ehinger, M., Bicknell-Tassius, R. N., & Landwehr, G. A fully computer controlled, low cost STM. Fresenius J. Anal. Chem., 1991, 341, 189-192.
- [84] Dovek, M. M., Heben, M. J., Lang, C. A., Lewis, N. S., & Quate, C. F. Design of a scanning tunneling microscope for electrochemical applications. Rev. Sci. Instrum., 1988, 59, 2333-2336.
- [85] Park, S.-il, & Quate, C. F. Scanning tunneling microscope. Rev. Sci. Instrum., 1987, 58, 2010-2017.
- [86] Système de translation linéaire selon un axe, Modèle MRL 80-25, Micro-Control.
- [87] Moteur pas-à-pas, Modèle P41, American Precision Industries.
- [88] Tube piézoélectrique, Modèle PZT-5A, Morgan Matroc Inc., Vernitron Division, Bedford, Ohio.
- [89] Table d'isolation des vibrations, Modèle 1211, Kinetic Systems.
- [90] Boîte d'interface, Modèle 575, Keitley.
- [91] Programme NIH Image, National Institutes of Health, USA.
- [92] Tsong, T. T. Atom-Probe field Ion Microscopy. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.

- [93] Fotino, M. Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching. Rev. Sci. Instrum., 1993, 64, 159-167.
- [94] Biegelsen, D. K., Poce, F. A., Tramontana, J. C., & Koch, S. M. Ion milled tips for scanning tunneling microscopy. Appl. Phys. Lett., 1987, 50, 696-698.
- [95] Bourque, H. & Leblanc, R. M. Electrochemical fabrication of scanning tunneling microscopy tips without an electronic shut-off control. Rev. Sci. Instrum., 1995, 66, 2695-2697.
- [96] Smith, D. P. E., Binnig, G., & Quate, C. F. Atomic point-contact imaging. Appl. Phys. Lett., 1986, 49, 1166.
- [97] Oden, P. I., Thundat, T., Nagahara, L. A., Lindsay, S. M., Adams, G. B., & Sankey, O. F. Superperiodic features observed on graphite under solution with scanning tunneling microscopy. Surf. Sci. Lett., 1991, 254, L454-L459.
- [98] Mizutani, W., Shigeno, M., Saito, K., Morita, N., Yoshioka, T., Ono, M., & Kajimura, K. Measurements of polyphosphoric acid on HOPG. J. Microscopy, 1988, 152, 547-556.
- [99] Clemmer, C. R., & Beebe, T. P. Graphite: A mimic for DNA and other biomolecules in scanning tunneling microscope studies. Science, 1991, 251, 640-642.
- [100] Stemmer, A., Reichelt, R., Engel, A., Rosenbusch, J. P., Ringger, M., Hidber, H. R., & Güntherodt, H.-J. Scanning tunneling and scanning transmission electron microscopy of biological membranes. Surf. Sci., 1987, 181, 394-402.

- [101] Amrein, M., Stasiak, A., Gross, H., Stoll, E., & Travaglini, G. Scanning tunneling microscopy of recA-DNA complexes coated with a conducting film. Science, 1988, 240, 514-516.
- [102] Braun, H. G., Fuchs, H., & Schrepp, W. Surface structure investigation of Langmuir-Blodgett films. Thin Solid Films, 1988, 159, 301-314.
- [103] Travaglini, G., Rohrer, H., Stoll, E., Amrein, M., Stasiak, A., Sogo, J., & Gross, H. Scanning tunneling microscopy of recA-DNA complexes. Phys. Scr., 1988, 38, 309-314.
- [104] Zasadzinski, J. A. N., Schneir, J., Gurley, J., Elings, V., & Hansma, P. K. Scanning tunneling microscopy of freeze-fracture replicas of biomembranes. Science, 1988, 239, 953-1068.
- [105] Roberts, G. G. Langmuir-Blodgett Films. New-York: Plenum, 1990.
- [106] Ulman, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films. Boston: Academic Press, 1991.
- [107] Gaines, G. L. Jr. Insoluble Monolayer at Liquid-Gas Interfaces. New-York: Interscience, 1966.
- [108] Braun, H. G., Fuchs, H., & Schrepp, W. Surface structure investigation of Langmuir-Blodgett films. Thin Solid Films, 1988, 159, 301-314.
- [109] Omata, T., & Murata, N. A rapid and efficient method to prepare chlorophyll a and b from leaves. Photochem. Photobiol., 1980, 31, 183-185.
- [110] Leblanc, R. M., & Chapados, C. Aggregation of chlorophylls in monolayers. II. Chlorophyll-dioxane interaction. Biophys. Chem., 1976, 6, 77-85.

- [111] Chapados, C., Germain, D., & Leblanc, R. M. Aggregation of chlorophylls in monolayers. IV. The reorganisation of chlorophyll a in multilayer array. Biophys. Chem., 1980, 12, 189-198.

## ANNEXE A

Dans cette annexe, nous présentons les détails du circuit électronique utilisé avec le STM.



