

THESE

**Croissance et propriétés électroniques du silicène hétéroépitaxié
sur B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°**

Présentée par

Hela MREZGUIA

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Ecole doctorale de Physique et Sciences de la Matière (ED 352)

Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

Soutenue publiquement le 21 décembre 2020, devant le jury composé de

M. Andrew J. MAYNE	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
M. Mohamed-Ali ZAIBI	Professeur à l'école Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis	Rapporteur
Mme Laurence MASSON	Professeur à Aix Marseille Université	Examinatrice
M. Khaled RAOUADI	Professeur à l'Université de Carthage	Examineur
M. Jean-Marc THEMLIN	Professeur à Aix Marseille Université	Directeur de Thèse
M. Abdelwahab AKREMI	Professeur à l'Université de Carthage	Directeur de Thèse
M. Younal KSARI	Maître de conférences à Aix Marseille Université	Invité
M. Luca GIOVANELLI	Maître de conférences à Aix Marseille Université	Invité



Dédicace

Je dédie ce travail

A ma mère, à mon père

Source inépuisable d'amour, de tendresse

Pour tous leurs encouragements et sacrifices

A mes sœurs : Maroua, Nesrine et Safa

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Je désire en premier lieu à exprimer ma gratitude et mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse. Je remercie *M. Jean-Marc THEMLIN*, professeur à Aix-Marseille Université, pour m'avoir offert l'opportunité de m'intégrer à l'IM2NP, Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, dans l'équipe *Nanostructuration*. C'est grâce à lui que j'ai pu développer mes connaissances en recherche. Un grand merci pour la confiance qu'il m'a accordée, son aide fructueuse, ses conseils pertinents et son soutien. Ses encouragements durant ces années jusqu'à l'aboutissement de ce travail ainsi que ses qualités humaines d'écoute et de compréhension.

Je remercie *M. Abdelwahab AKREMI*, professeur à la faculté des Sciences de Bizerte, pour son encadrement depuis des années, ses aides afin d'aboutir à la cotutelle de thèse, ses conseils et son écoute.

J'adresse également mes profonds remerciements à mes encadrants, *M. Younal Ksari* et *M. Luca Giovanelli*, maîtres de conférences à Aix-Marseille Université, pour leur disponibilité, leur aide précieuse qui m'ont guidée au cours des élaborations des travaux, discussions, analyse des données et rédaction de ce manuscrit. Leur patience et leur partage de connaissances ainsi que leur appui scientifique durant ces années ont permis à ce travail de thèse d'aboutir. Avec leur soutien professionnel et moral, ils étaient toujours là ! Merci pour tout.

Je voudrais exprimer mes reconnaissances à *M. Andrew J. MAYNE*, Directeur de recherche CNRS, et *M. Mohamed-Ali ZAIBI*, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis (ENSIT), d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie également *Mme Laurence MASSON* et *M. Khaled RAOUADI* de l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe *Nanostructuration* ainsi que les membres de l'unité de recherche *Spectromètre de Surfaces* de Bizerte, et à tous ceux ou celles qui ont participé à mener à bien ce travail.

Liste des abréviations

MOSFET : Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

IPES : Inverse photoemission spectroscopy

ARIPES : Angle-resolved inverse photoemission spectroscopy

ARPES : Angle-resolved photoemission spectroscopy

AES : Auger electron spectroscopy

LEED : Low-energy electron diffraction

TCS : Target current spectroscopy

MC : Monocouche

UHV : Ultra-high vacuum

Table des matières

Introduction générale.....	1
1 Contexte et motivations	5
1.1 Introduction.....	5
1.2 Le graphène.....	6
1.3 Le silicène.....	15
1.3.1 Introduction (historique).....	16
1.3.2 Propriétés électroniques et structurales du silicène (Théorie et simulation).....	17
1.3.3 Synthèse du silicène : Etat de l'art.....	20
Objectifs de la thèse :.....	28
2 Techniques et dispositifs expérimentaux	29
2.1 Introduction.....	29
2.2 Nécessité de l'ultravide.....	29
2.3 Obtention de l'ultravide.....	30
2.4 Bâti expérimental utilisé.....	30
2.5 Préparation du substrat.....	37
2.6 Techniques d'analyse et de caractérisation.....	37
2.6.1 Introduction.....	37
2.6.2 Diffraction des électrons lents (LEED).....	38
2.6.3 Spectroscopie Auger (AES).....	40
2.6.4 Spectroscopie de photoémission inverse.....	43
2.6.5 Spectroscopie de photoémission inverse résolue angulairement (ARIPES).....	52
2.6.6 Spectroscopie de courant absorbé (TCS - Target Current Spectroscopy).....	54
3 Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D	57
3.1 Introduction.....	57
3.2 La surface Si(111) et ses principales reconstructions.....	58
3.2.1 Si(111)-(7×7).....	58
3.2.2 M:Si(111)-(√3×√3)R30°.....	62
3.3 1 ^{er} substrat : Si(111) fortement dopé au bore B:Si(111)-(√3×√3)R30°.....	68
3.3.1 Elaboration et caractérisation de B:Si(111)-(√3×√3)R30°.....	68
3.3.2 Etats électroniques inoccupés de B:Si(111)-(√3×√3)R30° par IPES.....	71

3.3.3 Etude de la structure de bandes $E_n(k)$ de B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° par ARIPES	75
3.4 2 ^{ème} substrat : Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	78
3.4.1 Elaboration et caractérisation de Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	78
3.4.2 Etats électroniques inoccupés de Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° par IPES.....	86
3.4.3 Etude de la structure de bandes $E_n(k)$ de Ag/Si(111) -($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° par ARIPES.....	91
3.5 Conclusions.....	96
4 Synthèse du silicène sur B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	97
4.1 Introduction.....	97
4.2 Synthèse du silicène sur B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	100
4.2.1 Elaboration et caractérisation de la croissance d'1 MC Si/Si:B.....	100
4.2.2 Etats électroniques inoccupés d'1 MC de Si sur B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	103
4.2.3 Etude de la structure de bandes $E_n(k)$ d'1 MC de Si sur B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	108
4.2.4 Croissance d'1 MC Si/ B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° : Conclusions	110
4.3 Synthèse du silicène sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	114
4.3.1 Résultats antérieurs :.....	114
4.3.2 Elaboration et caractérisation du silicène/Ag/Si(111)	117
4.3.3 Etats électroniques inoccupés de la monocouche de Si/Ag/Si(111).....	121
4.3.4 Etude de la structure électronique $E_n(k)$ du silicène sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$	126
4.3.5 Synthèse du silicène sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° : Conclusions	130
4.4 Conclusions.....	133
Conclusions générales	134
Bibliographie	153
Annexes	165

Introduction générale

La réalisation des transistors bipolaires, puis des MOSFET, a permis à l'industrie de la microélectronique de réaliser des composants et des dispositifs de plus en plus compacts et performants, avec une densité par circuit qui double tous les 18 mois (loi empirique de Moore, formulée en 1965). Cette course à l'intégration se confronte déjà à des barrières physiques inéluctables, liées notamment à la réduction de la largeur de la barrière d'oxyde des jonctions MOS des FET. Un des enjeux de la nanoélectronique est d'imaginer d'autres concepts, paradigmes et dispositifs, qui permettraient de transcender ces limites. Dans ce cadre, la « découverte » du graphène suscite l'intérêt, grâce à ses propriétés électroniques remarquables, et notamment l'exceptionnelle mobilité de ses porteurs de charge (fermions de Dirac).

Ce travail s'inscrit dans la recherche de nouveaux isolants bidimensionnels parmi les allotropes 2D des éléments de la colonne IV du tableau périodique, en l'occurrence le silicium. En effet, l'absence d'une bande interdite est un réel obstacle dans la mise en œuvre du graphène dans des applications en nanoélectronique. Pour ouvrir une bande interdite, l'effet « *spin Hall quantique* » est une des stratégies envisagées, via des phases bidimensionnelles ordonnées faites d'atomes plus lourds que le carbone et une interaction spin-orbite plus forte. Parmi les éléments du groupe IV, des structures en nid d'abeille autosupportées faites de Si, Ge, Sn ou Pb, nommées *silicène*, *germanène*, *stanène*, ou *plombène* (« *X-ènes* ») ont été prédites théoriquement, avec des bandes interdites jusqu'à ~ 0.1 eV.

La synthèse de nanomatériaux 2D comme le silicène implique nécessairement la stabilisation de ces nanostructures 2D sur une surface solide, qui peut perturber plus ou moins fortement les propriétés électroniques de la couche autosupportée. De telles perturbations sont constatées lorsqu'un substrat isolant de MoS₂ stabilise la croissance de germanène, qui perd le « gap » de la phase d'isolant topologique (QSH) pour devenir métallique [1]. *A contrario*, les fortes interactions covalentes entre les orbitales Bi π d'une couche 2D de bismuthène et un substrat de SiC renforcent l'effet QSH et mènent à une bande interdite de ~ 0.8 eV [2]. Les propriétés

électroniques des X-ènes synthétisés sur des surfaces solides étant très sensibles à la nature des interactions à l'interface avec le substrat, celles-ci doivent être considérées, modélisées, et étudiées expérimentalement avec des techniques sensibles à l'extrême surface. **La synthèse du silicène sur des substrats de Si(111) passivés et l'étude de la structure électronique de ces hétérostructures, en particulier les états électroniques inoccupés, font l'objet de ce travail expérimental.**

La spectroscopie de photoémission inverse est particulièrement bien adaptée à ce type d'études. Cette technique relativement peu utilisée doit notamment cette sensibilité à l'extrême surface au faible libre parcours moyen λ des électrons de très basse énergie dans la matière. Au-delà de la courbe « universelle » (*cf* figure 2.9) du libre parcours moyen *inélastique* (IMFP), le libre parcours moyen λ des électrons est également déterminé par des effets de diffusion élastique et de diffraction, qui le rendent particulièrement sensible à la structure de bandes de la surface ou du matériau 2D présent à la surface [3]. En effet, la pénétration des électrons dans le solide, qui obéit à la conservation de la composante k_{\parallel} du vecteur d'onde de l'électron, n'est possible que si l'onde plane incidente peut se coupler avec un état de Bloch de volume ayant une composante significative en k_{\perp} , faute de quoi l'électron incident est réfléchi plutôt que transmis. Pour des matériaux lamellaires massifs (graphite, MoS₂,...) comme pour des matériaux 2D « posés » sur un substrat, selon le couplage entre les feuillets ou entre le matériau 2D et le substrat, la forte corrugation en z du potentiel cristallin entraîne généralement la présence de « gaps » entre des groupes de bandes de conduction, donc de fortes variations dans le courant absorbé $I(E_K)$ et la présence de « minima de diffraction » sur la dépendance $\lambda(E_K)$, particulièrement à basse énergie ($E_K < 50$ eV) où l'ampleur des interactions élastiques et inélastiques est généralement comparable [3].

Si la première étude par simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) d'arrangements bidimensionnels d'atomes de Si adoptant un réseau alvéolaire date de 1994 (Takeda et Shiraishi [4]), le terme « *silicène* » apparaît dans la littérature à partir de 2007 (Guzmán-Verri et Lew Yan Voon [5], S. Cahangirov *et al.* en 2009 [6]). Le terme *silicène* y désigne un assemblage ordonné d'atomes de Si adoptant un réseau 2D en nid d'abeille similaire au graphène, bien que non complètement planaire, à cause d'une hybridation sp^2 incomplète, qui fait que les deux atomes de Si de la maille ne sont pas exactement dans le même plan. Malgré ce « *buckling* », la structure de bandes $E_n(\mathbf{k})$ calculée montre des cônes de Dirac préservés au niveau de Fermi, donc des porteurs de charges susceptibles de se comporter

comme des fermions de Dirac. En théorie, le silicène possède donc des propriétés électroniques et structurales assez similaires à celles du graphène.

Du point de vue expérimental, l'isolation ou la synthèse d'un feuillet unique de silicène est d'une toute autre difficulté, ne serait-ce que parce que contrairement au carbone, le silicium n'a pas d'allotropes 2D naturels. Il n'est donc pas possible d'exfolier un feuillet de silicium 2D indépendant et autosupporté comme on peut le faire à partir du graphite. La synthèse du silicène doit donc forcément impliquer l'hétéroépitaxie sur un substrat adapté, une surface solide capable d'induire la croissance et de stabiliser un réseau bidimensionnel compact de Si. La synthèse d'une multicouche de silicène a été effectuée par voie chimique dès 2013 [7]. Dans ce travail, nous examinerons dans quelle mesure deux substrats notoirement connus comme substrats d'épitaxie, les reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de Si(111) stabilisées soit par le bore, soit par l'argent, sont capables (ou non) d'induire la croissance du silicène.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres. Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique et l'état de l'art du matériau étudié. Nous avons présenté en premier lieu les propriétés du graphène car leurs propriétés électroniques et structurales sont relativement similaires. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et structurales du silicène, le matériau au cœur de ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du bâti expérimental ultravide ainsi que des méthodes et techniques utilisées dans ce travail, en résumant leurs principes de base et les informations principales qu'elles peuvent apporter. Ce travail est essentiellement basé sur la spectroscopie de photoémission inverse (IPES/ARIPES), qui nous permet de déterminer l'énergie des états électroniques inoccupés proches du niveau de Fermi ainsi que leur dispersion $E_n(k)$ dans la première zone de Brillouin (2D ou même 3D pour des états de volume) du matériau étudié.

Le troisième chapitre présente les deux substrats utilisés pour la synthèse du silicène, les reconstructions B:Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et Ag/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ préparés sous ultra-haut-vide et caractérisés *in situ* avec les techniques d'analyse LEED, AES, et IPES/ARIPES. Dans les spectres obtenus par cette technique, on s'attend en effet à ce que des structures caractéristiques d'une éventuelle couche 2D ordonnée de Si se superposent à celles du substrat, dont il est important de caractériser finement les énergies et les dispersions des états électroniques qu'il s'agira de bien distinguer.

Enfin, le chapitre quatre décrit la synthèse du silicène par hétéroépitaxie sur ces deux substrats Si(111) passivés. L'adsorption d'une monocouche de Si sur les substrats B:Si(111) et Ag/Si(111) préparés sous ultra-vide, à base d'adatoms de Si ou de trimères d'Ag, mène à la formation d'une couche bidimensionnelle de Si, compacte et bien ordonnée, qui adopte la symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ du substrat, attribuée au silicène hétéroépitaxié. Nous avons étudié en détail l'évolution des propriétés électroniques de ce silicène hétéroépitaxié, en utilisant des techniques spectroscopiques sensibles à l'extrême surface des matériaux étudiés.

Chapitre 1

Contexte et motivations

1.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter le contexte et les motivations de ce travail. Après avoir décrit brièvement l'histoire des allotropes 2D de la colonne IV, appelés Xènes (graphène, silicène, germanène, stanène...), nous présenterons les propriétés uniques du graphène. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés « théoriques » du silicène telles qu'elles apparaissent dans les simulations, et aux quelques réalisations expérimentales du silicène ayant été synthétisé à ce jour sur différents substrats. En conclusion du chapitre, nous exposerons les objectifs et motivations de ce travail.

Le graphène, premier allotrope bidimensionnel (2D) des éléments de la colonne IV (*Xènes*), a été découvert en 2004 par A.Geim et K.Novoselov [8][9], prix Nobel de Physique en 2010, qui ont réussi à isoler un feuillet de carbone par exfoliation mécanique du graphite sur de la silice. Ce matériau exceptionnel a suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique grâce à sa flexibilité structurale et ses propriétés électroniques uniques et remarquables, notamment l'exceptionnelle mobilité des porteurs de charge, dont la dynamique est décrite par une équation de Dirac (fermions de Dirac).

Si le graphène est un matériau prometteur pour remplacer le silicium dans la nanoélectronique du futur, son principal défaut est l'absence de bande interdite [10], ce qui limite l'éventail de ses applications potentielles, en particulier pour les transistors à effet de champ comme les

1. Contexte et motivations

MOS-FET. A travers les interactions interfaciales du graphène, la fonctionnalisation chimique ou les effets de taille dans des nanorubans, il existe plusieurs stratégies pour ouvrir une bande interdite dans le graphène [11]. En parallèle, la course pour trouver de nouveaux isolants bidimensionnels, et notamment parmi les allotropes 2D des éléments de la colonne IV (groupe 14) du tableau périodique des éléments, tels que Si, Ge, Sn, ou Pb (2D « *graphene like-materials* ») [12], nommés *silicène*, *germanène*, *stanène*, ou *plombène* (Xènes) [13][14], était également lancée.

En 2012, des chercheurs marseillais du CINaM réussirent la synthèse d'un réseau ordonné quasi-plan de Si, hétéroépitaxié sur Ag(111) [15]. Le matériau idéal pour remplacer le silicium dans l'industrie électronique pourrait-il être le silicium lui-même, mais sous une forme bidimensionnelle ? Plusieurs questions se posent néanmoins, toutes liées à la nature de l'interaction du réseau de Si 2D avec le substrat d'argent. S'agit-il d'une simple décoration du substrat d'Ag par des atomes de Si ? Quel rôle jouent les atomes d'Ag dans la formation et la stabilisation du Si 2D ? La dispersion linéaire des bandes autour du point K, caractéristique des fermions de Dirac, est-elle préservée dans ce Si 2D ?

1.2 Le graphène

Plusieurs propriétés physiques du graphène sont exceptionnelles. Outre la mobilité exceptionnelle de ses porteurs de charge ($2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [16][17], le graphène est un conducteur transparent [18], qui montre une absorption uniforme de la lumière limitée à 2.3% du flux incident [19]. Il possède une haute conductivité thermique égale à $\approx 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$, soit douze fois plus que celle du Cu ($400 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$) à température ambiante [19][20]. Le tableau 1.1 présente quelques-unes des propriétés physiques uniques du graphène.

Propriétés physiques	Module d'Young	Mobilité des porteurs à 300K	Conductivité thermique à RT	Etirable jusqu'à	Densité	Absorption de la lumière visible
Graphène	1.0 TPa[19]	$200\,000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [16]	$5000 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ [19]	20% [19]	0.77 [19]	2,3% (transparent) [19]

Tableau 1.1 : Quelques propriétés physiques du graphène.

1. Contexte et motivations

Production du graphène

La méthode d'exfoliation mécanique est la méthode la plus simple pour obtenir une couche 2D de graphène. Le principe consiste à coller un ruban adhésif sur un échantillon de graphite hautement orienté (HOPG), et de frotter les feuillets arrachés sur de la silice [8]. L'observation au microscope optique des résidus d'exfoliation déposés sur la silice fait apparaître des débris d'opacité variable, les plus transparents correspondant à un feuillet de carbone unique. Une autre voie de synthèse du graphène consiste à graphitiser le carbure de silicium en chauffant le SiC à haute température ($\geq 1200^\circ\text{C}$) sous ultra-haut-vide (UHV) afin de ségréger une couche bidimensionnelle de carbone en surface [21]. Le graphène a également été synthétisé par exfoliation en phase liquide, par épitaxie par jet moléculaire (MBE), et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette technique [11] utilise un mélange de gaz réactifs dans une chambre de réaction contenant le substrat, généralement métallique, chauffé à haute température. Pour la production de graphène, on utilise généralement des sources gazeuses contenant du carbone, telles que CH_4 ou C_2H_2 . La croissance du graphène a ainsi été réalisée sur des substrats métalliques tels que Ni(111) [22], Cu(111) [23], Ir(111) [24] et Pt(111) [25].

Propriétés chimiques et structurales du graphène :

Le carbone est un élément chimique particulièrement versatile, qui peut exister naturellement sous différentes formes allotropiques, qu'elles soient 0D (fullerène C_{60}), 1D (nanotube de carbone), 2D (graphène) ou 3D (graphite et diamant) (figure 1.1).

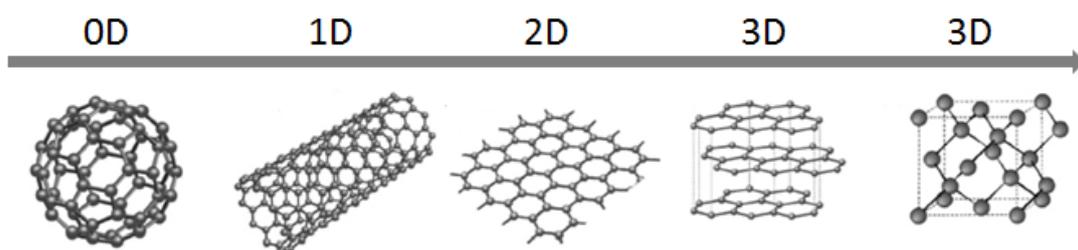


Figure 1.1 : Différentes formes allotropiques du carbone [26].

Le graphène est un allotrope 2D du carbone qui se caractérise par une hybridation sp^2 de ses atomes. Cette hybridation, qui résulte de la combinaison linéaire d'un orbitale s avec 2 orbitales $p_{x,y}$ (figure 1.2), permet aux atomes de carbone de réaliser une structure cristalline plane, de

1. Contexte et motivations

type nid d'abeille, où chaque atome de carbone établit trois liaisons σ avec les trois atomes les plus proches voisins, séparés par une distance interatomique $a = 1.42\text{\AA}$. Du point de vue de la thermodynamique, un matériau cristallin 2D est en principe instable à température ambiante [27]. Cependant, le graphène (self-supporté) est un matériau très stable [28], probablement stabilisé par des ondulations du plan à une échelle intermédiaire.

La structure cristalline en nid d'abeilles du graphène possède un réseau triangulaire avec un motif de deux atomes de carbone (A et B) par maille. Elle est donc composée de deux sous-réseaux triangulaires (équivalents) d'atomes de C, notés A et B dans la figure 1.3. Les liaisons σ dans le plan étant très fortes, elles rendent la structure en nid d'abeille particulièrement robuste (*cf* propriétés mécaniques, tableau 1). Les orbitales p_z non-hybridées perpendiculaires au plan du réseau engendrent les bandes π et π^* du graphène. Se croisant au niveau de Fermi avec une dispersion linéaire, ces bandes sont responsables de la conduction électronique exceptionnelle du graphène.

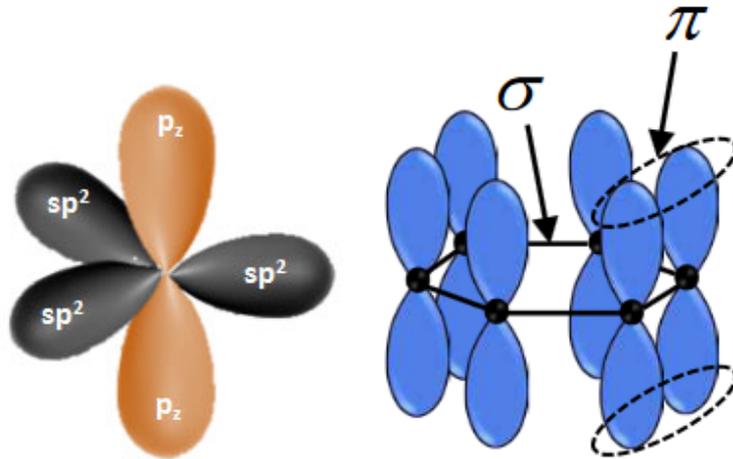


Figure 1.2: Hybridation sp^2 de l'atome de carbone et liaisons chimiques du graphène.

Comme l'indique la figure 1.3, les vecteurs de base du réseau hexagonal sont définis dans le repère orthonormé (Oxy) par les équations suivantes :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad [29]$$

1. Contexte et motivations

Avec $a = 1.42\text{\AA}$ (distance carbone-carbone voisins pour le graphène), le paramètre de maille du graphène est donné par : $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a = \sim 2.46\text{\AA}$.

Chaque atome de carbone d'un sous-réseau du graphène est relié aux trois atomes de carbone premiers voisins. Dans le repère (Oxy), les positions des plus proches voisins e_1 , e_2 et e_3 sont données par :

$$e_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad e_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad e_3 = -a(1, 0)$$

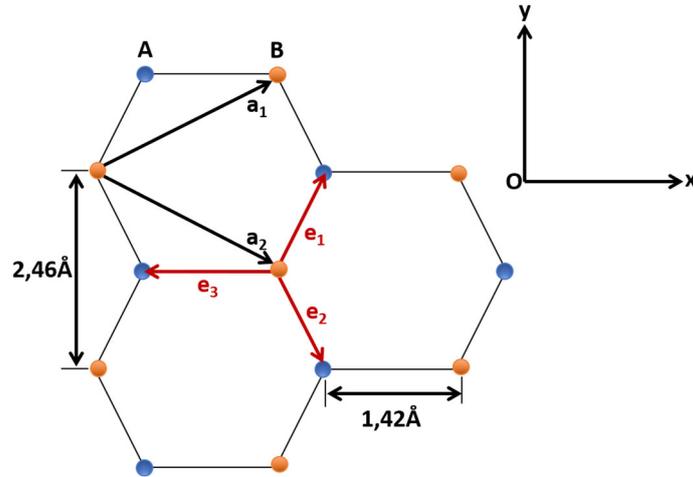


Figure 1.3 : Réseau direct de la structure « en nid d'abeilles » du graphène.

Le réseau réciproque est représenté dans la figure 1.4. Les vecteurs du réseau réciproque sont donnés par :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$$

Ces vecteurs du réseau réciproque définissent la première zone de Brillouin représentée sur la figure 1.4, qui prend la forme d'un hexagone de centre $\bar{\Gamma}$ et de points de haute symétrie \bar{K} et \bar{M} . Les deux points \bar{K} et \bar{K}' ont les coordonnées suivantes :

$$K = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}), \quad K' = \frac{2\pi}{3a}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}})$$

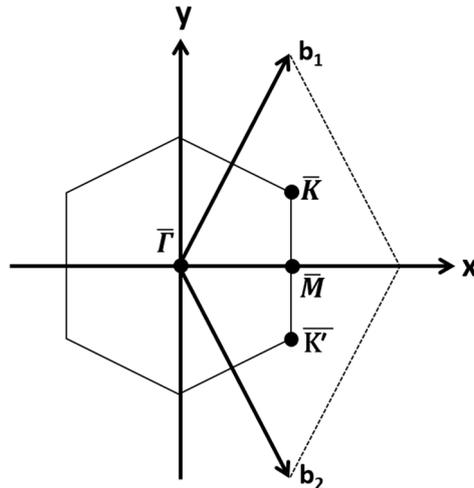


Figure 1.4 : Réseau réciproque et première zone du Brillouin du graphène, avec les principaux points de haute symétrie.

Les propriétés structurales du graphène ont été étudiées par différentes techniques de caractérisations comme le STM et le LEED. La figure 1.5 montre un exemple d'une image STM du graphène sur SiC(001) où on observe la structure en nid d'abeille du graphène.

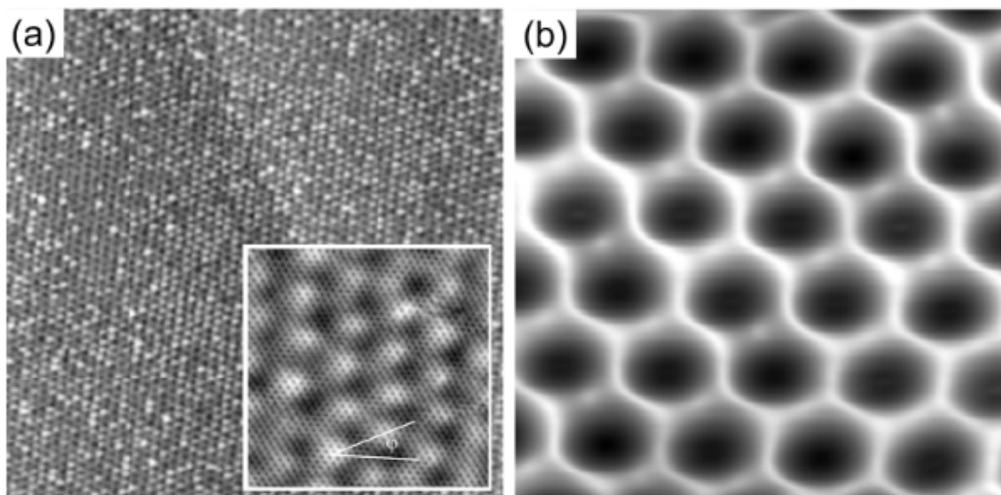


Figure 1.5: (a) Image STM à grande échelle ($V = 10$ mV, $I = 80$ pA, 100 nm \times 100 nm) (b) Image STM montrant le réseau en nid d'abeille de graphène ($V = 1$ mV, $I = 33$ pA, 1.3 nm \times 1.3 nm) [30].

L'étude structurale du graphène a été faite aussi en utilisant la diffraction des électrons lents (LEED). La figure 1.6 montre les spots LEED d'une reconstruction du graphène/Ni(111).

1. Contexte et motivations

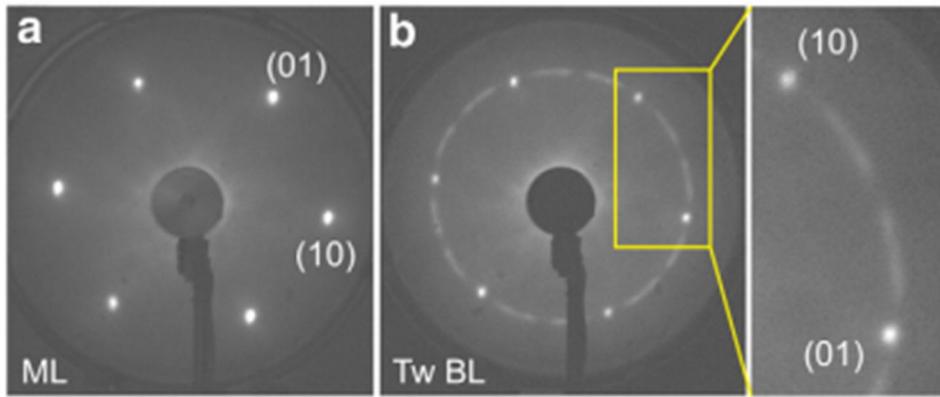


Figure 1.6 : (a) Image LEED graphène monocouche/Ni(111), (b) Image LEED du graphène bicouche/Ni(111) à $E_P = 107$ eV [31].

Propriétés électroniques du graphène

Pour comprendre la structure électronique du graphène, on considère le schéma énergétique des orbitales hybrides de type sp^2 de l'atome de C, qui se scindent en orbitales liantes et non-liantes lors de l'établissement de la liaison chimique (Fig. 1.7).

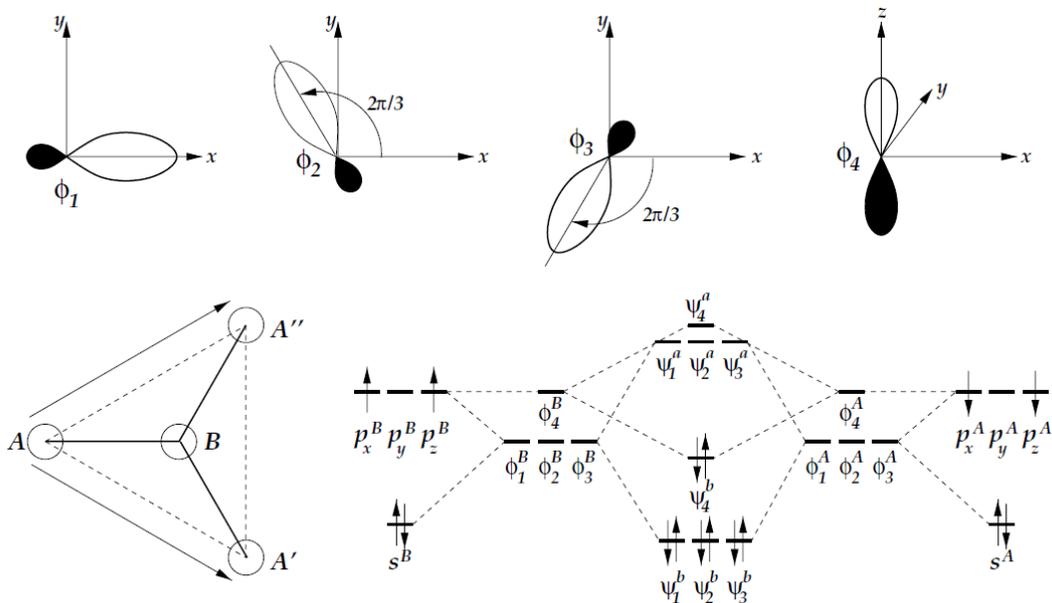


Figure 1.7 : Diagramme énergétique (configuration) des orbitales hybrides sp^2 (représentées en haut) des atomes de carbone (A et B), et leur évolution lors de l'établissement de la liaison chimique entre les deux atomes A et B.

1. Contexte et motivations

Dans une double liaison C=C, les huit électrons (deux fois quatre) de valence des deux atomes de carbone (de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$) se répartissent sur de nouvelles orbitales : six électrons occupent des états liants de type σ , et deux électrons des états de type π . A plus haute énergie, largement séparés par l'interaction covalente, on trouve les orbitales anti-liantes correspondantes, de type σ^* et π^* .

Dans le solide (N mailles), les bandes les plus proches du niveau de Fermi dérivent de ces états σ , π , π^* et σ^* , dont les deux premières (états occupés) accommodent respectivement $6N$ et $2N$ électrons. Le graphène est donc un isolant de gap nul « séparant » les états occupés de type π des états inoccupés π^* . La création thermiquement assistée de paires électron-trou étant possible pour une énergie négligeable, le graphène est donc conducteur à température non-nulle.

Les propriétés électroniques du graphène sont donc essentiellement déterminées par ces bandes π et π^* , qui peuvent être représentées dans un diagramme de bandes $E(k_x, k_y)$ comme celui de la Fig.1.8. Comme le montre l'agrandissement, un contact ponctuel (point de Dirac) entre les bandes π et π^* , de dépendance linéaire en fonction du vecteur d'onde \vec{k} , a lieu aux points K et K' de la première zone de Brillouin du graphène. La relation décrivant cette dispersion linéaire locale, qui définit les « cônes de Dirac », peut s'écrire sous la forme [11] :

$$E(k_x, k_y) = \pm \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$$

où E est l'énergie relative au point de Dirac, v_F est la vitesse de Fermi, de l'ordre de 10^6 m/s, k_x et k_y sont les coordonnées du vecteur d'onde \vec{k} avec une origine choisie au point K .

Cette propriété, qui détermine la masse effective des porteurs de charge, est l'une des plus importantes caractéristiques du graphène. On sait en effet que le potentiel cristallin détermine la masse effective m^* des porteurs, inversement proportionnelle à la courbure des bandes, soit

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}. \text{ Dans la région du cône de Dirac où } \frac{d^2 E(k)}{dk^2} = \delta(k), \text{ les porteurs de charge}$$

ont donc une masse effective nulle ou proche de zéro. Les porteurs de charge se comportent alors comme des particules quasi-relativistes et se déplacent dans le plan de graphène comme s'ils étaient sans masse.

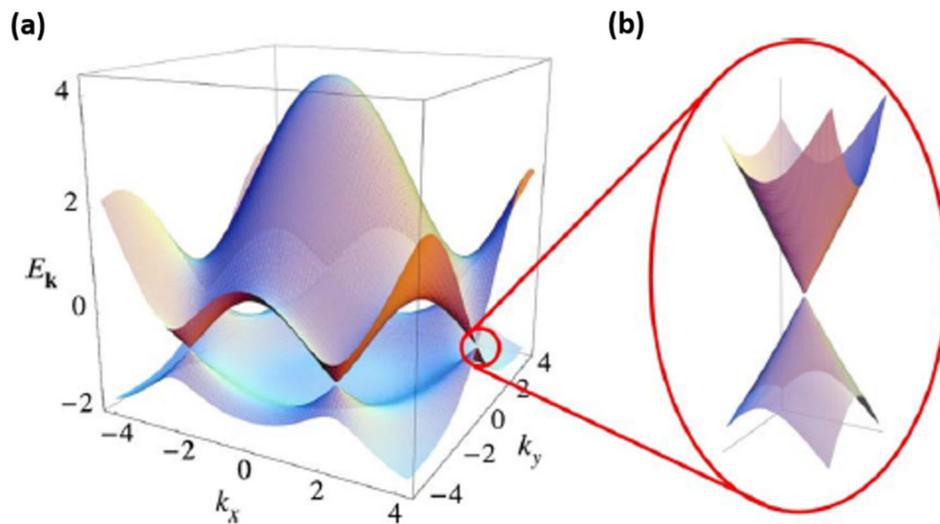


Figure 1.8: (a) Structure de bandes $E(k_x, k_y)$ du graphène, (b) Agrandissement de la structure de bandes π (en bas) et π^* (en haut) au voisinage des points K ou K' de la première zone de Brillouin du graphène [29].

L'étude expérimentale des propriétés électroniques du graphène a été réalisée par ARPES et ARIPES. A titre d'exemple, la figure 1.9 montre une section du cône de Dirac au niveau de Fermi du graphène dopé par l'azote N préparé in-situ par la méthode du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de molécules de s-triazine $(\text{HCN})_3$ déposées sur la surface Ni (111) observée par ARPES [32]. Le dopage chimique du graphène avec l'azote ou le bore est l'une des méthodes utilisées pour modifier les propriétés électroniques du graphène, plus précisément le gap nul. La figure 1.9 montre bien la dispersion linéaire des états occupés du graphène dans la première zone de Brillouin. Le dopage avec l'azote a décalé le point de Dirac, qui est passé sous le niveau de Fermi (dopage de type n), et un gap est apparu entre les bandes π et π^* , qui perdent leur dispersion linéaire au voisinage de leur extrema.

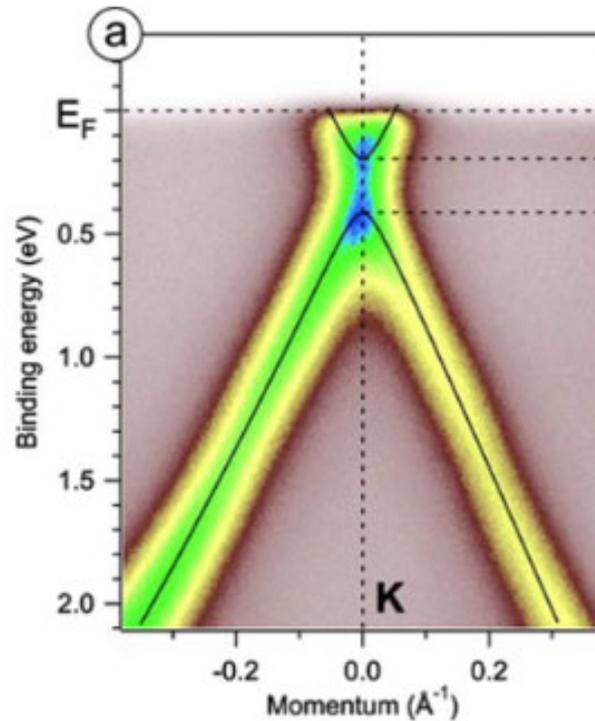


Figure 1.9 : Mesures ARPES du graphène dopé N obtenu par CVD [32].

La structure des bandes inoccupées du graphène a également été étudiée avec la photoémission inverse résolue angulairement (ARIPES). La figure 1.10 montre la dispersion expérimentale des bandes σ^* et π^* du graphène hétéro-épitaxié sur 6H-SiC, tirée des maxima des pics extraits des spectres ARIPES pris selon la direction $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} . L'effet du dopage par implantation d'azote est également visible sur cette figure, qui révèle un décalage global de l'ensemble des états électroniques vers des énergies plus basses.

En l'absence de couplage spin-orbite significatif, il est nécessaire de briser d'une façon ou d'une autre la symétrie entre les atomes de carbone des deux sous-réseaux pour ouvrir une bande interdite dans le graphène, par exemple via des interactions différenciées avec un substrat convenablement choisi.

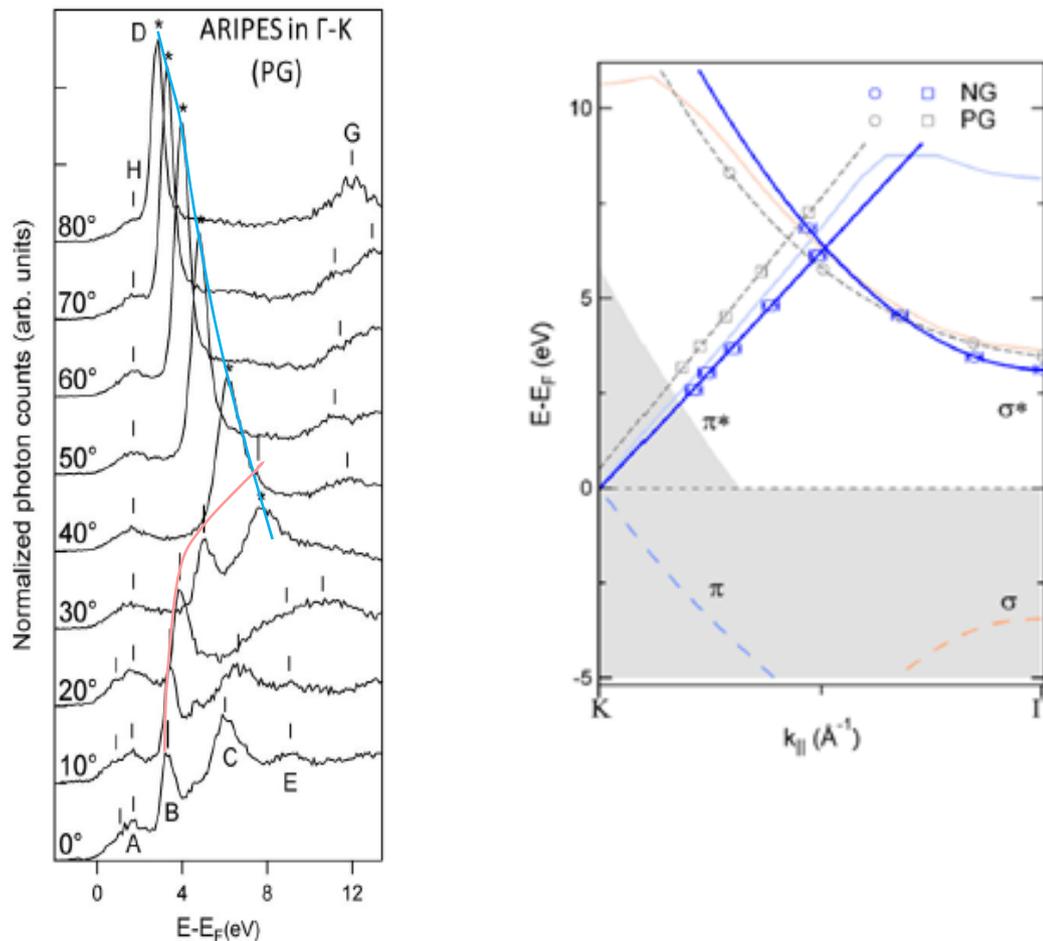


Figure 1.10 : Spectres ARIPES et dispersion des états inoccupés $E(k_{||})$ d'une monocouche de graphène à la surface de 6H-SiC(0001) non intentionnellement dopé (PG), et du graphène/SiC(0001) implanté à l'azote (NG), selon la direction $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} , mesurée par photoémission inverse [11].

1.3 Le silicène

Malgré des propriétés extraordinaires, le gap nul du graphène complique son intégration dans la microélectronique. En théorie, le silicène possède des propriétés électroniques et structurales assez similaires à celles du graphène. Cependant, la préparation du silicène est extrêmement difficile. Si le carbone peut naturellement former des structures planes en nid d'abeilles grâce à son hybridation sp^2 , dans le cas du silicium, l'hybridation sp^2 est énergétiquement moins favorable que l'hybridation sp^3 ; le silicium n'a donc pas d'allotropes 2D naturels comme le graphite. Contrairement au graphène, il n'est pas possible d'exfolier un feuillet de silicium 2D indépendant et autosupporté (AS), qui de toutes façons ne devrait pas être complètement plan, puisqu'il a été montré que les atomes des formes stables du silicène AS ne sont pas purement

1. Contexte et motivations

hybridées sp^2 , qui fait que les deux atomes de Si de la maille ne sont pas exactement dans le même plan. L'amplitude de ce phénomène appelé « *buckling* » est caractérisé par la distance entre les plans des atomes A et des atomes B. Le graphène est ainsi le seul allotrope 2D des éléments de la colonne IV à adopter une structure cristalline totalement plane, les autres éléments adoptant des liaisons mixtes sp^2/sp^3 qui entraînent un tel « *buckling* » (cf tableau 1.2).

Xènes 2D	z	a_0 (Å)	d (Å)	Buckling Δ (Å)
Graphène	6	2.46	1.414	0
Silicène	14	3.82	2.248	0.44
Germanène	32	4.00	2.382	0.64
Stanène	50	4.58	2.698	0.75
Plumbène	82	4.74	3.360	0.80

Tableau 1.2 : Paramètres structuraux des Xènes 2D des éléments du groupe IV : numéro atomique z, paramètres de maille a_0 , distance d entre premiers voisins, et amplitude du buckling Δ (d'après [33][6][34]).

Jusqu'à preuve du contraire, l'exfoliation n'étant pas possible, la synthèse du silicène doit donc forcément impliquer l'épitaxie sur un substrat adapté, une surface solide capable d'induire la croissance et de stabiliser un réseau bidimensionnel compact de Si. Dans ce travail, nous examinerons dans quelle mesure les deux substrats notoirement connus comme substrats d'épitaxie, les reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de Si(111) stabilisées soit par le bore, soit par l'argent, sont capables (ou non) d'induire la croissance du silicène.

1.3.1 Introduction (historique)

Depuis quelques années, le silicène attire l'intérêt des physiciens grâce à ses propriétés électroniques et structurales, qui pourraient conduire à une nouvelle génération de dispositifs micro et nano-électroniques potentiellement compatibles avec la filière silicium actuelle. Dès 1994, Takeda et Shiraishi ont été les premiers à théoriser la possibilité d'un arrangement 2D des atomes de Si, via des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT). Ils ont montré qu'un feuillet de Si peut s'arranger dans un réseau 2D en nid d'abeille similaire au graphène, moyennant une petite déformation (*buckling*) [4]. Ces simulations ont

1. Contexte et motivations

été reprises et raffinées par d'autres, notamment par Guzmán-Verri et Lew Yan Voon [5], qui ont introduit le terme « silicène » en 2007, et par S. Cahangirov *et al.* en 2009 [6], qui ont montré par la DFT que les structures en nid d'abeille de Si et Ge contenant un léger *buckling* peuvent être stables, et que la structure de bande du silicène possède effectivement des cônes de Dirac au niveau de Fermi, malgré le *buckling*, donc des porteurs de charges pouvant se comporter comme des fermions de Dirac.

Toutes ces études théoriques ont stimulé des scientifiques à synthétiser le silicène. Toutefois, ce n'est qu'en 2010 que les premières nanostructures de silicène ont été produites sur des substrats d'argent par une équipe du CINaM-Marseille (B. Aufray *et al.*) [35], sur Ag(110), puis, en 2010, sur Ag(111) [36]. Depuis lors, la présence d'une phase silicène sur Ag(111) a été plus fermement validée par plusieurs études expérimentales, dont celles de P. Vogt et P. De Padova *et al.* en 2012 [15] sur la base de résultats de diffraction et d'images STM, compatibles avec les simulations DFT, notamment la distance entre premiers voisins Si-Si.

Les résultats d'épitaxie du silicène sur d'autres substrats sont encore peu nombreux. En 2012, Fleurence *et al.* ont décrit la croissance d'une feuille de silicène sur une surface de ZrB₂(0001) déposé sur Si (111) massif [37]. Lei Men *et al.* ont aussi utilisé Ir(111) comme substrat pour la croissance du silicène [38], ainsi que le carbure de zirconium ZrC(111) en 2014 [39], et le graphite HoPG en 2016 [40]. En 2017 et 2019, De Padova *et al.* ont décrit la croissance d'une monocouche et de multicouches de silicène sur des surfaces de $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag [41][42]. Nous y reviendrons dans la suite puisque nous allons reprendre la voie ouverte par ces travaux pour tenter de reproduire ces résultats et étudier expérimentalement les états inoccupés du silicène par photoémission inverse (résolue angulairement).

1.3.2 Propriétés électroniques et structurales du silicène (Théorie et simulation)

Propriétés structurales :

Comme nous l'avons dit plus haut, le motif de la maille élémentaire du silicène est composé de deux atomes (figure 1.11) A et B différenciés par leur position perpendiculaire au plan moyen du silicène. Le paramètre de la maille élémentaire du silicène est $a = 3.83 \text{ \AA}$ avec une distance entre deux atomes Si-Si les plus proches voisins égale à 2.25 \AA , plus grande que son équivalent

1. Contexte et motivations

dans le graphène (*cf* tableau 1.2). De plus, un buckling $\Delta_{LB} = 0.44 \text{ \AA}$ [6], correspondant à l'une des deux structures stables (dite « *low-buckled* », *cf* Fig.1.11) prédites par les simulations de S. Cahangirov *et al.* [6], et un angle de liaison $\theta = 101^\circ$ manifestent une hybridation mixte sp^2/sp^3 . Dans l'espace réciproque, la zone de Brillouin hexagonale est également présentée sur la figure 1.11, avec les points de symétrie importants, comme les points $\bar{\Gamma}$ au centre de l'hexagone, les points \bar{K} aux sommets de l'hexagone et les points \bar{M} au milieu des côtés de l'hexagone.

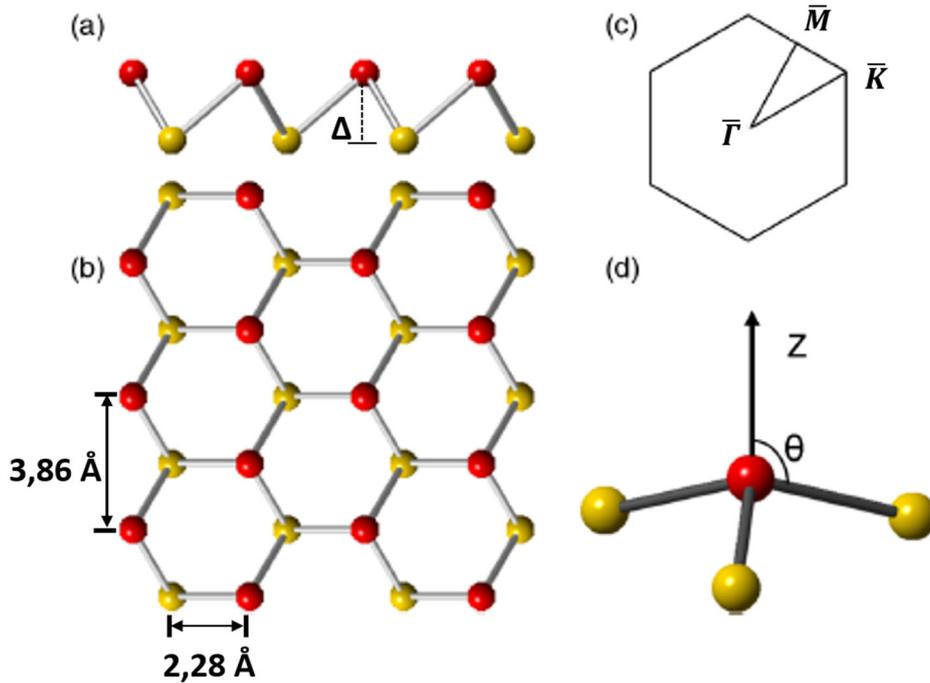


Figure 1.11 : (a) Vue de côté du silicène, montrant en particulier le buckling Δ selon l'axe z perpendiculaire au plan du feuillet, (b) Vue de haut de la structure cristalline du silicène, (c) première zone de Brillouin du silicène [43].

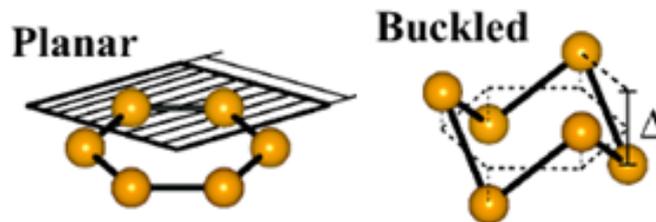


Figure 1.12 : Structures du silicène, plane et avec buckling [6].

1. Contexte et motivations

Propriétés électroniques :

La figure 1.13 montre la structure électronique d'un feuillet de silicène auto-suppporté. On y distingue en particulier les bandes π et π^* , qui se rejoignent au point de Dirac avec une dispersion $E(k)$ linéaire [6]. Comme le graphène, on trouve donc autour des points \bar{K} et \bar{K}' des cônes de Dirac, qui accommodent des porteurs de charge de masse effective très faible, des fermions de Dirac.

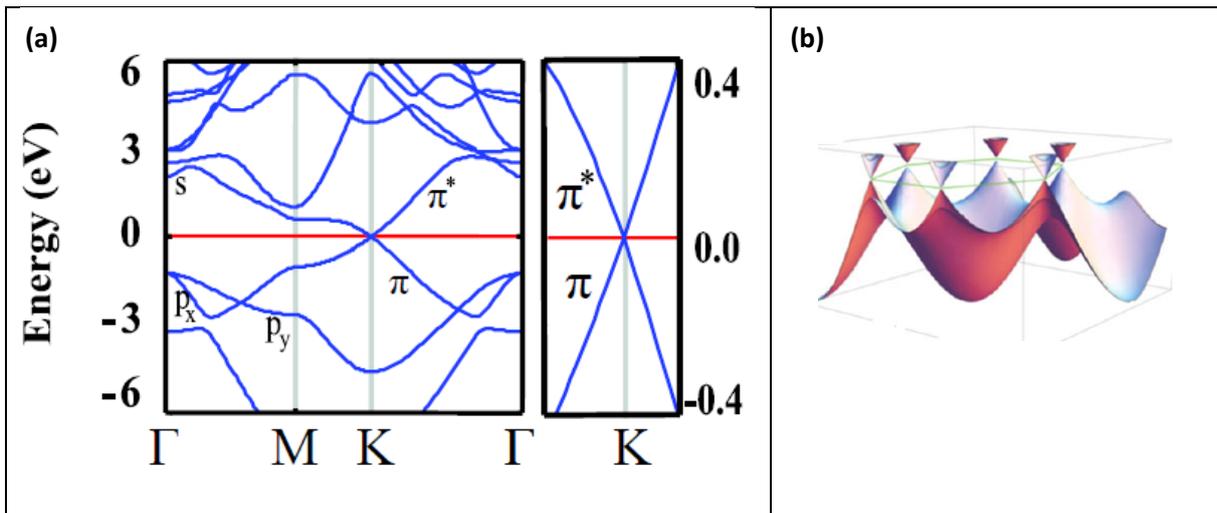


Figure 1.13 : (a) Structure de bandes $E_n(k_x, k_y)$ du silicène selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin [6], (b) Représentation tridimensionnelle de la dispersion des bandes π et π^* dans la première zone de Brillouin, montrant en particulier les cônes de Dirac au voisinage des points \bar{K} et \bar{K}' .

Des calculs *ab initio* [43] ont montré que le couplage spin-orbite dans le silicène était suffisamment intense pour réaliser l'effet Hall quantique de spin (QHSE) à basse température, une propriété topologique non-triviale, qui va de pair avec l'ouverture d'une bande interdite au point de Dirac, de l'ordre de 1,55 meV [43] pour la phase « *low-buckled* » du silicène ($\Delta_{so} = 1.3$ meV selon I.N. Yakovkin *et al.* [38]). En utilisant des calculs *ab initio*, Zeyuan Ni *et al.* ont calculé qu'un champ électrique externe perpendiculaire au feuillet est capable d'ouvrir une bande interdite dans le silicène [44][45], de valeur proportionnelle à l'intensité du champ électrique macroscopique externe (figure 1.14). Cette propriété pourrait être mise à profit dans des transistors à effet de champ à base de silicène polarisé électriquement. Des études ont également montré que pour de faibles champs électriques, le couplage du champ électrique et

1. Contexte et motivations

de l'interaction spin-orbite induit une transition d'un isolant topologique à un isolant de bandes, alors qu'à des amplitudes plus élevées de champs électriques, le silicène devient un semi-métal [44].

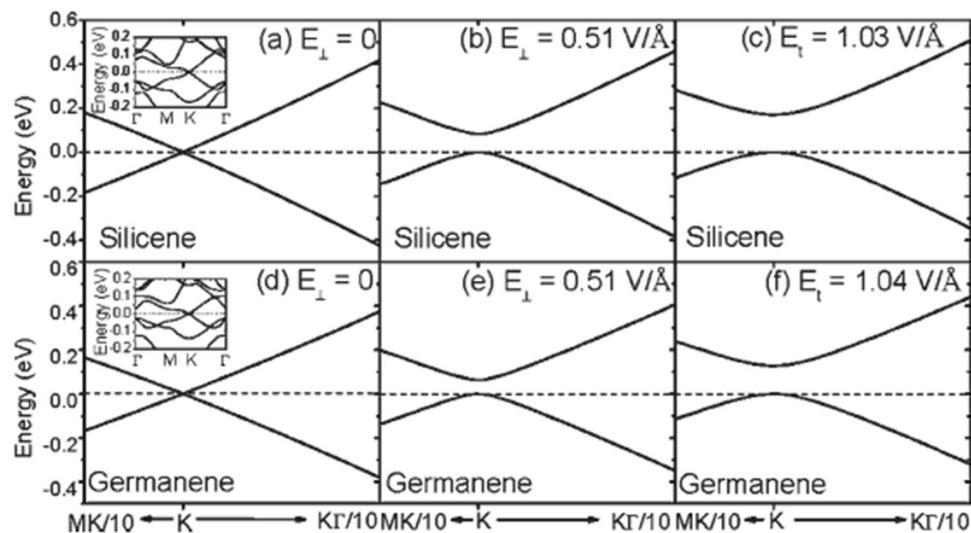


Figure 1.14 : Ouverture du gap du silicène et germanène sous l'action d'un champ électrique externe E_{\perp} d'amplitude croissante, perpendiculaire au plan du feuillet [44].

1.3.3 Synthèse du silicène : Etat de l'art

Malgré ses propriétés électroniques et structurales similaires au graphène, le silicène est moins stable et beaucoup plus difficile à synthétiser que le graphène. Comme on le sait, le graphène peut être facilement exfolié du graphite en raison de ses atomes de carbone liés en sp^2 et grâce aux faibles interactions (essentiellement van-der-Waals) entre les feuillets du graphite. En revanche, le silicène constitué d'atomes de silicium qui s'hybrident en sp^2/sp^3 avec des fortes liaisons covalentes Si-Si, ne peut pas être exfolié à partir d'un allotrope analogue au graphite. La principale méthode de croissance d'une monocouche de silicène est la croissance par épitaxie sous ultraviolet sur des surfaces solides. Il suffit en théorie de trouver un substrat qui permet la croissance et stabilise un feuillet de Si en conservant ses caractéristiques. Sur un substrat adéquat, bien ordonné et sans défauts, il faut que les interactions Si-substrat ne soient pas trop fortes pour permettre une mobilité des atomes de Si suffisante pour que le silicène puisse se

1. Contexte et motivations

former, et si possible pour préserver les cônes du Dirac. Toute la difficulté est donc de trouver un substrat et les conditions de dépôt de Si qui favorisent la formation du silicène.

Synthèse du silicène sur des surfaces métalliques

Silicène sur Ag(001)

Les premiers substrats utilisés pour la croissance du silicène étaient les faces compactes de l'argent. Le premier essai, réalisé sur une surface d'Ag(001) maintenue à 230°C, montre l'apparition d'une superstructure ordonnée attribuée au silicène. Le LEED montre l'apparition d'une reconstruction de surface ordonnée $p(3 \times 3)$, dont la structure est visible sur l'image STM de la figure 1.15 [46].

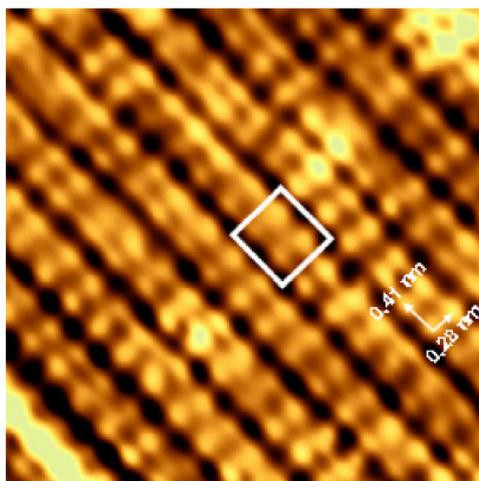


Figure 1.15 : Image STM montrant la résolution atomique obtenue sur la structure $p(3 \times 3)$ de Si/Ag(100). La cellule unitaire est indiquée par un carré [46] ($6.4 \times 6.1 \text{ nm}^2$, $V = -1.02 \text{ V}$, $I = 1.14 \text{ nA}$).

Silicène sur Ag(110)

Après la surface d'Ag(001), les scientifiques ont synthétisé le silicène sur la surface d'Ag(110). Le dépôt a été réalisé en maintenant le substrat à une température de 230°C. Les images STM montrent que le silicium déposé sur Ag(110) forme des nanorubans auto-assemblés. Ces nanorubans de silicium ont une largeur uniforme de 1.6 nm et une hauteur de 0.2 nm, avec une distance $d_{\text{Si-Si}}$ premiers voisins égale à 0.23 nm (figure 1.16, tirée de [35]).

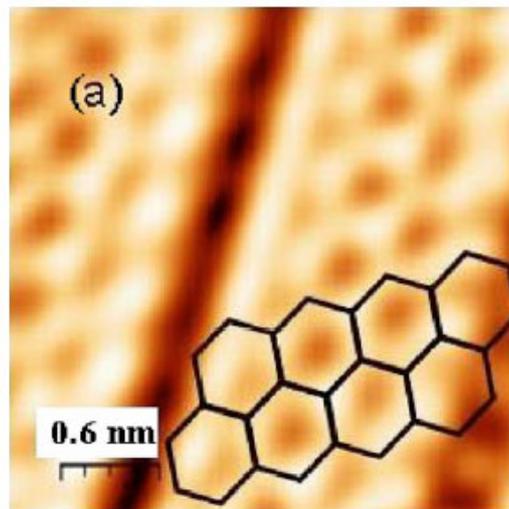


Figure 1.16 : Image STM montrant le réseau en nid d'abeille obtenu après dépôt d'une monocouche de Si sur Ag(110) [35].

Silicène sur Ag(111)

Le substrat le plus utilisé pour la synthèse du silicène durant ces dernières années est Ag(111). Comme le montre la figure 1.17, la croissance d'une MC de Si/Ag(111) engendre plusieurs reconstructions de surfaces en fonction de la température du substrat durant l'évaporation de Si, comprise entre 220°C et 300°C [47]. Plusieurs phases ordonnées sont obtenues avec succès tels que (3×3) silicène/ (4×4) Ag(111), (2×2) silicène/ $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ Ag(111), $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$, $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$, et $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [47]. Parmi ces différentes structures, la (4×4) a attiré plus l'attention en raison d'un faible buckling. En plus des études ont montré que cette phase préserve les propriétés structurales et électroniques du silicène, en particulier le cône de Dirac similaire du graphène [48], également présents dans la phase du silicène $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [49]. Par contre, des calculs théoriques montrent que pour les autres phases, le cône du Dirac est détruit par la forte interaction entre le silicène et le substrat d'Ag [50].

1. Contexte et motivations

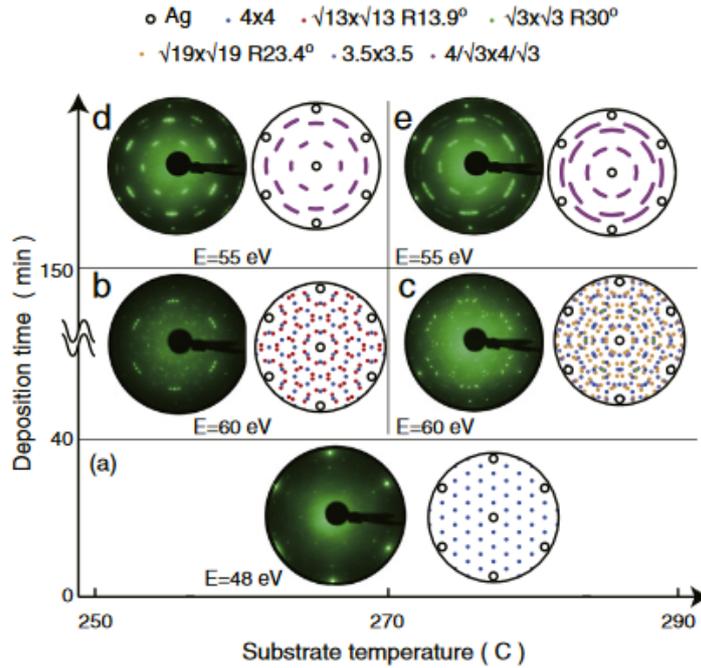


Figure 1.17 : Analyse LEED des diverses reconstructions du Si 2D sur Ag(111), selon la température du substrat lors de l'évaporation du Si [47].

L'étude structurale du film 2D de Si sur Ag (111) a été réalisée par AFM et STM, comme indiqué dans la figure 1.18. La figure 1.18.a présente une image AFM d'une phase $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ ainsi qu'une phase (4×4) . La figure 1.18.b présente une image STM de la phase $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ silicène.

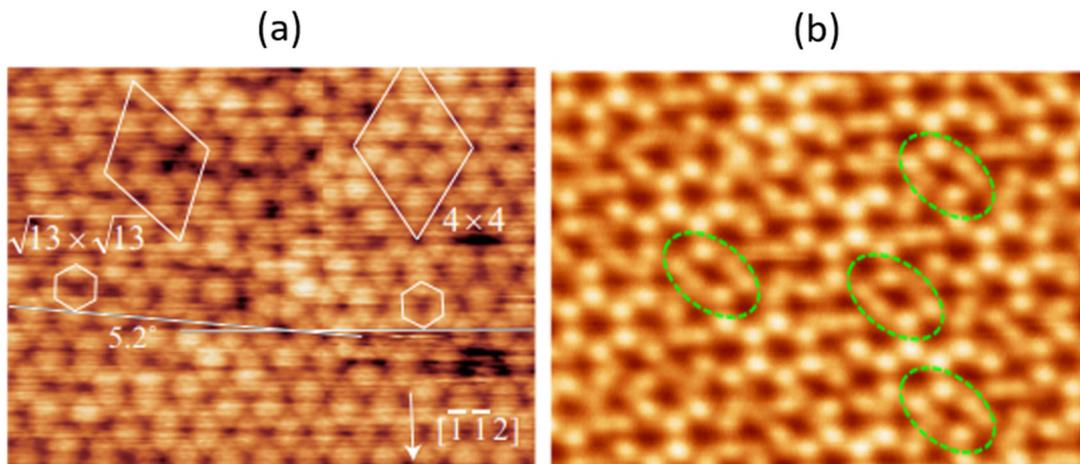


Figure 1.18 : (a) Image AFM après dépôt d'une monocouche de Si sur Ag(111) [51], (b) Image STM après dépôt d'une monocouche de Si sur Ag(111) ($U = -0.8V$ et $I = 4nA$) [52].

1. Contexte et motivations

Les propriétés électroniques de ces phases 2D de Si/Ag(111) ont été étudiées essentiellement par ARPES. Les premières études (Vogt *et al.* [15]) ont révélé, selon la direction $\overline{\Gamma K}$ de la première zone de Brillouin, une bande π avec une dispersion linéaire au voisinage du point \overline{K} (figure 1.19).

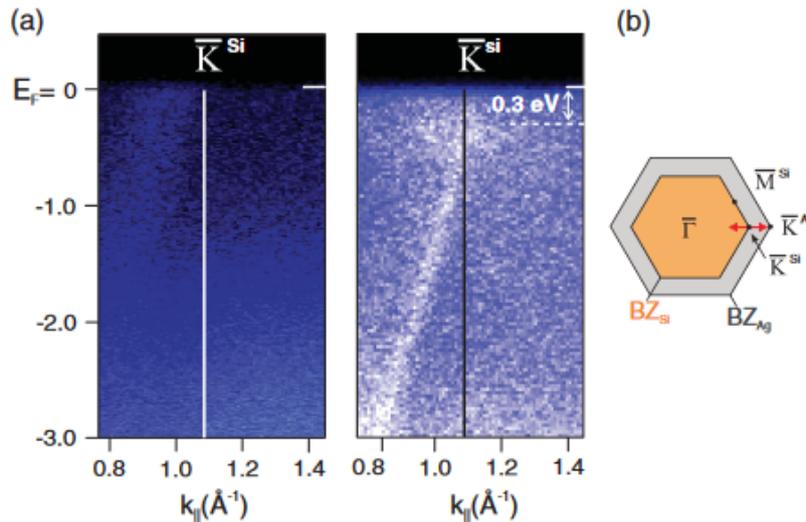


Figure 1.19 : « Spectres » ARPES $I_{PE}(E_B, k_{||})$ selon la direction $\overline{\Gamma K}$ avant (gauche) et après (droite) dépôt d'une monocouche de Si sur Ag(111) (reconstruction (4×4)) [15].

Cependant, des études postérieures ont comparé la structure électronique de différents allotropes de silicène déposé sur Ag (111) par ARPES et DFT. Les dispersions des systèmes (4×4) , $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ et $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ ont infirmé la présence du cône de Dirac, et imputé la structure à dispersion linéaire observée par Vogt *et al.* à des transitions volumiques de Ag. Les chercheurs ont expliqué l'absence de cônes de Dirac de type π par la force de l'hybridation et la forte interaction entre les états du silicène et ceux de l'argent [53].

Silicène sur ZrB_2 et ZrC :

Fleurence et Takashi ont étudié respectivement la croissance du silicène sur des substrats à base de zirconium, le ZrB_2 orienté (0001) déposé sur du silicium(111) [37] et le carbure de zirconium ZrC [39], des composés ayant un point de fusion, une dureté et une conductivité électrique élevés. Fleurence *et al.* ont montré la présence d'une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ silicène/ (2×2) ZrB_2 après dépôt Si par épitaxie chimique en phase vapeur (figure 1.20).

1. Contexte et motivations

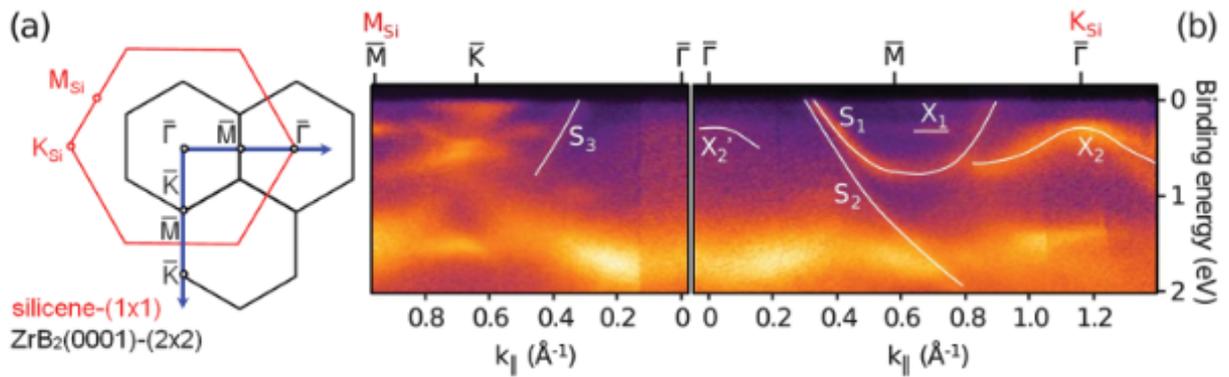


Figure 1.20 : Reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) du silicène/ZrB₂(2×2) et analyse ARPES [37].

Takashi *et al.* ont déposé le Si sur un film de ZrC(111) épitaxié sur une surface monocristalline de NbC(111). De même, ils ont trouvé après dépôt d'une monocouche de Si, une reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) silicène/(2×2) ZrC(111).

Silicène sur Ir(111)

Le dépôt du silicène sur Ir(111) a été réalisé avec succès sous ultraviolet à la température ambiante. Après le dépôt, l'échantillon a subi un recuit à 670K pendant 30 minutes. Les diagrammes LEED enregistrés montrent une reconstruction ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) comme indiqué dans la figure 1.21. Les ronds blancs correspondent aux spots (1×1) du substrat et les spots restants sont attribués à la couche de Si. De même, l'image STM montre la présence d'une structure en nid d'abeille caractéristique du silicène [38]. Le silicène synthétisé sur Ir(111) possède un buckling de 0.83Å, plus grand que celui du silicène suspendu calculé théoriquement (0.44Å).

1. Contexte et motivations

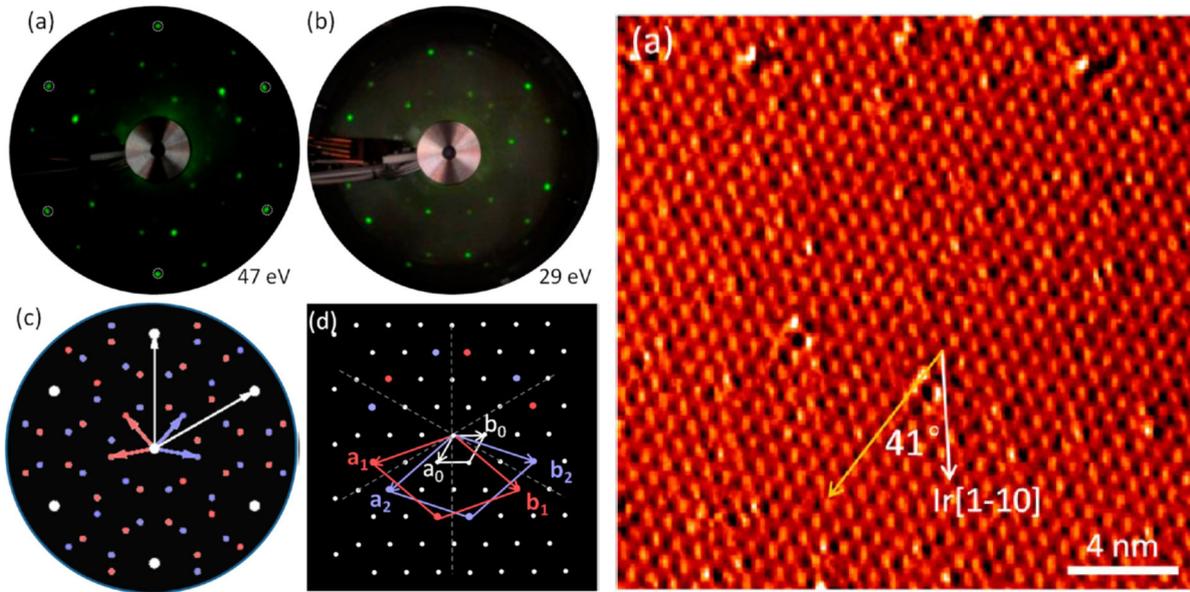


Figure 1.21 : Images LEED (a et b) et leurs modèles (c et d), et image STM de la reconstruction ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) du silicène sur Ir(111) ($U = -1.45$ V et $I = 0.25$ nA) [38].

Silicène sur Au(111) :

La synthèse du silicène sur Au(111) [54] a été effectuée sous ultraviolet en maintenant le substrat à une température de 260°C. Les mesures ARPES ont montré la présence d'un cône de Dirac aux points de haute symétrie \bar{K} de la première zone de Brillouin du silicène. Ce cône de Dirac est situé à $k_{\parallel} = 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ ($\bar{\Gamma} - \bar{K}_{(1 \times 1) \text{ silicène}} = 1.09 \text{ \AA}^{-1}$) et à 0.5 eV en-dessous du niveau de Fermi.

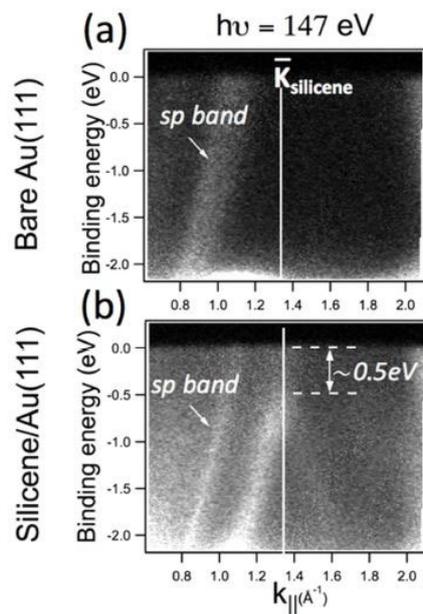


Figure 1.22 : Image STM qui montre le cône de Dirac du silicène/Au(111) [54].

1. Contexte et motivations

Les images LEED et STM sont en bon accord avec les résultats mesurés en ARPES.

Silicène sur Pt(111) :

Une monocouche de Si a été déposée sur le substrat métallique Pt(111) [55], entraînant une reconstruction de surface $\text{Si}-(\sqrt{19}\times\sqrt{19})\text{R}23.4^\circ/\text{Pt}(111)$ observée en LEED et par STM.

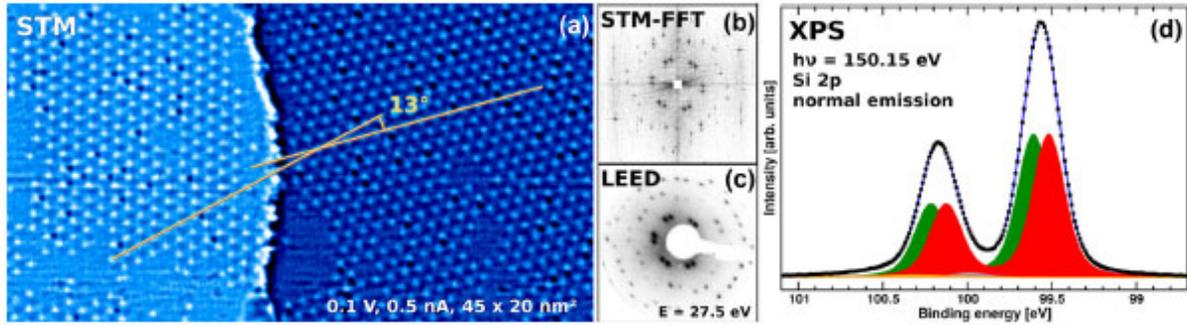


Figure 1.23 : (a) Image STM de deux terrasses de $\text{Si}-(\sqrt{19}\times\sqrt{19})\text{R}23.4^\circ/\text{Pt}(111)$ d'orientations différentes, (b) et (c) comparaison entre STM-FFT et LEED, (d) XPS montrant le pic Si-2p [55].

Silicène sur $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$

Le substrat $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ a été utilisé dès 2017 pour faire croître du silicène, en monocouche et en multicouches, par le groupe de P. De Padova [41][42]. Quelle que soit l'épaisseur du film déposé à la température de $\sim 200^\circ\text{C}$, le silicène sur des substrats d' $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ révèle une symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ [41][42]. De Padova *et al.* ont présenté pour la première fois la preuve expérimentale de la formation de multicouches du silicène sur un substrat de silicium (faiblement dopé au bore) couvert d'une monocouche d'argent [41][42]. Ces études ont montré que la température du substrat est un paramètre crucial pour la synthèse du silicène, réalisée avec un substrat $\text{Ag}/\text{Si}(111)$ maintenu à 200°C . Ainsi, une différence de 50°C conduit à ségréger l'argent vers la surface, un résultat obtenu en considérant les résultats expérimentaux d'ARPES (figure 1.22).

1. Contexte et motivations

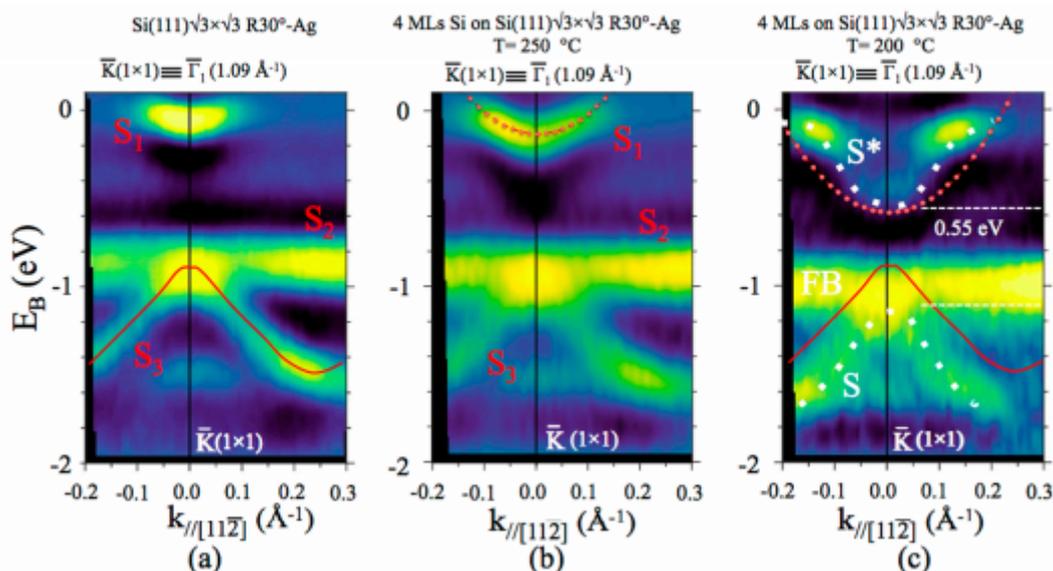


Figure 1.24 : (a) ARPES de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ag, (b) ARPES du dépôt du Si sur la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ag à 250°C qui montre la ségrégation de l'argent vers la surface, (c) ARPES du dépôt du Si sur la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ag à 200°C qui montre l'apparition d'un état de surface attribué au silicène [42].

Objectifs de la thèse :

Le silicène partage en théorie plusieurs des propriétés exceptionnelles du graphène, et notamment les cônes du Dirac aux points \bar{K} qui accueillent des fermions de Dirac. Cependant, le silicène paraît nettement moins stable que le graphène, et contrairement au carbone, l'atome de Si est assez rarement trouvé dans la nature en pure configuration sp^2 . Ceci explique que la forme la plus stable du silicène (dite « *low-buckled* ») ne soit pas purement planaire, mais se rapproche finalement assez bien de la structure d'une bicouche de Si selon un plan (111).

En raison de l'absence d'une forme d'allotrope 2D de Si, le silicène n'existe pas dans une forme autosupportée. Plusieurs études ont été consacrées à la recherche d'un support approprié pour la croissance du Si 2D par hétéroépitaxie, et le silicène semble avoir été synthétisé avec succès sur des substrats métalliques, lamellaires ou céramiques comme Ag(111), Ir(111), MoS₂(0001), ZrC(111) ou ZrB₂(0001)/Si(111). Plusieurs de ces études ont néanmoins fait l'objet de critiques argumentées montrant que la couche ordonnée de Si était en fait intercalée entre deux feuillets du substrat.

L'objectif de cette thèse est la recherche de substrats non-métalliques convenant à la synthèse du silicène, ainsi que la détermination des conditions nécessaires à la croissance d'une

1. Contexte et motivations

monocouche 2D de Si. Nous avons cherché à optimiser la qualité du substrat utilisé, et nous nous sommes donnés les moyens de maîtriser les conditions de dépôt à très faible flux d'une très faible quantité de Si, proche d'une MC unique, à une température de substrat bien contrôlée dans une gamme intermédiaire (200 à 300°C) qui n'est pas facilement mesurable avec les outils habituels.

Dans ce travail de thèse, nous avons notamment voulu reproduire la synthèse d'une monocouche de silicène sur un substrat d'Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° en adoptant le plus fidèlement possible la méthode de préparation du groupe de P. De Padova, dont les détails seront présentés dans le chapitre 4, avec leurs principaux résultats. Nous avons également trouvé qu'une autre reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° de Si(111), cette fois passivée par des atomes de bore sous la lisière, pouvait favoriser la croissance d'une monocouche ordonnée de Si, bien qu'avec des propriétés isolantes différentes.

Chapitre 2

Techniques et dispositifs expérimentaux

2.1 Introduction

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la croissance d'un matériau bidimensionnel composé de Si sur des substrats de silicium passivés, préparés sous ultravide (Ultra-High-Vacuum : UHV). L'élaboration des échantillons est longue, élaborée, et délicate. Une synthèse réussie requiert une reconstruction de départ de bonne qualité (chapitre 3), une température de substrat bien contrôlée, et une source de Si stable et à très faible flux (chapitres 3 et 4). Les échantillons ont été préparés et analysés dans un appareillage multi-chambres UHV (le dispositif expérimental « *Photoémission inverse* » de l'équipe *Nanostructuration* de l'IM2NP) équipé de plusieurs techniques de préparation, d'évaporation et d'analyse des surfaces et interfaces. Ce chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble des méthodes expérimentales, de synthèse et d'étude des propriétés structurales, élémentaires (chimiques) et électroniques employées pour synthétiser et caractériser le silicène. Tout d'abord nous expliquons la nécessité de l'ultravide, l'obtention du vide, la préparation du substrat ainsi que les techniques de dépôt. Nous présentons ensuite le principe de chaque technique d'analyse (LEED, AES, TCS, IPES/ARIPES) ainsi que les informations essentielles qu'elles peuvent nous apporter.

2.2 Nécessité de l'ultravide

Un environnement ultravide ($P_{\text{résiduelle}} \approx 10^{-10} - 10^{-11}$ mbar), noté UHV (pour Ultra-Haut-Vide), est indispensable pour mener à bien toute étude portant sur l'extrême surface des matériaux. En effet, pour l'étude des surfaces et interfaces, l'échantillon doit rester propre dans l'enceinte le

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

plus longtemps possible, et un tel vide permet de maintenir la surface propre pendant plusieurs heures. Plus précisément, à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar, après une seconde d'exposition, tous les sites d'une surface fraîchement préparée ont été « visités » par les molécules du gaz résiduel, ce qui correspond à une exposition de 1 Langmuir. A une pression de 10^{-10} mbar, à condition que la surface ne soit pas trop réactive, l'expérimentateur dispose de quelques heures pour étudier une surface non-contaminée, un temps généralement suffisant pour effectuer la plupart des mesures expérimentales. D'autre part, toutes nos techniques de caractérisation des surfaces utilisent des faisceaux d'électrons de basse énergie, dont le libre parcours moyen à pression atmosphérique est inférieur à quelques nm, alors que sous ultravide il est nettement supérieur aux dimensions de l'enceinte. Toutes ces contraintes nous imposent donc impérativement de travailler sous des conditions UHV.

2.3 Obtention de l'ultravide

Afin d'obtenir un vide très poussé, un système de pompage décrit ci-dessous est employé. Il est constitué d'une pompe primaire à palettes, d'une pompe turbo-moléculaire, de pompes ioniques et de sublimateurs de titane. En premier lieu, une pompe à palettes permet d'atteindre un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} mbar, suivi d'un pompage avec une pompe turbo-moléculaire pour obtenir un vide de 10^{-7} mbar. Ce vide étant atteint, une pompe ionique permet d'avoir un vide plus poussé, de l'ordre de 10^{-9} mbar après étuvage. Ce système est complété par un sublimateur de titane permettant de piéger par adsorption certaines molécules résiduelles et de descendre vers des pressions de l'ordre de $\sim 10^{-10}$ mbar. Lorsque nous devons mettre les chambres à la pression atmosphérique pour une modification ou maintenance, nous procédons à un étuvage de l'ensemble, qui consiste à chauffer les parois du bâti vers $\sim 140^\circ\text{C}$ à l'aide de cordons chauffants pendant au moins quarante-huit heures. L'étuvage permet de désorber les molécules des gaz adsorbés sur les parois internes des chambres, et en particulier les molécules d'eau. La pression est mesurée à l'aide d'une jauge à ionisation (de type Varian IMG-300) dans la chambre d'analyse, et d'une jauge à cathode froide (Jauge Penning) dans la chambre de préparation.

2.4 Bâti expérimental utilisé

La figure 2.1 montre le bâti ultravide « *Photoémission inverse* » installé à l'IM2NP ; il est composé d'une chambre de préparation, d'une chambre d'analyse et d'un sas d'introduction qui permet de sortir ou d'introduire un échantillon sans remettre la chambre à l'air. Chaque

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

chambre possède son propre groupe de pompage. La chambre de préparation est munie de divers outils de préparation de l'échantillon et de dépôt d'espèces atomiques ou moléculaires : un filament chauffant permettant le recuit de l'échantillon par radiation et par bombardement électronique, deux cellules d'évaporations de matériaux solides (« faites-maison », de type Knudsen), un évaporateur d'argent (*E-flux evaporator, Tectra GmbH*), un évaporateur de silicium, une microbalance à quartz, un spectromètre de masse, une source plasma pouvant être configurée en canon de bombardement à l'argon (*Tectra GmbH*).

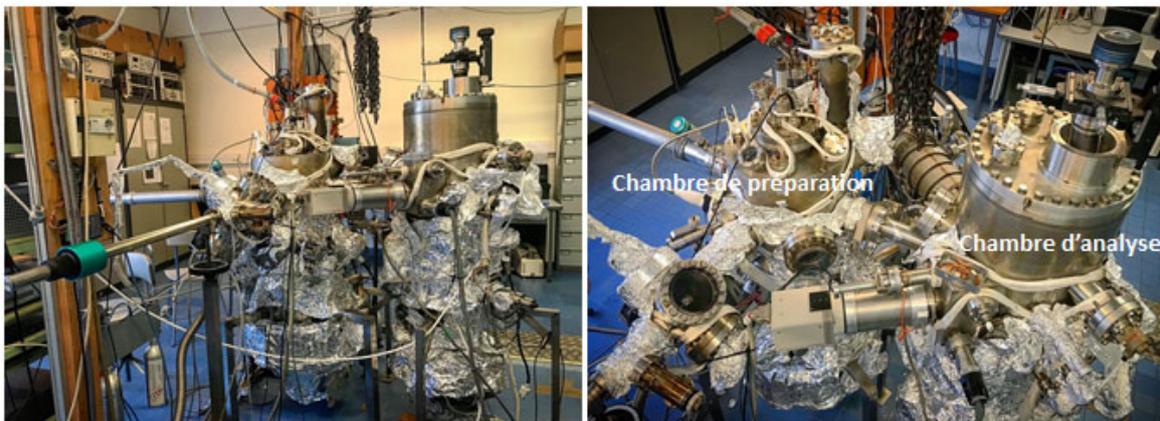


Figure 2.1 : Photographies du dispositif expérimental « *Photoémission inverse* » de l'IM2NP.

Le substrat, initialement fixé sur un porte échantillon (figure 2.2), est inséré dans le bâti UHV à partir du sas d'introduction, puis transféré dans la chambre de préparation où se fait la synthèse des échantillons.



Figure 2.2 : Porte échantillon et sas d'introduction.

Système de recuit et calibration de température

La figure 2.3 présente la configuration du système de recuit installé dans notre bâti ultravide. Celui-ci utilise comme système de recuit le filament d'une lampe halogène de 250 W. L'échantillon est placé sous ce filament à une distance de 1 à 2 mm, comme le montre la figure 2.3. S'il est nécessaire de dépasser 800-900°C, l'échantillon est polarisé (figure 2.3). Le bombardement électronique fournit alors une puissance supplémentaire qui permet de dépasser les 900°C, par exemple pour effectuer des recuits rapides (« flashes ») afin d'éliminer l'oxyde natif d'un échantillon de Si. Le système de support du filament est refroidi par un circuit d'eau pour limiter le dégazage causé par l'échauffement local lors des recuits.

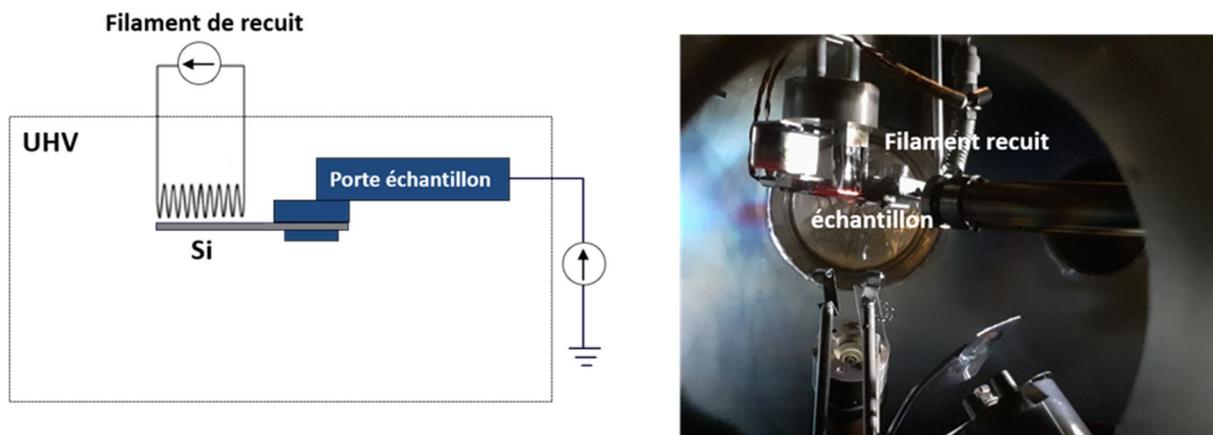


Figure 2.3 : Configuration du système de recuit d'échantillons.

Pour la synthèse des reconstructions qui nécessitent des températures élevées jusqu'à 1000°C, un pyromètre à infrarouge de marque Raytek est utilisé pour le contrôle de la température. Pour les $T < 300^\circ\text{C}$, nous avons calibré la température à l'aide de la configuration d'étalonnage présentée dans la figure 2.4. Pour cet étalonnage, nous avons utilisé un thermocouple de type K, fixé sur un échantillon « témoin », installé dans la chambre de préparation à partir d'un hublot afin de le fixer sur la canne. Nous avons placé ensuite l'échantillon dans sa position habituelle de recuit et nous avons testé différentes puissances dans le filament en mesurant la tension Seebeck aux bornes du thermocouple, sans dépasser 250~300°C, sous une pression de 10^{-7} mbar.

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

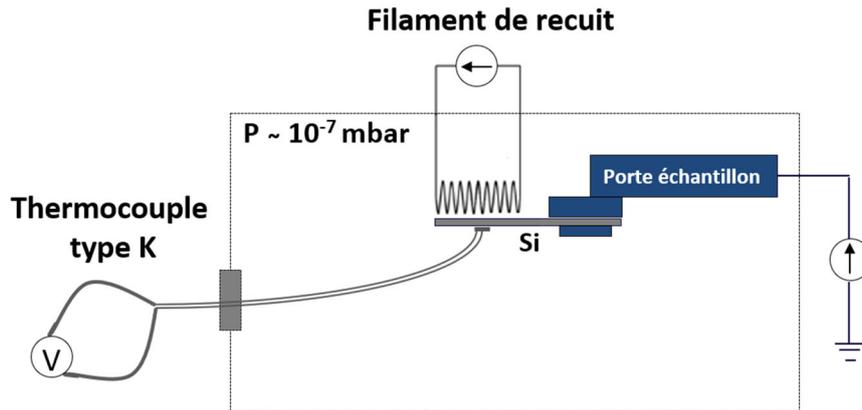


Figure 2.4 : configuration d'étalonnage de la température du substrat.

Comme le montre la figure 2.5, nous avons constaté que la stabilisation de la température nécessite environ 30 min. Nous devons tenir compte de ce temps de chauffe lors des évaporations de Si pour atteindre la température souhaitée pour le dépôt. D'autre part, comme l'évaporateur de Si, placé à une distance de ~ 5 cm du substrat est dépourvu d'un shutter, nous avons constaté que le « wafer » de silicium (de l'évaporateur Si) chauffé influence la température du substrat. Nous avons donc effectué des mesures de température l'évaporateur de Si éteint ou allumé pour prendre en compte l'échauffement causé par la plaquette de silicium dans l'étalonnage de la température du substrat. Les mesures présentées dans les courbes de la figure 2.5.a ont été obtenues avec l'évaporateur de Si éteint.

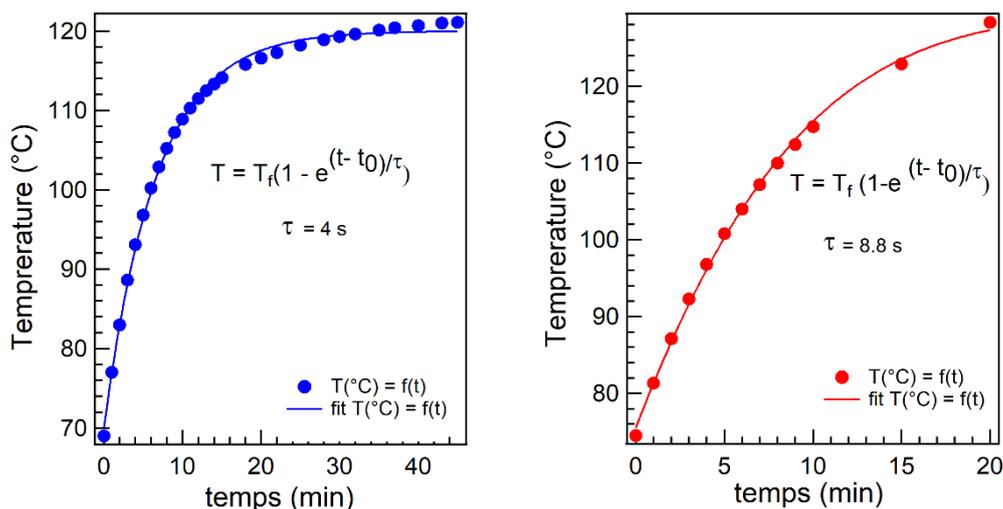


Figure 2.5.a : Courbes représentatives de l'évolution de la température de l'échantillon en fonction de la durée après démarrage du filament de chauffage (en $t = 0$), obtenues lors de l'étalonnage de la température du substrat à l'aide d'un thermocouple (évaporateur de Si éteint : courbe bleu, évaporateur de Si allumé : courbe rouge).

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

Lors de la préparation des échantillons (substrats et dépôts de Si), nous avons utilisé un mode opératoire du type de la figure 2.5.b, en sachant que du Si se dépose déjà alors que le substrat n'est pas encore à la température souhaitée.

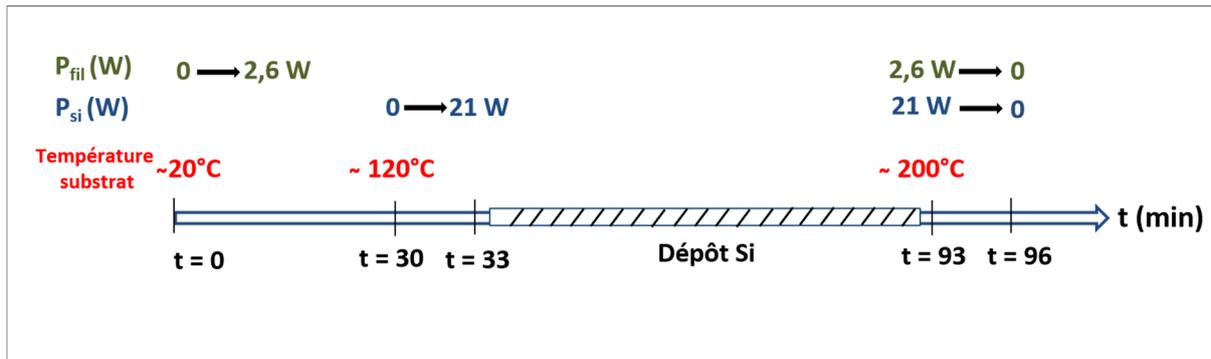


Figure 2.5.b : Schéma explicatif du protocole utilisé pour la synthèse du silicène sur le substrat Ag/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$.

Évaporateur d'Ag

Nous avons réceptionné, testé et utilisé un nouvel évaporateur de métaux (Tetra \bar{e} -flux, *Electron Beam Evaporator*) pour évaporer l'Ag. Le principe de fonctionnement de cet évaporateur est basé sur le chauffage par bombardement électronique d'un solide conducteur placé dans un creuset. Pour cela, les électrons émis par un filament de Tungstène (W) chauffé à un courant $I_f \sim 8$ A sont accélérés par une haute tension (1000 V) et focalisés sur un creuset contenant des petites billes d'argent (pépites de 3 mm de diamètre et de pureté 99.99%, commercialisées par *Goodfellow*). Le taux d'évaporation d'Ag est commandé par le courant d'émission électronique (on ne dépasse pas 12 mA dans notre cas) et correspond à un flux bien déterminé indiqué par un contrôleur de flux intégré. Un cache (shutter) à son extrémité permet un contrôle précis de la durée de dépôt. Un circuit d'eau sert à refroidir les éléments chauds de l'évaporateur pendant son fonctionnement.

Évaporateur de Si et étalonnage du flux

L'évaporateur de Si est composé d'une plaquette rectangulaire de Si chauffée par un courant direct continu et placé parallèlement à environ 4-5 cm de l'échantillon. Le flux d'évaporation de Si dépend de la puissance dissipée par effet joule. Cette configuration donne accès à une large gamme de flux, de l'ordre de ~ 1 MC/s, pour préparer des reconstructions riches en Si

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

comme la (3×3) de $6H\text{-SiC}$, ainsi que de très faibles flux, de l'ordre de ~ 1 MC/heure, condition recherchée pour la croissance des matériaux 2D. La figure 2.6 présente la photographie du dispositif de recuit/évaporation au cours d'un dépôt de Si sur un substrat de silicium placé sous le filament de chauffage et maintenu à une température de 200°C .

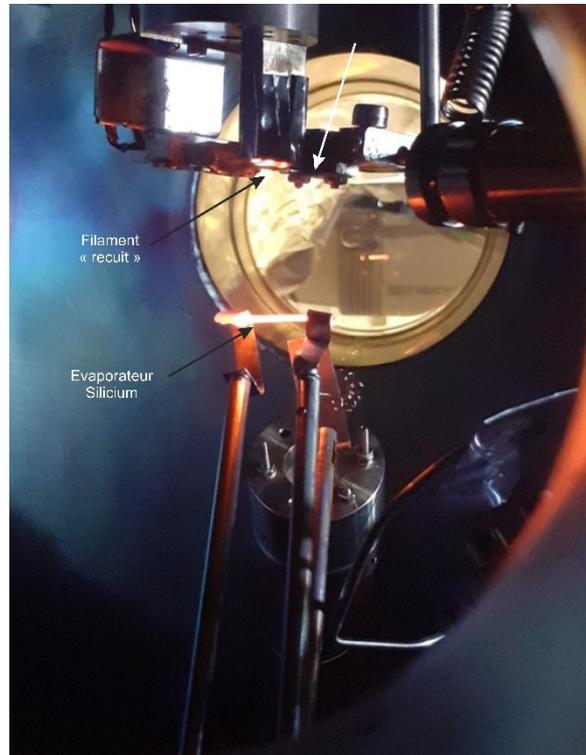


Figure 2.6 : Configuration du système de préparation des échantillons dans la chambre de préparation, lors d'un dépôt de Si sur $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\text{-Ag}$ maintenu à 200°C .

Pour effectuer la calibration du flux d'évaporation de Si (figure 2.7), nous avons tout d'abord fait croître une couche épaisse de C_{60} sur un substrat de $\text{B:Si}(111)$. Pour évaporer les molécules, nous utilisons une cellule de Knudsen composée de deux creusets cylindriques en molybdène, équipés chacun d'un thermocouple pour le contrôle de leur température et d'un shutter manuel pour commander leur ouverture. L'épaisseur du dépôt peut être contrôlée par une microbalance à cristal de quartz placée à proximité de l'échantillon. Cette cellule chargée de molécules de fullerène C_{60} nous a permis de calibrer le flux émis par la source de Si, qui devrait être de l'ordre de 1MC par heure pour la croissance de matériaux à deux dimensions comme le silicène.

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

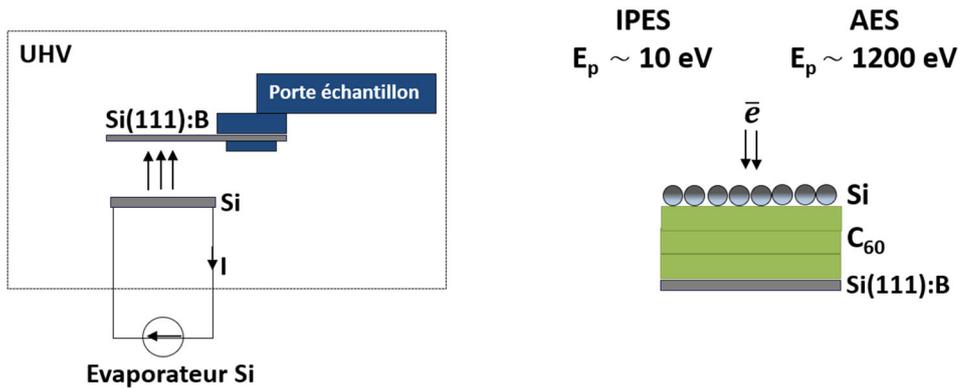


Figure 2.7 : Calibration du flux de dépôt de Si/C₆₀.

La figure 2.8.a montre l'absence du signal Auger de Si du substrat puis l'apparition d'une composante Si_{L₂₃VV} qui croît avec la durée du dépôt. Nous avons mesuré ensuite les spectres IPES puisque la molécule C₆₀ possède des états inoccupés d'origine π*, qui donnent lieu à des pics bien définis et bien marqués comme le montre la figure 2.8.b. Nous avons pu calibrer la quantité de Si déposé en fonction de l'atténuation des états inoccupés de C₆₀ observés par l'IPES (figure 2.8.b) [56] et des rapports des intensités pics du silicium et carbone en spectroscopie Auger (chapitre 4).

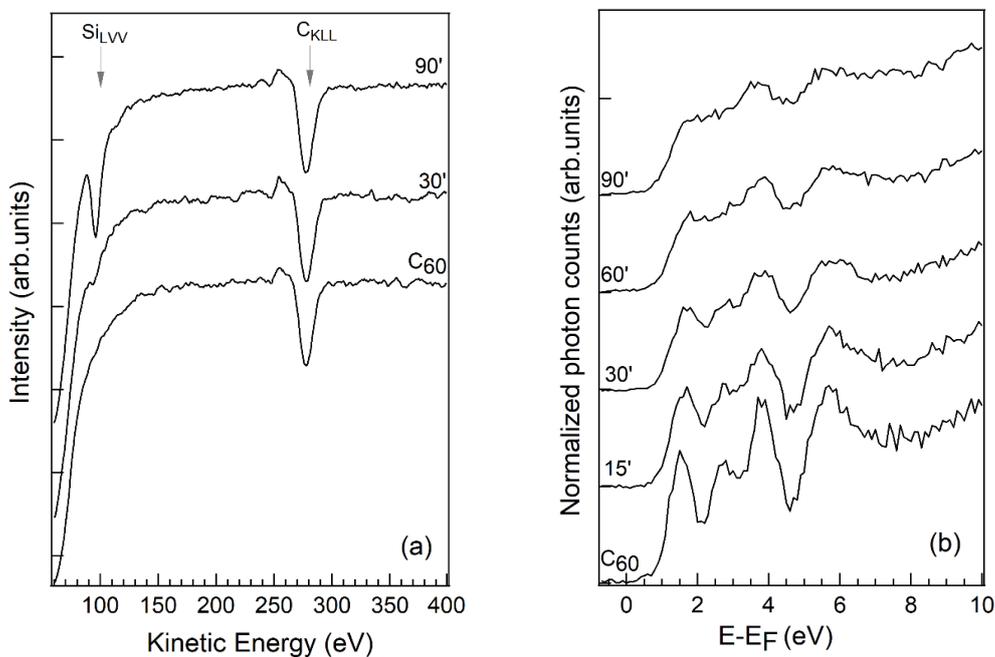


Figure 2.8 : (a) Spectre AES de dépôt de Si/C₆₀, (b) Spectres IPES en incidence normale ($\theta = 0^\circ$) représentatifs du dépôt de Si/C₆₀/B:Si(111) ; le spectre IPES du bas correspond à la couche épaisse de fullérite, les autres spectres sont réalisés en fonction du temps de dépôt de Si.

2.5 Préparation du substrat

Les substrats de silicium utilisés dans ce travail sont des morceaux rectangulaires ($\sim 6 \times 15 \text{ mm}^2$) clivés à partir d'une galette de silicium, exposant la face (111), soit fortement dopé au bore, de résistivité égale à $0.001\text{-}0.01 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$, soit faiblement dopé au bore, de résistivité égale à $0.13\text{-}0.37 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$, et recouvert d'une monocouche d'Ag à $T \sim 500^\circ\text{C}$. Les substrats de Si(111) sont préparés en premier lieu *ex situ*, en les plongeant dans l'alcool sous ultrasons pendant 15 min. Nous avons employé deux protocoles distincts de préparation des substrats sous ultravide, qui seront expliqués et détaillés dans le chapitre 3 (sections 3.3.1 et 3.4.1).

2.6 Techniques d'analyse et de caractérisation

2.6.1 Introduction

Les techniques d'analyse des surfaces utilisées au cours de ce travail exploitent le faible libre parcours moyen inélastique $\lambda(E_K)$ des électrons de basse énergie dans la matière solide. La profondeur de pénétration $\lambda \cos(\theta)$ est de l'ordre de quelques Å pour des énergies cinétiques allant de 10 à 2000 eV (figure 2.9), ce qui rend ces techniques très sensibles à l'extrême surface des solides.

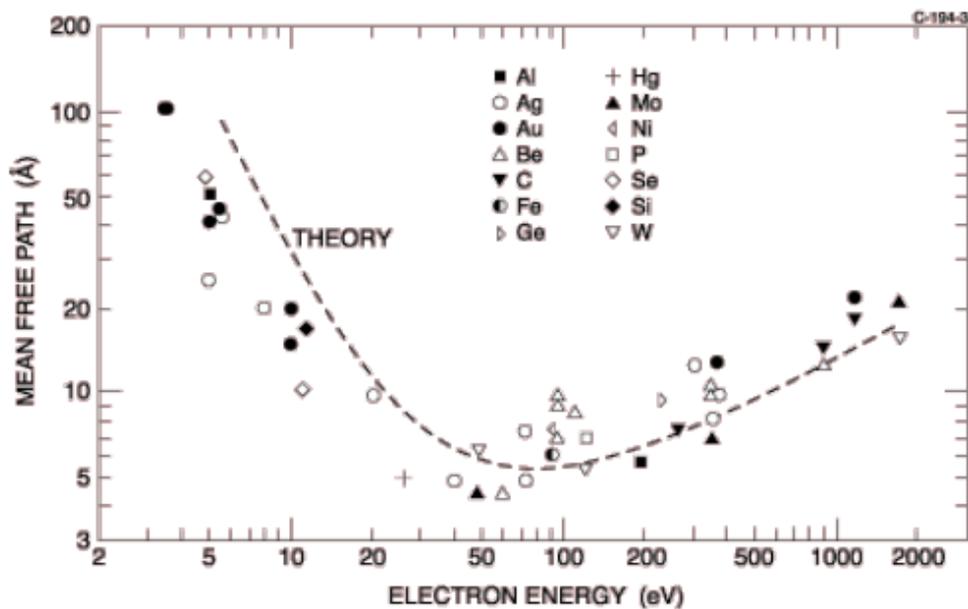


Figure 2.9 : Variation du libre parcours moyen inélastique $\lambda(E_K)$ avec l'énergie cinétique des électrons [57].

2.6.2 Diffraction des électrons lents (LEED)

Principe

La diffraction des électrons lents (LEED) permet de déterminer la symétrie et les dimensions de la maille des structures cristallines des surfaces ordonnées. Le principe du LEED consiste à envoyer un faisceau d'électrons monocinétiques de faible énergie (de 10 - 200 eV) sur la surface d'un l'échantillon et à analyser les électrons rétrodiffusés élastiquement par le réseau cristallin de l'échantillon. La diffraction des électrons lents dans la matière met en jeu les premières couches atomiques de la surface du fait que le libre parcours moyen des électrons dans la matière est petit (figure 2.9). La longueur d'onde associée aux électrons de basse énergie est comparable aux dimensions des mailles. Par exemple, pour $E_K = 50 \text{ eV}$, on a $\lambda = \frac{h}{p}$ et $p = \sqrt{2mE_K}$ d'où, $\lambda \sim 2.2 \text{ \AA}$.

Les spots du diagramme de diffraction obtenu représentent le réseau réciproque de la surface, plus exactement, l'intersection des tiges du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald, de rayon k où k est la norme du vecteur d'onde des électrons monochromatiques (incidents et diffractés élastiquement). La condition de diffraction est donnée par la relation de Laue, qui s'écrit pour un réseau réciproque à deux dimensions de vecteurs de base **A** et **B** :

$$\vec{k}_{\parallel}^f - \vec{k}_{\parallel}^i = \vec{G}_{hk} = h\vec{A} + k\vec{B}$$

L'analyse de l'arrangement et de l'écart angulaire des spots du cliché LEED permet de déterminer simplement l'orientation et les dimensions de la maille du réseau cristallin de la surface étudiée.

La détermination du motif de la maille est plus compliquée, bien que simple en principe, puisque la densité (périodique) de la charge électronique à la surface du cristal peut se développer dans l'espace réciproque en termes d'une combinaison linéaire de ses composantes de Fourier, définies pour tout vecteur \mathbf{G}_{hk} du réseau réciproque. Les électrons incidents sont diffusés par la densité électronique du cristal, et l'intensité des spots de diffraction est proportionnelle aux coefficients correspondants de cette décomposition. Cependant, la détermination du motif de la maille requiert une analyse détaillée (dite $I(V)$) de l'intensité des spots en fonction de l'énergie primaire, que nous n'avons pas réalisé dans ce travail.

Appareillage et fonctionnement

Le dispositif expérimental LEED, dans la chambre d'analyse, est constitué d'un canon à électrons qui émet un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 0 et 1200 eV, utilisé également pour la spectroscopie Auger. Un champ retardateur est fourni par les deuxième et troisième grilles pour repousser les électrons secondaires indésirables (électrons ayant subi des chocs inélastiques). Les électrons diffractés sont collectés par un écran fluorescent polarisé à une haute tension positive (figure 2.10). Une caméra CCD (*charge-coupled device*) est placée derrière l'écran fluorescent (à l'extérieur de la chambre UHV) pour enregistrer le diagramme de diffraction LEED.

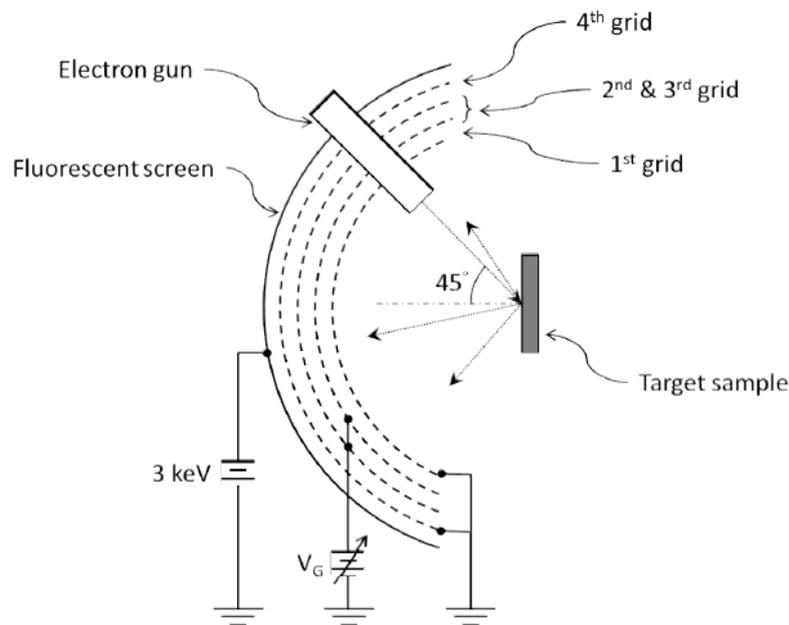


Figure 2.10 : Configuration du spectromètre LEED : le canon à électrons, l'écran fluorescent et les quatre grilles [11].

La figure 2.11 montre deux images LEED représentatives d'un échantillon de silicium. Les deux reconstructions sont $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ et $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, qui seront décrites au chapitre 3.

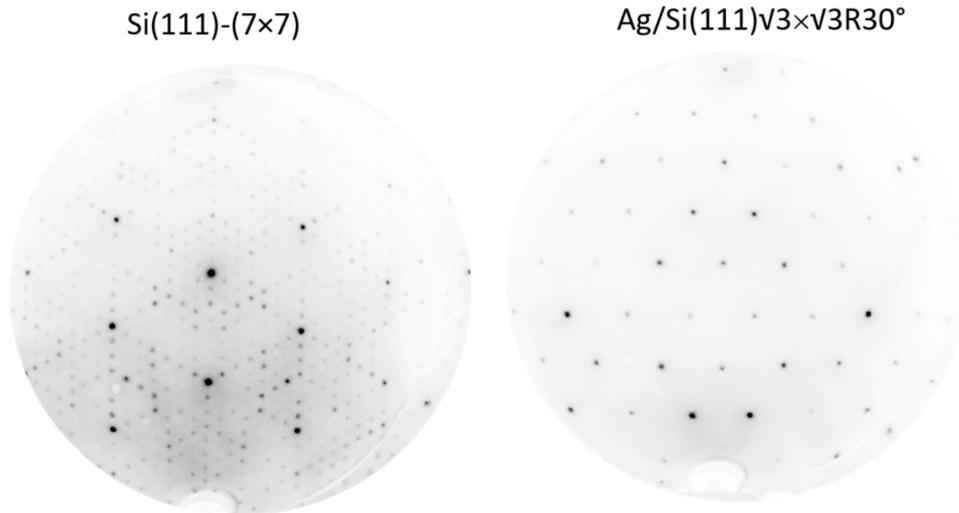


Figure 2.11: Image LEED des reconstructions de surface Si(111)-(7×7) et Ag/Si(111)(√3×√3)R30° pour $E_p = 80$ eV.

2.6.3 Spectroscopie Auger (AES)

La spectroscopie des électrons Auger (AES pour *Auger Electron Spectroscopy*) a été inventée en 1925 par le physicien Pierre Auger [58]. C'est une technique qui permet une étude qualitative et semi-quantitative de la composition élémentaire de la surface ; elle permet d'identifier la nature chimique des atomes présents sur les premiers plans atomiques en surface et d'en évaluer les concentrations respectives. En utilisant la spectroscopie d'électrons Auger, on peut obtenir des informations importantes sur le mécanisme de la croissance des dépôts, la quantité de matière déposée ainsi que détecter la présence d'éventuelles d'impuretés dans les films déposés. C'est une technique qui repose sur l'interaction particule-matière et l'émission d'électrons secondaires qui en résulte.

Principe

Le processus de désexcitation non radiative d'un atome ionisé mis en jeu dans l'AES est illustré à la figure 2.12, qui montre un électron incident d'énergie E_p (~ 1200 eV dans ce travail) excitant un atome de surface par l'éjection d'un électron d'un niveau atomique profond. Cette lacune est comblée par un électron d'un niveau d'énergie supérieur, au cours d'une relaxation qui peut s'accompagner soit d'une émission d'un photon (fluorescence X), soit de l'éjection d'un électron d'une couche peu profonde, appelé « électron Auger ».

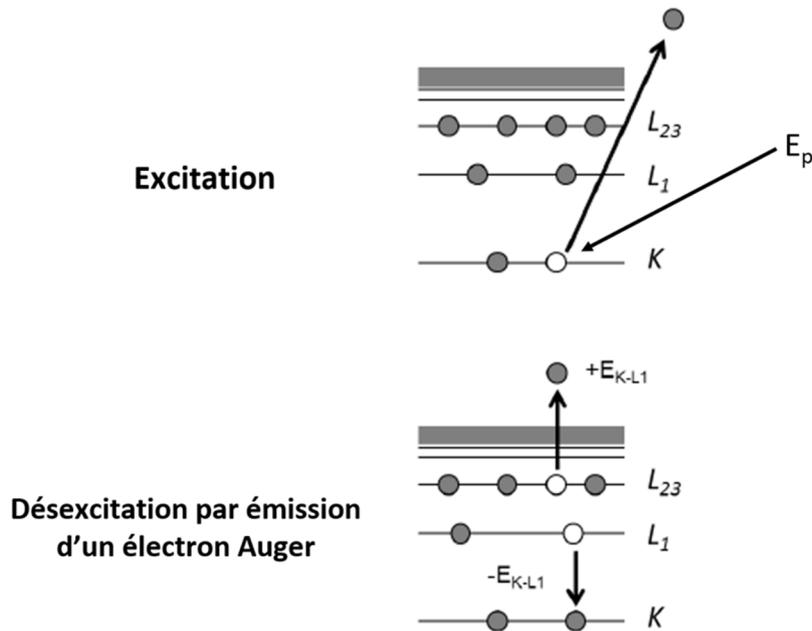


Figure 2 .12 : Schéma de principe du processus Auger dans un solide.

Un processus Auger intraatomique met donc en jeu trois électrons dont deux sont éjectés de l'atome. La spectroscopie Auger se base sur l'analyse de l'énergie cinétique du second électron éjecté, qui ne dépend que de l'énergie des différents niveaux impliqués. Pour identifier les différentes transitions impliquant l'effet Auger, en particulier dans les atomes lourds, ces trois niveaux successivement mis en jeu sont référencés. La figure 2.12 représente l'émission d'un électron KL_1L_{23} , où la première lettre (K) désigne la couche électronique de la lacune initiale, la deuxième lettre (L_1) l'origine de l'électron qui comble la lacune et la troisième lettre (L_{23}) la couche de l'électron éjecté [58]. L'énergie cinétique de cet électron Auger (KE_{Auger}) ne dépend pas de l'énergie cinétique des électrons incidents, et peut être exprimée avec l'équation suivante :

$$KE_{Auger} = E_K - E_{L1} - E_{L23}$$

Fonctionnement

En général, l'énergie des électrons Auger se situe entre 50 eV et 3 keV, et la profondeur d'échappement des électrons est localisée à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon,

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

ce qui montre la forte sensibilité de surface à cette technique. Il existe deux méthodes pour analyser l'énergie de l'électron Auger émis. L'une utilise un analyseur à miroir cylindrique (CMA pour *Cylindrical Mirror Analyzer*) avec un canon à électrons placé sur son axe ou à l'extérieur (en incidence rasante). L'autre consiste à utiliser la grille hémisphérique de LEED pour générer un champ retardateur (RFA pour *Retarding Field Analyzer*) et à collecter les électrons Auger à l'aide de l'écran externe.

Dans notre système, l'AES est couplé avec le LEED, on utilise l'analyseur de champ retardant à quatre grilles. Le canon à électrons du LEED, équipé d'une cathode en LaB₆, est également utilisé pour l'Auger en augmentant l'énergie primaire de 50-250 eV à 1200 eV. Les électrons Auger sont analysés en utilisant le potentiel V_0 des deuxième et troisième grilles comme filtre passe-haut et l'écran de LEED, polarisé positivement, comme collecteur d'électrons. Le courant collecté, modulé à la fréquence f_0 par une petite tension sinusoïdale superposée à V_0 , est amplifié et converti en signal voltaïque par un préamplificateur, puis démodulé à l'aide d'un amplificateur synchrone (« *lock-in* »). Travaillant en mode $2f_0$, l'amplificateur synchrone fournit la forme différentielle $dN(E)/dE$, directement comparable avec les spectres de référence publiés dans les « *handbooks* ».

Le tableau 2.1 est un tableau récapitulatif de quelques énergies Auger des éléments étudiés dans cette thèse et détectés dans nos spectres AES.

Elément chimique	Energie d'électron Auger	Transition
Silicium (Si)	92 eV	LVV
Bore (B)	179 eV	KLL
Carbone (C)	273 eV	KLL
Argent (Ag)	351 eV - 356 eV	MNN
Oxygène (O)	510 eV	KLL

Tableau 2.1 : Energies des transitions Auger de quelques éléments chimiques détectés dans nos spectres.

La figure 2.13 montre un exemple d'un spectre AES de la reconstruction Si(111)-(7×7) contaminée par de l'oxygène ainsi qu'un spectre AES d'une reconstruction Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag atomiquement propre.

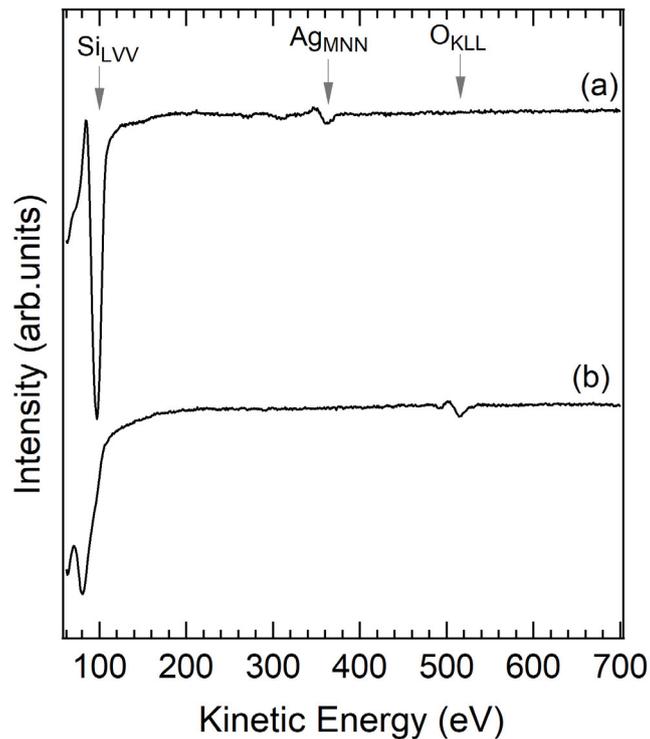


Figure 2.13 : Spectre AES d'une surface Si(111)-(7×7) contaminé avec l'oxygène (en bas) et d'une Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° « atomiquement propre » (en haut).

2.6.4 Spectroscopie de photoémission inverse

Principe

La photoémission inverse est une technique qui permet de sonder les états inoccupés de la structure électronique du matériau étudié, et en particulier les états inoccupés proches du niveau de Fermi. Elle est très sensible à la surface. Son principe de fonctionnement est l'inverse de celui de la photoémission directe comme montré dans la figure 2.14. Il consiste à envoyer des électrons vers un échantillon et à collecter des photons émis lors de transitions radiatives [59] entre deux états inoccupés. Il existe deux modes IPES différents. Le mode "*isochromat*" utilise une énergie des électrons incidents variable et une énergie des photons détectée fixe. Le deuxième utilise une énergie de photons variable avec une énergie des électrons fixe. Nous utilisons le mode isochromat, un canon à électrons émet un faisceau d'électrons avec une énergie cinétique variable de 5 à 20 eV vers l'échantillon. Une fois entré dans le système, l'électron se désexcite, radiativement ou non, en effectuant une transition à partir d'un état inoccupé de la surface ou du volume vers un état inoccupé d'énergie inférieure, plus proche du niveau de Fermi (E_F). Si la désexcitation est radiative, l'électron perd son énergie en émettant un photon. Les photons émis par cette transition sont ensuite collectés par un miroir elliptique

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

dont l'échantillon occupe un des foyers, le second foyer étant coïncidant avec la fenêtre d'entrée d'un détecteur passe-bande centré sur une énergie de ~ 9.7 eV.

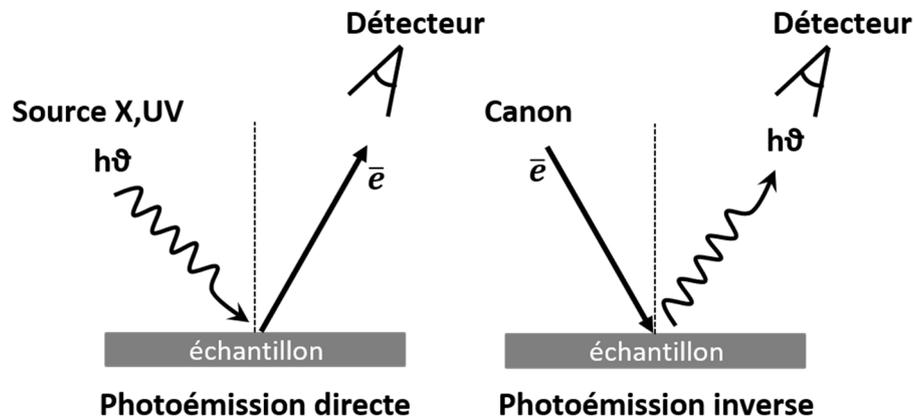


Figure 2.14 : Principe de la photoémission directe et de la photoémission inverse.

Cette technique est complémentaire de la photoémission directe qui donne accès aux états occupés sous le niveau de Fermi. Toutefois, le rendement de ces deux spectroscopies, très différent, est en défaveur de la photoémission inverse :

$$r = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{IPES} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{PES}^{-1} = \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137}\right)^2 \approx 10^{-5}$$

Où $\alpha = \frac{1}{137}$ est la constante de structure fine.

La figure 2.15 schématise le processus de photoémission inverse ainsi que la détection des photons à l'aide du détecteur passe-bande basé sur un compteur Geiger-Müller.

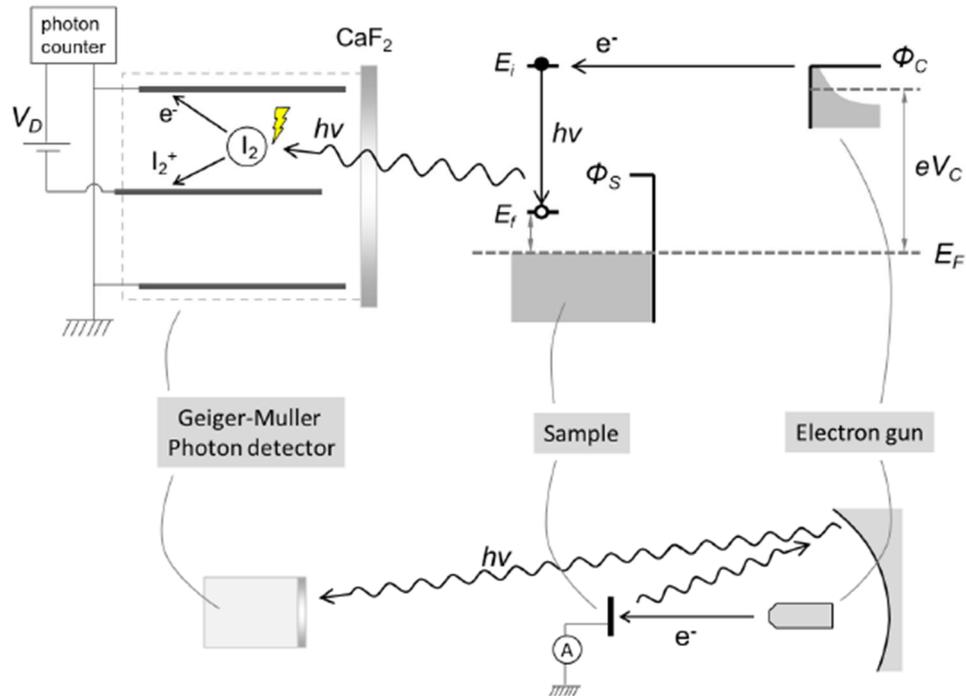


Figure 2.15 : Principe de fonctionnement de l'IPES [11].

Détails de l'appareillage

- Canon

Le canon à électron, du modèle proposé par Erdman et Zipf [60], est composé d'une cathode à oxyde de baryum, d'un whenelt et de quatre lentilles électrostatiques (figure 2.16). Le canon est monté sur un bras mobile permettant de varier l'angle d'incidence ϕ du faisceau électronique tout en maintenant l'échantillon fixe. Cette cathode à oxyde, chauffée en face arrière par un filament de tungstène, a l'avantage d'émettre un courant suffisant (soit quelques micro-ampères) à une température pas trop élevée, avec un travail de sortie peu dépendant de la température. Après chaque remise à l'air de la chambre d'analyse, cette cathode non-régénérable doit être remplacée par une neuve, ce qui nécessite un démontage complet du canon. Une étape de formatage est nécessaire après l'étuvage pour retirer la couche protectrice et amorcer l'émission de la cathode, qui est maintenue en fonctionnement continu durant toute sa durée de vie.

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

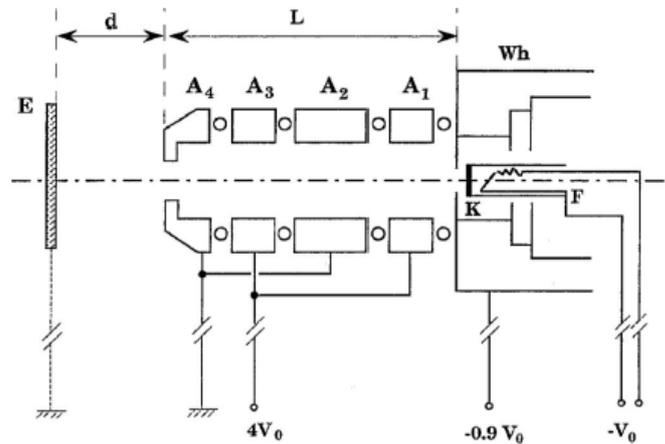


Figure 2.16 : Schéma du canon à électrons installé dans le système IPES [57]. Les petits cercles représentent des billes de saphir qui isolent électriquement les lentilles électrostatiques les unes des autres. Le maintien en contact de celles-ci est assuré par trois ressorts non représentés.

Sur la figure 2.16, la source d'électrons est la cathode K, chauffée par un filament de W. la cathode forme avec le wehnelt (Wh) et l'électrode A₁ un dispositif d'extraction du courant de type triode. Les trois électrodes A₂, A₃ et A₄ assurent le parallélisme du faisceau électronique. Afin d'avoir un bon fonctionnement de l'ensemble, les tensions suivantes sont appliquées à l'aide du logiciel de pilotage via une carte de conversion numérique/analogique :

- Cathode + filament : $-V_0$
- Wh : $-0.9 V_0$
- $V_{A1} = 4V_0$
- $V_{A3} = 4V_0$ avec $8eV < V_0 < 20eV$
- V_{A2} et V_{A4} à la masse

La figure 2.17 montre une photographie de la configuration du dispositif IPES dans la chambre UHV d'analyse, avec le canon à électrons, l'échantillon sur le manipulateur et une partie du miroir elliptique optimisé pour des radiations de longueur d'onde de 130 nm et protégé UV par une couche de MgF₂.

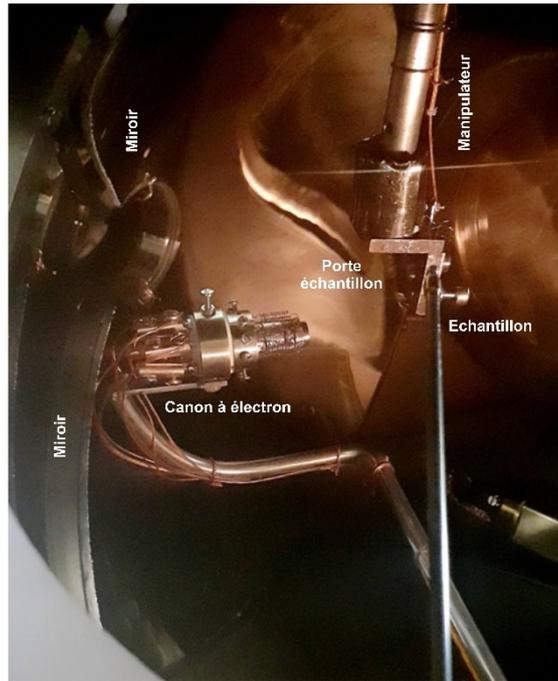


Figure 2.17 : Configuration du dispositif IPES dans la chambre UHV d'analyse, montrant l'échantillon, le canon à électrons et une partie du miroir elliptique.

Dans notre travail, nous avons étudié la dispersion énergétique des bandes en fonction de la composante k_{\parallel} du vecteur d'onde des électrons incidents en variant l'angle d'incidence θ du faisceau d'électrons (chapitres 3 et 4). Cela nécessite de travailler avec un faisceau d'électrons bien parallèle pour diminuer l'incertitude sur Δk_{\parallel} , estimée à $\Delta k_{\parallel} < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Néanmoins, un champ magnétique résiduel et l'effet d'une charge d'espace peuvent facilement affecter le parallélisme du faisceau d'électron. A fort courant d'émission, la répulsion des électrons incidents vers l'échantillon peut causer un élargissement du faisceau d'électrons, dégradant la résolution en k_{\parallel} . Afin de minimiser l'effet de la charge d'espace, il faut que la distance entre le canon à électron et l'échantillon soit petite et que le courant dans le faisceau soit limité.

- Compensation du champ magnétique homogène local

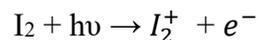
Le faisceau électronique incident est également affecté par le champ magnétique local, d'autant plus perturbateur que l'énergie cinétique des électrons incidents est faible. On peut facilement calculer qu'un électron d'une énergie cinétique de 10 eV, dirigé en incidence normale sur l'échantillon à une distance de 50 mm, qui subit un champ magnétique perpendiculaire de 100 mG, subira une déviation d'environ $\sim 2^{\circ}$. Le champ magnétique homogène dans la région du canon IPES et de l'échantillon, qui résulte essentiellement du champ magnétique terrestre, peut

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

être compensé par un champ magnétique externe. Celui-ci est imposé par trois grandes paires de bobines de Helmholtz portées par une armature cubique en bois ($2 \times 2 \times 2 \text{ m}^3$) qui entoure le système expérimental. Les trois composantes du champ magnétique compensateur B_x , B_y , B_z sont produites par trois alimentations stabilisées en courant et dimensionnées pour fournir un courant maximum de 2A sur une charge d'environ 70Ω (2 bobines en ||). Avant de refermer la chambre d'analyse, à l'aide d'un gaussmètre placé entre le canon et l'échantillon, nous fixons des valeurs de courant circulant dans les paires de bobines de Helmholtz afin de réduire le champ magnétique résiduel à une valeur inférieure à 10^{-2} Gauss dans les trois directions de l'espace définies par les paires de bobines externes.

- Détecteur de photons

Le rendement faible de l'IPES nécessitant d'optimiser le nombre de photons détectés, un miroir elliptique de 28 cm de diamètre, revêtu d'une couche d'Ag protégée par une couche protectrice de MgF_2 , recueille et réfléchit les photons émis par l'échantillon, placé à son foyer. Les photons réfléchis sont dirigés vers un détecteur de type Geiger-Muller qui se comporte comme un filtre passe-bande pour les photons, centré sur une énergie $h\nu = 9.7 \text{ eV}$ [61]. Ce détecteur, rempli d'un mélange gazeux d'iode et d'hélium, est constitué d'une fenêtre d'entrée en CaF_2 (ou SrF_2). Une haute tension est appliquée sur la tige centrale (300 – 460 V). Lorsqu'un photon avec une énergie $h\nu > 9.23 \text{ eV}$ pénètre dans le cylindre, il peut générer l'ionisation suivante :



Les électrons créés par cette réaction d'ionisation sont accélérés vers la tige et peuvent à leur tour provoquer d'autres ionisations. Par effet d'avalanche, une chute de tension de quelques microvolts sur l'anode est alors détectable. Les spectres de transmission et d'ionisation d'un détecteur à fenêtre CaF_2 ou SrF_2 sont représentés sur la figure 2.18.

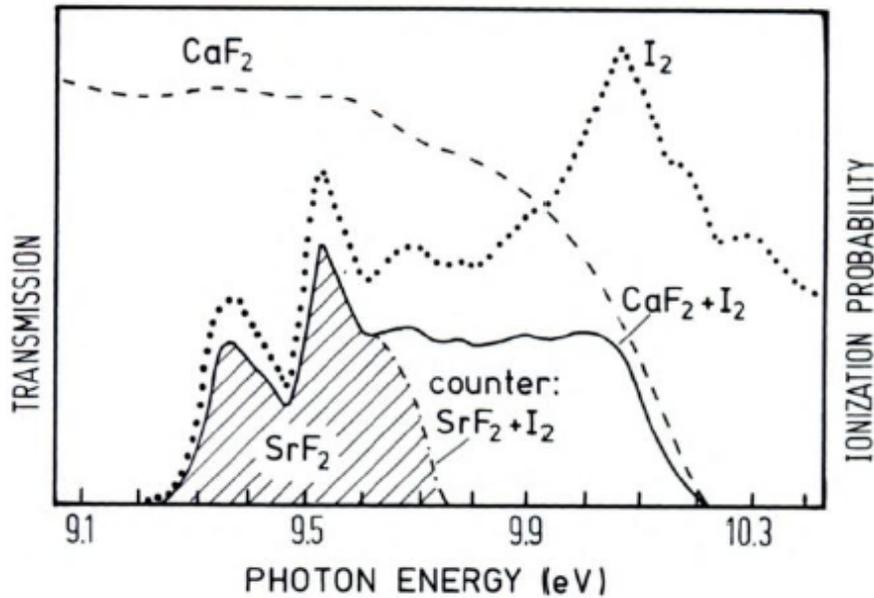


Figure 2.18 : Spectre de transmission de la fenêtre CaF_2 (ou SrF_2) et d'ionisation du gaz I_2 à la base du détecteur passe-bande de l'IPES [11].

La fenêtre CaF_2 ou SrF_2 se comporte comme un filtre passe-bas jusqu'à une énergie de photons égale à 9.2 eV (figures 2.18 et 2.19). L'ionisation de l'iode gazeux I_2 se comporte comme un filtre passe-haut à partir d'une énergie $h\nu=10.2$ eV. L'intersection des deux bandes passantes définit un filtre passe-bande qui détermine l'énergie moyenne des photons détectables. Dans cette thèse, nous avons travaillé uniquement avec CaF_2

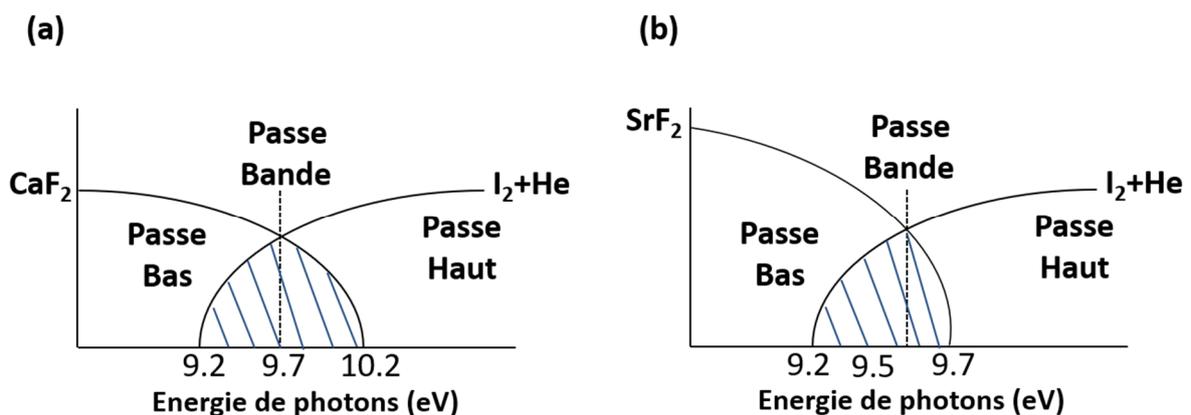


Figure 2.19 : Schéma descriptif de l'intersection entre le spectre de transmission de la fenêtre (CaF_2 ou SrF_2) et le seuil d'ionisation du gaz I_2 .

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

- Acquisition des données

Les impulsions électriques à l'anode du détecteur, préamplifiées et mises en forme, sont comptées par une carte d'acquisition (National Instruments), équipée de deux compteurs 10 Mhz. L'acquisition des données est contrôlée par un programme écrit en Igor Pro (figure 2.20) [57]. Ce programme normalise le nombre de photons par le courant absorbé par l'échantillon (de l'ordre de quelques μA) mesuré par un pico-ampèremètre Keithley. On précise l'intervalle d'énergie des électrons (généralement entre 5 eV et 20 eV), le nombre de balayages (« *sweeps* ») par spectre, et la position du niveau de Fermi (déterminée à intervalles réguliers grâce au seuil d'émission d'un Ta polycristallin – voir ci-dessous). Un nombre suffisant de balayages (de 10 à 20) est nécessaire pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Dans l'état actuel du système (miroirs dégradés par le dépôt accidentel d'une couche de Ti en 2019), le temps d'acquisition total typique pour obtenir un spectre IPES est d'environ 1 à 2 heures. Pour obtenir une série complète de spectres ARIPES d'un échantillon, il faut prévoir une nuit de travail.

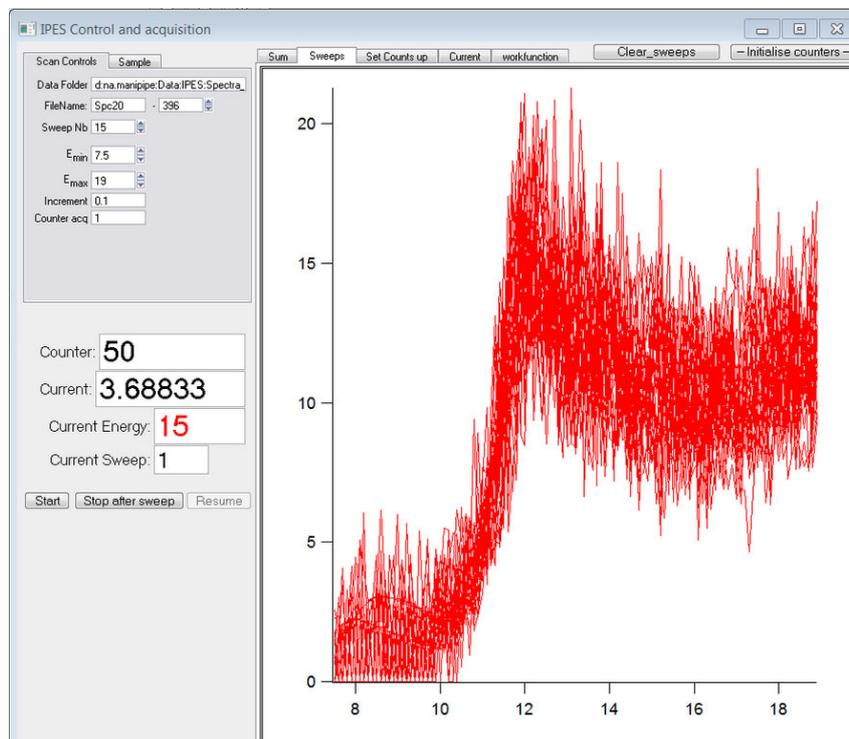


Figure 2.20 : Fenêtre d'acquisition du programme d'acquisition des spectres IPES (Igor Pro).

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

La figure 2.21 montre quelques balayages (les 10 premiers « *sweeps* ») pour un spectre IPES de la surface Si(111)-(7×7), ainsi que la moyenne du nombre de coups pour chaque canal.

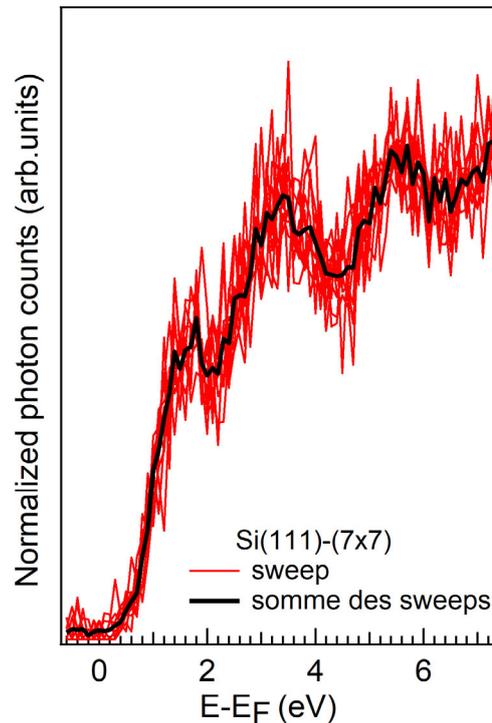


Figure 2.21 : Les 10 premiers balayages lors d’une mesure IPES (en rouge) ainsi que leur moyenne (trait noir).

L’échelle des abscisses des spectres IPES se présente généralement comme une énergie en eV relativement au niveau de Fermi de l’échantillon. Il s’agit donc de convertir la tension de polarisation de la cathode en situant la position du niveau de Fermi, déterminée grâce au seuil d’émission d’un échantillon métallique, du tantale polycristallin préalablement dégazé à 1050 °C et flashé quelques fois à haute température (~1500°C) pendant quelques secondes. Sur un spectre IPES du type de la figure 2.22, on identifie la position précise de E_F à partir du maximum de la première dérivée du spectre mesuré. Dans cet exemple, le niveau de Fermi se situe à une tension de polarisation de la cathode (en Volts) de 9.35 V, qui devient le zéro de l’échelle énergétique en abscisse des spectres IPES jusqu’à la prochaine calibration.

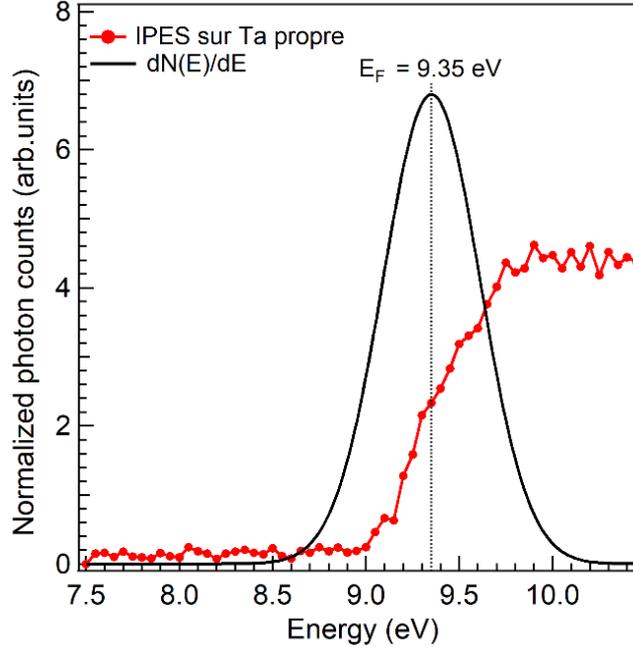


Figure 2.22 : Exemple de la détermination de la position du niveau de Fermi à partir du spectre IPES d'un échantillon de tantale polycristallin atomiquement propre, dont l'échelle horizontale représente eV_C , où V_C est le potentiel de la cathode du canon IPES.

Dans cet exemple, le travail d'extraction de la cathode ϕ_C peut être déterminé via l'équation suivante :

$$h\nu = eV_C + \phi_C \leftrightarrow \phi_C = h\nu - eV_C$$

avec $h\nu = 9.7 \text{ eV}$ (constante), $eV_C = 9.35 \text{ eV}$.

2.6.5 Spectroscopie de photoémission inverse résolue angulairement (ARIPES)

Nous avons utilisé la spectroscopie de photoémission inverse résolue angulairement ARIPES (ou KRIPES) pour mesurer la dispersion $E_n(\mathbf{k}_{\parallel})$ des états électroniques inoccupés (bande de conduction) de surfaces et de matériaux 2D le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin 2D. La figure 2.23 schématise la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde électronique \vec{k} lorsque l'électron franchit la barrière de potentiel de la surface (à un vecteur \mathbf{G} du réseau réciproque de surface près). A deux dimensions, l'emplacement des transitions optiques peut donc être complètement localisé dans l'espace réciproque, ce qui fait de l'IPES une spectroscopie puissante résolue en k_{\parallel} lorsqu'on suit l'évolution de la position des

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

transitions (les « pics » d'un spectre IPES) sur un ensemble de spectres pris dans une direction déterminée et pour différents angles d'incidence du faisceau électronique par rapport à la normale à la surface étudiée.

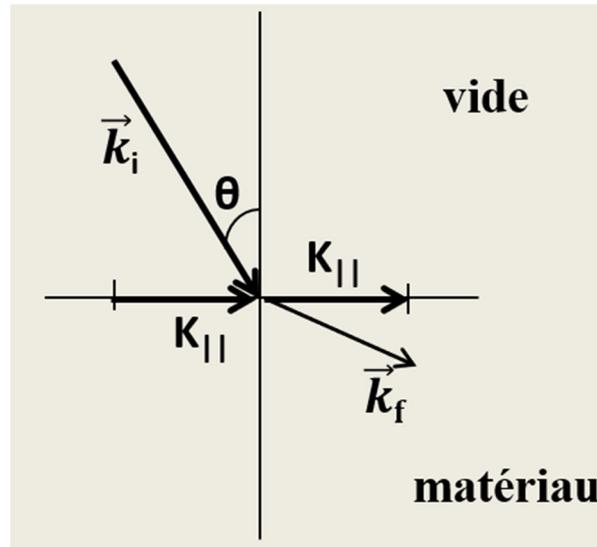


Figure 2.23 : Figure illustrant la conservation de la composante $k_{||}$ du vecteur d'onde électronique \vec{k} lors du franchissement de la barrière de surface.

Dans notre dispositif (figure 2.24), cet angle d'incidence peut être varié de deux manières, soit en tournant l'échantillon d'un angle θ autour d'un axe vertical appartenant au plan de l'échantillon (canon fixe orienté sur la normale à la surface en $\theta = 0^\circ$), soit en tournant l'angle ϕ du canon par rapport à un échantillon fixe, avec une précision absolue de 0.5° . Dans le cas d'un échantillon relativement inhomogène le long de son axe le plus long, orienté selon la verticale z , nous utilisons généralement la première méthode (variation de θ), qui permet de travailler à z constant. L'identification des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin exploite la diffraction LEED qui permet d'orienter l'échantillon selon la direction souhaitée par rotation (via un tournevis) de l'échantillon dans son plan. La fiabilité des spectres peut être vérifiée en acquérant des spectres ARIPES pris avec l'autre configuration, en faisant tourner le canon à électrons d'un angle ϕ autour de l'échantillon fixe (figure 2.24).

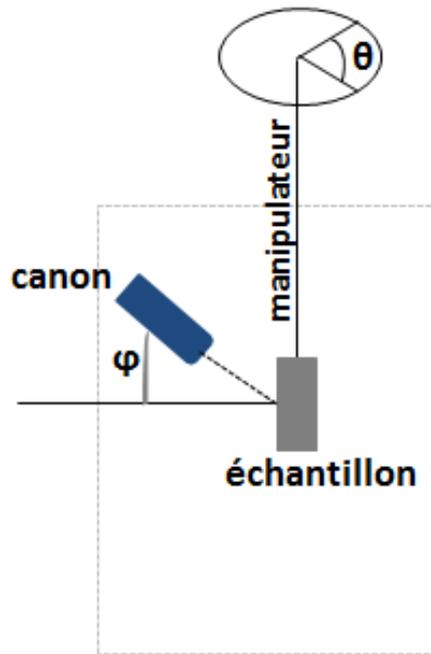


Figure 2.24 : Configuration de la rotation θ de l'échantillon par rapport à l'axe vertical et de la rotation φ du canon à électron dans un plan vertical comprenant l'axe de l'échantillon.

2.6.6 Spectroscopie de courant absorbé (TCS - Target Current Spectroscopy)

Lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons incident avec une surface, une partie des électrons sera réfléchi, une autre va être absorbée par l'échantillon. Le courant absorbé $I_{\text{Abs}}(E)$ à une énergie E reflète le couplage des ondes planes incidentes avec des états inoccupés avec une composante k_{\perp} suffisante. La spectroscopie TCS exploite le courant absorbé $I_{\text{Abs}}(E)$ en fonction de l'énergie cinétique d'un faisceau d'électrons de faible énergie (0-20 eV) dirigé perpendiculairement vers l'échantillon, mesuré par un pico-ampèremètre placé entre l'échantillon et la terre. Dans notre système, le faisceau est produit par le canon IPES. En pratique, la dérivée du courant absorbé $dI_{\text{Abs}}(E)/dE$ indique des énergies remarquables (bords de bandes) de la structure de bandes tridimensionnelle de l'échantillon étudié. La figure 2.25 montre un spectre représentatif de courant absorbé $I_{\text{Abs}}(E)$ sur la reconstruction Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^{\circ}$ ainsi que le premier maximum de la dérivée du courant absorbé.

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

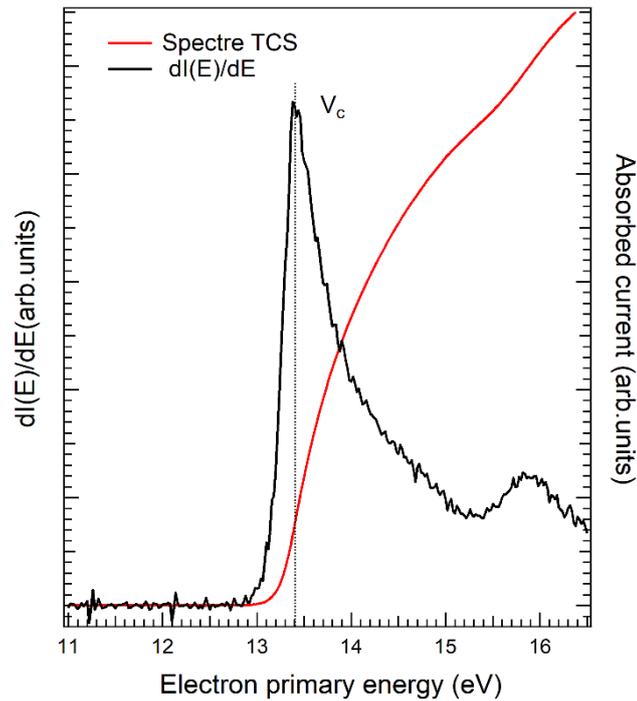


Figure 2.25 : Mesure du courant absorbé par un échantillon de Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° (courbe rouge) et sa dérivée première $dI(E)/dE$ (courbe noire).

La spectroscopie TCS nous permet également de mesurer le travail de sortie de l'échantillon (ou travail d'extraction) ϕ_s , une quantité très sensible aux propriétés électroniques de la surface. La configuration expérimentale pour la détermination du travail d'extraction de l'échantillon est schématisée dans la figure 2.26.

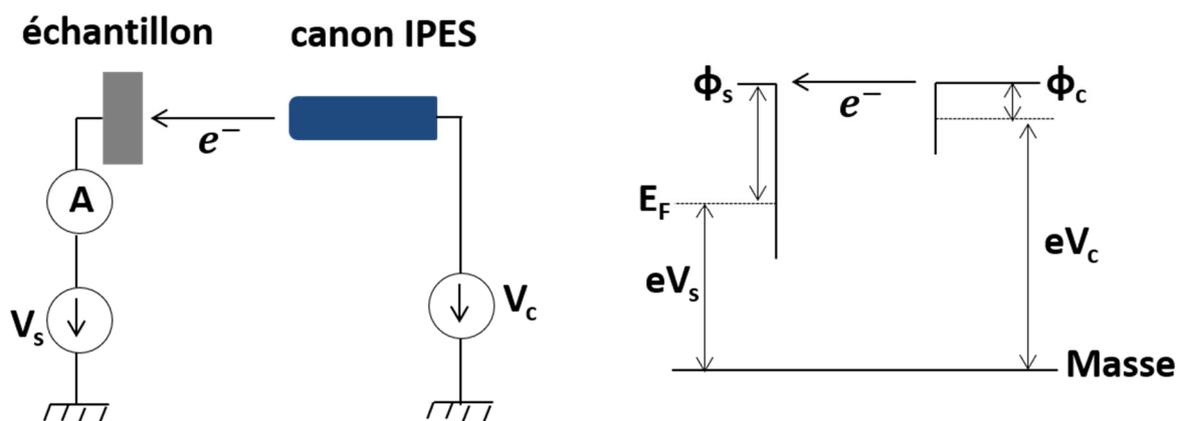


Figure 2.26 : Configuration de détermination du travail d'extraction de l'échantillon.

En effet, le travail de sortie des échantillons se situe en général dans un intervalle d'énergie de 2 à 6 eV, mais l'extraction des électrons du canon à électrons IPES, dont l'électrode A4 est à la

2. Techniques et dispositifs expérimentaux

masse) n'est possible que pour une tension de cathode V_C supérieure à ~ 7 eV. Pour pallier cette limitation, on polarise l'échantillon avec un potentiel négatif V_S (de l'ordre de ~ 9 Volts), ce qui crée une région de champ retardateur (de l'ordre de ~ 2 V/cm) entre la dernière électrode du canon et l'échantillon. Cette polarisation négative de l'échantillon décale le seuil d'absorption vers des tensions de cathode V_C plus élevées, où le canon à électrons émet. Les électrons émis, qui sortent évidemment avec une énergie cinétique plus élevée par rapport à la terre, sont ensuite ralentis par le champ retardateur lors de leur trajet vers l'échantillon.

Avec le seuil de 13.4 eV tiré de la figure 2.25, le travail de sortie de cet échantillon B:Si- $\sqrt{3}$ est égal à 5.23 ± 0.2 eV. Cette valeur élevée s'explique notamment par le fait qu'il s'agit d'un semiconducteur de type-P (E_F est proche (~ 0.1 eV) du haut de la bande de conduction dans le volume) et par la présence d'une forte courbure des bandes vers le haut qui amène le haut de la bande de valence pratiquement au niveau de Fermi (cf chapitre 3). L'équation utilisée est :

$$\Phi_S = eV_C + \Phi_C - eV_S,$$

avec les valeurs $V_C = 13.4$ eV, $\Phi_C = 1.3$ eV, $V_S = 9.47$ V.

Chapitre 3 :

Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

3.1 Introduction

Pour pallier l'absence de bande interdite dans le graphène, qui limite l'étendue de ses applications technologiques, la recherche actuelle s'est tournée vers des matériaux 2D possédant une bande interdite suffisante. L'effet spin Hall quantique (QSH), prédit théoriquement par Kane and Meale pour le graphène [62], [63], mène à l'ouverture d'une bande interdite dans le matériau massif, ainsi qu'à des états de bords métalliques protégés topologiquement. Pour accroître la bande interdite de tels isolants topologiques, il suffit en principe d'augmenter le couplage spin-orbite des atomes qui constituent le matériau, donc envisager des atomes plus lourds que le carbone. Pour les éléments du groupe IV, les structures planaires en nid d'abeilles faites d'atomes de Si, Ge et Sn, appelées respectivement silicène, germanène et stanène, présentent en théorie des bandes interdites allant jusqu'à 100 meV [64]. Cependant, une mise en œuvre réaliste nécessite toujours la stabilisation de couches 2D indépendantes sur un substrat de support, sans garantie que la rupture de symétrie qui en résulte maintienne la phase QSH intacte.

Un tel effet néfaste sur la phase QSH est observé lorsqu'un substrat isolant de MoS₂ stabilise la croissance du germanène [1], produisant une monocouche métallique. A contrario, un effet constructif du substrat est observé pour la croissance du bismuthène sur le SiC [2]. Dans ce cas, la forte hybridation entre le substrat et les orbitales Bi π entraîne une bande interdite large de 0.8 eV, ce qui fait du bismuthène/SiC la toute première réalisation d'un isolant topologique QSH pouvant donner lieu à des dispositifs capables de fonctionner à température ambiante.

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

Sur la base de ces observations, il est évident que toute étude significative ou tentative de synthèse doit prendre en considération le rôle des substrats. En ce qui concerne le silicène, des études *ab initio* basées sur la minimisation de l'énergie totale ont révélé qu'il peut exister une structure en nid d'abeilles (déformée) du Si [4], stable énergétiquement. Nous nous sommes tournés vers deux substrats de croissance de même symétrie, soit la reconstruction B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (en abrégé B:Si- $\sqrt{3}$) du silicium fortement dopé au bore, et la reconstruction Ag:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (en abrégé Ag-Si- $\sqrt{3}$) que forme l'Ag déposé en monocouche sur Si(111). Ces deux substrats présentent tous deux des liaisons pendantes passivées, qui doivent empêcher le Si déposé de reprendre un empilement 3D pour reformer le Si cristallin. On sait en effet que, contrairement à l'atome de carbone, le Si n'adopte pas spontanément la configuration planaire de la structure à trois premiers voisins, caractéristique de l'hybridation sp^2 , préférant être entouré de quatre voisins dans l'environnement tétraédrique, caractéristique de l'hybridation sp^3 .

Ce chapitre présente donc le résumé de nos efforts pour synthétiser ces deux substrats et les caractériser avec les techniques à notre disposition, le LEED/AES pour l'analyse structurale et élémentaire, et la photoémission inverse pour les propriétés électroniques. Comme nous le verrons, ces deux substrats ont des propriétés électroniques nettement contrastées. Alors que B:Si- $\sqrt{3}$ est un isolant, Ag-Si- $\sqrt{3}$ est caractérisé par un état électronique de surface à dispersion parabolique, dont le minimum est situé juste en-dessous du niveau de Fermi, ce qui confère à la surface un caractère métallique. Ces différences, qui s'ajoutent à la nature des atomes de la couche de lisière, Si pour B:Si- $\sqrt{3}$ et Ag pour Ag-Si- $\sqrt{3}$, impliquent une plus forte réactivité pour cette dernière. Alors qu'Ag(111), auquel est relativement semblable Ag-Si- $\sqrt{3}$, est un substrat éprouvé pour la croissance du silicène, on ne trouve pas dans la littérature de travaux concernant la croissance du silicène sur B:Si- $\sqrt{3}$. Ce travail devrait donc nous apprendre, à minima, si la présence d'atomes d'Ag est un élément indispensable pour stabiliser la croissance du silicène.

3.2 La surface Si(111) et ses principales reconstructions

3.2.1 Si(111)-(7×7)

L'élément chimique silicium adopte la structure cristallographique diamant (groupe d'espace $fd3m$), formée de deux structures cubiques à faces centrées, décalées l'une par rapport à l'autre de $\frac{1}{4}$ de la diagonale (figure 3.1). Son paramètre de maille est $a = 5.43\text{Å}$ [65]. C'est un semi-

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

conducteur à gap indirect égal à 1.12 eV. Le silicium cristallin se caractérise par une masse volumique $\rho = 2.33 \text{ g.cm}^{-3}$ et une densité d'électrons de valence égale à $2.10^{23} \text{ cm}^{-3}$.

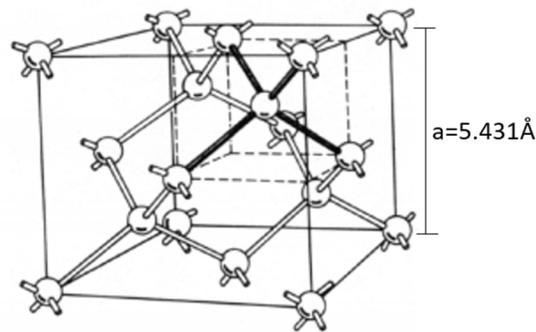


Figure 3.1 : Structure cristalline de type diamant du cristal de silicium.

La structure de bande électronique du silicium dans les états occupés et inoccupés a été maintes fois calculée et mesurée [66]. La figure 3.2 montre la zone de Brillouin tridimensionnelle du silicium ainsi que la dispersion $E(n,\mathbf{k})$ des premières bandes calculées le long de quelques directions principales de la zone de Brillouin de volume. La figure 3.2 montre également la zone de Brillouin de surface de la face (111), obtenue en coupant le cristal de silicium perpendiculairement à la direction [111], superposée à la projection de la zone de Brillouin de volume dans le plan correspondant, ainsi que les tiges du réseau réciproque de la face (111). La maille élémentaire de cette surface est hexagonale, de paramètre de maille égal à 3.84 Å.

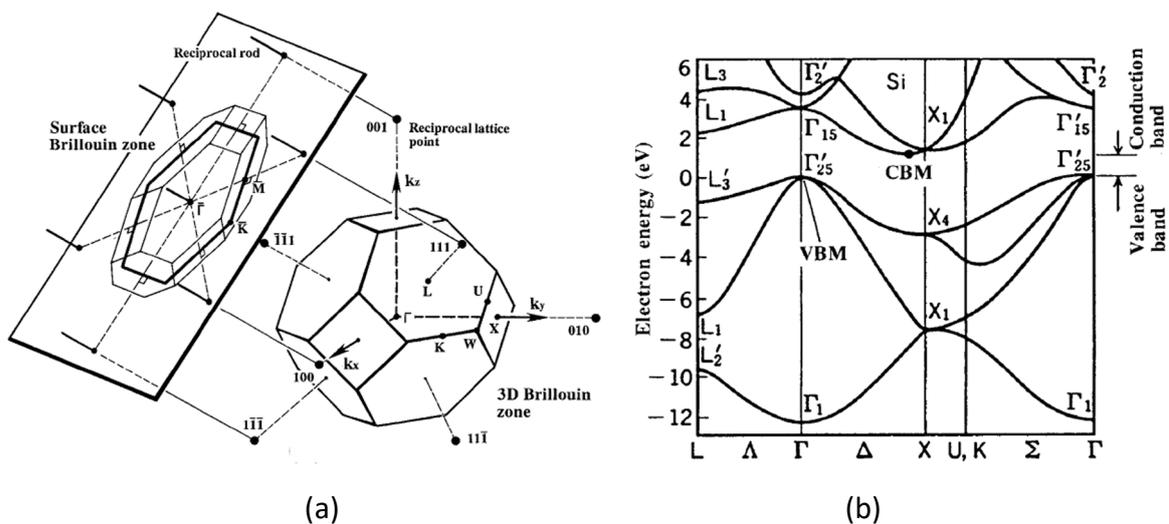


Figure 3.2 : (a) Premières zones de Brillouin du Si cristallin, de volume et de la surface (111) non-reconstruite (hexagone en traits gras). (b) Le diagramme de bandes $E(n,\mathbf{k})$ du silicium cristallin, résultat du calcul de l'énergie des états électroniques du Si par la méthode du pseudopotentiel empirique [66]. Seules les quatre bandes les plus basses, qui forment la bande de valence, sont occupées à $T=0 \text{ K}$.

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

Dans le silicium cristallin, chaque atome de Si est lié avec ses quatre premiers voisins par des liaisons covalentes orientées à $\sim 109^\circ$ les unes des autres. En coupant le cristal selon une direction bien déterminée, des liaisons atomiques sont coupées, faisant apparaître des orbitales non-saturées, généralement perpendiculaires au plan de la surface, appelées « liaisons pendantes » (*dangling bonds*). Equivalentes à un radical libre, ces sites très réactifs jouent un rôle prépondérant dans les interactions de la surface avec le milieu extérieur. Ces liaisons pendantes étant énergétiquement coûteuses, une réorganisation des couches péri-superficielles s'effectue généralement, qui se traduit par une recombinaison des liaisons pendantes des atomes en lisière, et qui peut impliquer la distorsion de plusieurs plans atomiques superficiels (de une à quatre couches). La création d'une surface provoque ainsi une relaxation et/ou une reconstruction des atomes des couches péri-superficielles, minimisant ainsi l'énergie libre de surface. Remarquons qu'une même terminaison peut adopter plusieurs reconstructions de surface selon la température. Concernant la face Si(111) qui nous intéresse dans ce travail, les reconstructions les plus courantes sont Si(111)-(7×7), obtenue par recuit sous ultra-haut-vide, H/Si(111)-(1×1), obtenue par traitement chimique, et M/Si($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, où M symbolise l'atome d'un élément adsorbé, généralement métallique.

La reconstruction Si(111)-(7×7) est l'une des reconstructions les plus emblématiques de la physique des surfaces (figure 3.3). Elle est obtenue en chauffant le silicium à haute température (de l'ordre de $\sim 1100^\circ\text{C}$), ce qui permet aux atomes de Si de se réarranger pour adopter la reconstruction la plus énergétiquement stable. Observée la première fois par LEED en 1959 [67], la structure de cette surface a défié l'ingéniosité des chercheurs pendant plusieurs décennies. En 1983, G.Binnig, H.Röhrer *et al.* publient le premier article [68] d'une technique de microscopie révolutionnaire permettant d'atteindre la résolution atomique sur des surfaces conductrices, avec la première « image » de la reconstruction Si(111)-(7×7) par microscopie à effet tunnel (STM). En 1985, Takayanagi, sur la base d'analyse de clichés de diffraction électronique (RHEED), propose un modèle atomique nommé « *Dimer-Adatom-Stacking-fault (DAS) model* » [69], qui permet d'interpréter les images STM. Le modèle DAS est un modèle complexe (voir figure 3.3), composé d'un corner-hole (lacune) et de deux « cellules » (fautée et non-fautée), contenant chacune 6 adatoms (atomes qui saturent les liaisons pendantes de la « première » couche) et 3 « rest-atomes » (atomes de la première couche non-saturés par un adatome).

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

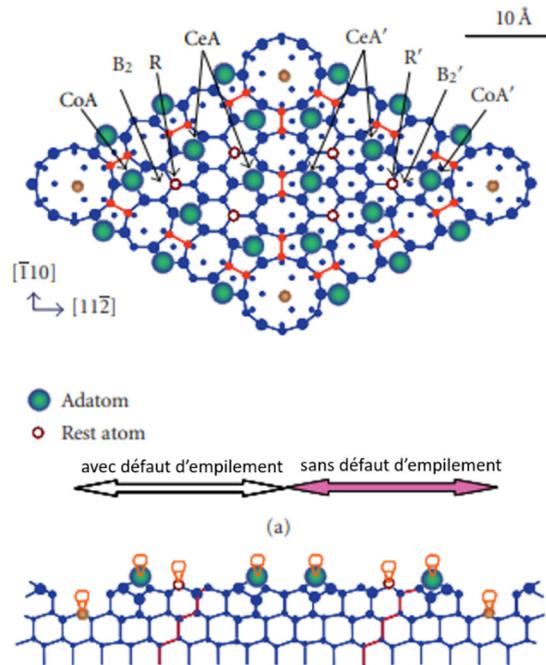


Figure 3.3 : Représentation en vue de dessus et vue en coupe de la reconstruction Si(111)-(7×7) dans le modèle DAS [70].

La figure 3.4 présente une image topographique STM de la surface Si(111)-(7×7), qui révèle 12 adatoms (les plus brillants) et 6 rest-atomes par cellule unitaire (encadrée en bleu).

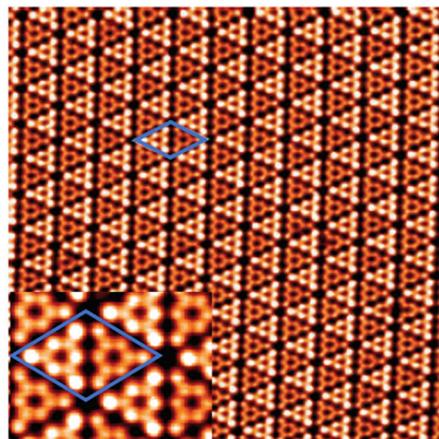


Figure 3.4 : Image topographique STM 30 nm × 30 nm enregistrée avec une tension de polarisation de -1.5 eV et un courant tunnel de 0.3 nA [70].

La structure électronique de la surface Si(111)-(7×7) étudiée par photoémission directe révèle les états occupés proches du niveau de Fermi (figure 3.5). On peut constater la présence de trois états de surface, dont l'état S_1 très proche du niveau de Fermi E_F , et deux autres états S_2 et S_3

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

situés à des énergies un peu plus profondes. Dans la figure 3.5, cette dispersion est mesurée et représentée selon la direction de haute symétrie $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} de la première zone de Brillouin de la surface Si(111)-(1×1), non-reconstruite.

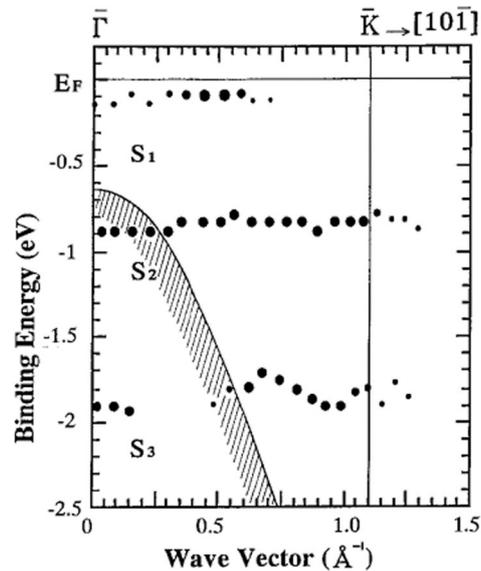


Figure 3.5 : Dispersion expérimentale des états de surface de Si(111)-(7×7) déterminée par ARUPS [66].

3.2.2 M:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°

Les traitements thermiques des surfaces de Si(111) sous ultra-haut-vide (UHV) ont pour but d'une part de désorber l'oxyde natif et les éventuels contaminants présents en surface, tels que le carbone, et d'autre part d'obtenir des reconstructions de surfaces bien définies, en fournissant aux atomes des couches péri-superficielles l'énergie thermique nécessaire à leur mobilité. Ces reconstructions servent à diminuer l'énergie de surface en limitant la densité des liaisons pendantes, dont une densité résiduelle rend la surface plus ou moins réactive vis-à-vis de l'adsorption d'atomes extérieurs.

La passivation complète de cette surface nécessite de saturer ou de désaturer les liaisons pendantes, soit sous UHV par exposition à l'hydrogène, soit par traitement chimique à l'HF, ce qui conduit à une reconstruction (1×1). Une autre méthode pour passiver la surface de silicium est l'adsorption d'éléments chimiques trivalents du groupe III comme le bore, le gallium, l'aluminium et l'indium, qui se fixent sur les sites d'adsorption T4 ou S5, provoquant le plus souvent une reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° [71][72]. Dans le cas de la reconstruction B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° provoquée par le bore, les atomes provenant généralement de la ségrégation du bore utilisé comme dopant de volume, se fixent en deuxième couche dans les sites S5, sous des

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

adatoms de silicium en sites T_4 (figure 3.6). Dans cette reconstruction stable à l'ambiante, observée pour la première fois grâce à la diffraction des électrons rapides (RHEED) [4], un transfert de charge entre un adatome de silicium en site T_4 vers le bore en site S_5 dépeuple la liaison pendante du Si en site T_4 , la rendant moins réactive. L'orbitale p_z ainsi dépeuplée donne lieu à un état de surface complètement inoccupé, que nous détecterons en IPES. Lorsque la concentration en bore est maximale, cette surface reconstruite ne possède donc aucune liaison pendante en surface, et est donc moins réactive que la Si(111)-(7×7).

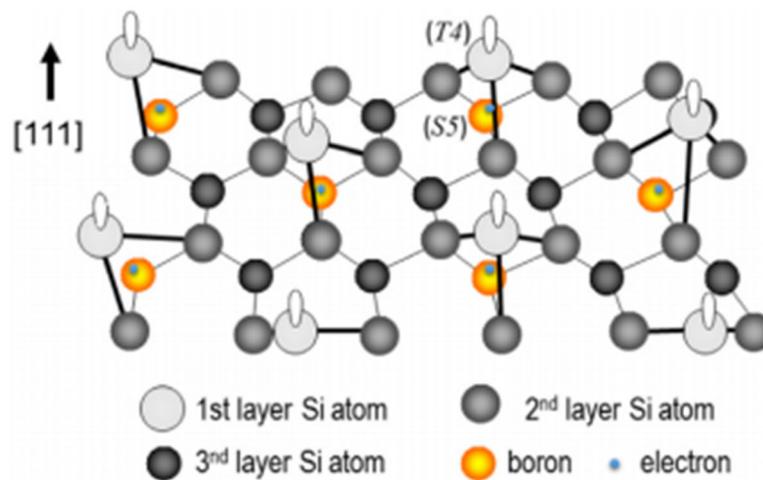


Figure 3.6 : Vue en perspective de la surface B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, montrant les atomes de B (en orangé) en site S_5 , en-dessous des adatoms de silicium (en gris clair) en site T_4 , avec leur orbitale p_z complètement inoccupée (en blanc).

La dispersion des états électroniques inoccupés de cette surface n'a pas été très étudiée, puisque seules deux équipes (E. Kaxiras *et al.* [73] et T. M. Grehk *et al.* [74]) ont effectué des mesures par ARIPES selon les directions $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin. Dans la figure 3.7, qui montre les dispersions expérimentales de l'état inoccupé en fonction du vecteur d'onde k_{\parallel} , on remarque que les résultats sont assez contrastés. Les mesures expérimentales en ARIPES réalisés par E. Kaxiras *et al.* révèlent l'existence d'un état de surface qui disperse tout au long des deux directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ à partir d'une énergie égale à 1.8 eV au point $\bar{\Gamma}$. L'état disperse vers une énergie de 1.3 eV en \bar{K} et 1.5 eV en \bar{M} avec une barre d'erreur de ± 0.1 eV. Les mesures ARIPES de T. M. Grehk *et al.* montrent la dispersion de l'état de surface de la reconstruction B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° selon les directions $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin avec une énergie $E = 1.15$ eV au point $\bar{\Gamma}$. Au-delà de l'énergie au point $\bar{\Gamma}$, différente entre les deux expériences présentées

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

dans la figure 3.7, on remarque de nettes différences dans l'allure de la dispersion de l'état de surface. Dans la figure 3.7.a, l'état de surface disperse vers les faibles énergies lorsqu'il s'écarte du centre de zone, alors que la figure 3.7.b montre une dispersion en "vagues", avec deux maxima absolus proches de $\bar{\Gamma}$. Notons qu'alors que E. Kaxiras *et al.* ont utilisé la méthode de ségrégation du bore d'un échantillon de Si(111) fortement dopé au bore lors de la préparation de la reconstruction B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, M. Grehk *et al.* ont dopé la surface de Si(111) par le bore en utilisant une procédure d'implantation ionique.

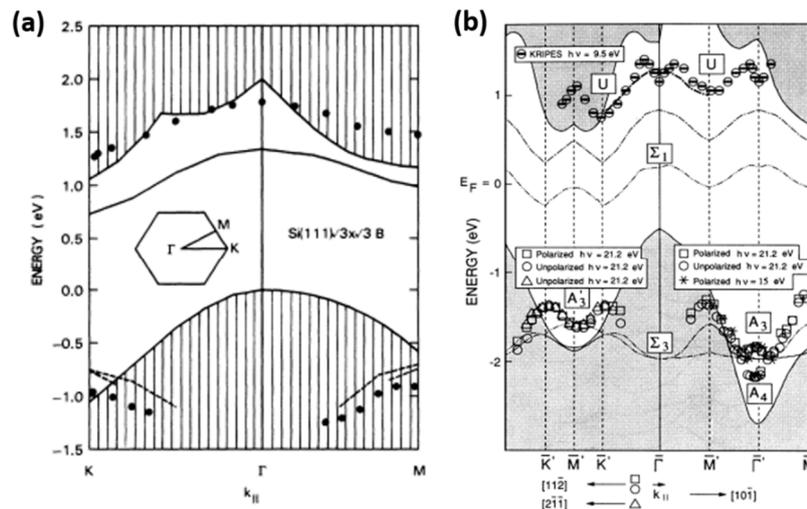


Figure 3.7 : (a) Dispersion des états électroniques de B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ mesurée en ARIPES par E. Kaxiras *et al.* [73].

(b) Dispersion des états électroniques de la même surface mesurée par ARPES et ARIPES par T. M. Grehk *et al.* [74].

Contrairement au bore, les atomes d'Ag et d'Al adsorbés sur Si(111)- (7×7) , généralement vapo-déposés, se positionnent dans les sites T₄ de Si(111). L'interface Ag/Si(111)- (7×7) , très étudiée, adopte plusieurs reconstructions selon le taux de recouvrement par les atomes d'argent [75]. Le dépôt d'Ag/Si(111)- (7×7) , qui s'effectue en maintenant le Si à une température bien déterminée, mène notamment aux reconstructions 3×1 et 5×2 pour de faibles recouvrements, et à une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ lors d'un dépôt de ~ 1 MC d'Ag. Sur le diagramme de phases de la figure 3.8, on peut remarquer que la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ apparaît pour un recouvrement de ~ 1 MC d'Ag dans un intervalle de température de substrat entre $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$. La reconstruction 3×1 , quant à elle, apparaît à de plus hautes températures, pour $T > 550^\circ\text{C}$ et un recouvrement de ~ 0.6 MC. Lorsque la température dépasse légèrement 550°C , l'argent commence à désorber et la $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ disparaît progressivement au profit de la phase 3×1 .

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

Vers des températures de $650^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ et pour de très faibles recouvrements, une nouvelle reconstruction 5×2 apparaît. Un recuit supplémentaire à plus que 700°C mène à la désorption de tous les atomes d'argent de la surface, pour retrouver $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ non-couverte.

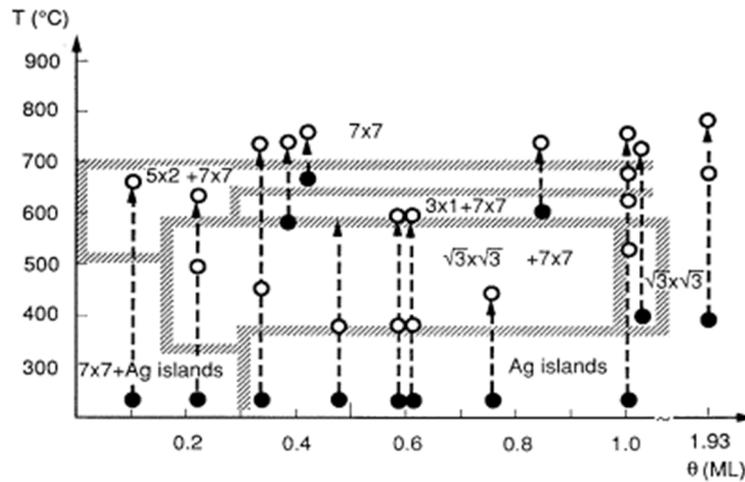


Figure 3.8 : Diagramme de phase de Ag sur $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$, montrant les reconstructions de surface en fonction du recouvrement d'Ag et de la température de dépôt [75].

Dans l'espace direct, la maille de la reconstruction $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ est un hexagone tourné d'un angle de 30° par rapport à la maille de la surface (1×1) non-reconstruite. Cette structure très particulière apparaît en STM comme un réseau en nid d'abeilles à température ambiante, qui se transforme en un réseau hexagonal à 77 K suite à une transition ordre/désordre vers 150 K [76]. Deux modèles structuraux, schématisés à la Figure 3.9, ont été proposés pour les phases à RT [77] et à LT. Il s'agit respectivement des modèles *Honeycomb-chain-trimer* (HCT) model, et *Inequivalent-triangle-model* (IET), de symétrie plus basse [76], qui partagent la même maille élémentaire.

Le modèle HCT est composé de trimères d'Ag tous équivalents entre eux, distribués selon un réseau en nid d'abeilles, avec un plan miroir le long de la direction $[1\ 1\ -2]$. Dans le modèle IET, les positions de deux groupes de trois atomes d'Ag sont légèrement tournées dans la même direction par rapport au coin de chaque cellule-unité, ce qui donne lieu à deux domaines nommés IET(-) et IET(+). Par conséquent, deux triangles d'atomes d'Ag de taille différente apparaissent dans la maille élémentaire, faisant disparaître le plan de symétrie miroir. Les simulations DFT font apparaître que le modèle IET est le plus stable. Côté expérimental, tandis que les images STM à RT sont favorables au modèle HCT, les résultats de photoémission sont en faveur du modèle IET. Cette contradiction s'explique en considérant les échelles temporelles

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

très différentes du STM (la s) et de la photoémission (la fs). En effet, cette reconstruction singulière est une reconstruction dynamique à RT, où chaque trimère d'Ag fluctue très rapidement entre IET(-) et IET(+), apparaissant en moyenne temporelle comme des trimères tout-à-fait équivalents, justifiant ainsi l'interprétation des images STM par le modèle HCT, qui ne correspond pas à une configuration « figée » de la reconstruction. Le fait que le modèle IET est valable aussi bien à basse température qu'à l'ambiante est vérifié par la levée de dégénérescence de deux états électroniques observée par ARPES au point \bar{K} (cf figure 3.9.b) pour ce modèle moins symétrique que le HCT.

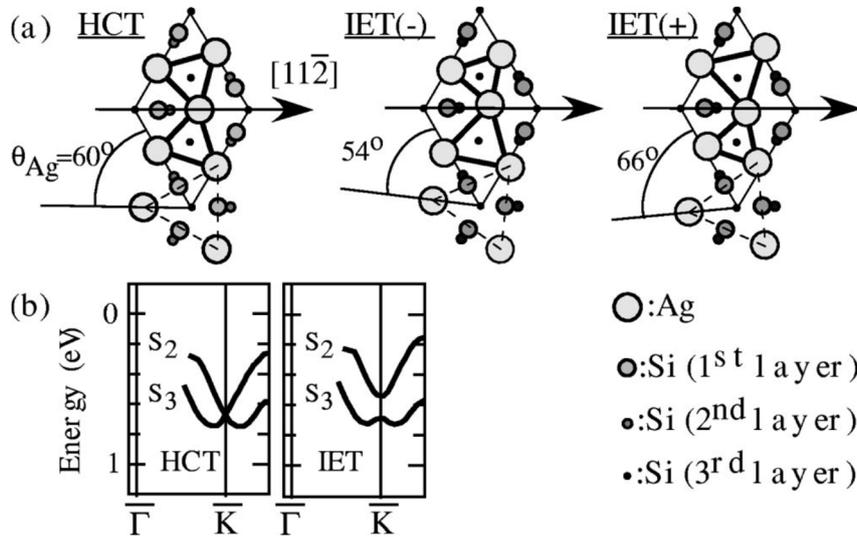


Figure 3.9 : Modèles *Honeycomb-chain-trimer* (HCT) et *Inequivalent-triangle-model* (IET) de Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, montrant en particulier la maille élémentaire hexagonale (le losange en traits continus minces). D'après [75].

Les propriétés électroniques de cette reconstruction ont été étudiées expérimentalement et théoriquement. La figure 3.10 montre l'énergie $E(n, \mathbf{k}_{\parallel})$ des états électroniques occupés et inoccupés mesurés expérimentalement et calculés par DFT. Du côté des états occupés, on remarque la présence d'un état S_2 proche du niveau de Fermi, caractérisé par une faible dispersion, ainsi qu'un état occupé S_3 situé à des énergies plus profondes, à la dispersion plus marquée. Dans la bande de conduction, un état S_1 essentiellement inoccupé apparaît dans les mesures ainsi que dans les calculs sous forme d'une parabole symétrique selon les directions $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ de la première zone de Brillouin, avec un minimum légèrement en-dessous du

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

niveau de Fermi, qui donne lieu à une reconstruction métallique. La base de cette parabole, caractéristique d'un état d'électrons quasi-libres bidimensionnel peut être détectée dans les états occupés, au centre de zone de Brillouin, juste sous le niveau de Fermi, comme le montrent les figures 3.10 et 3.11.

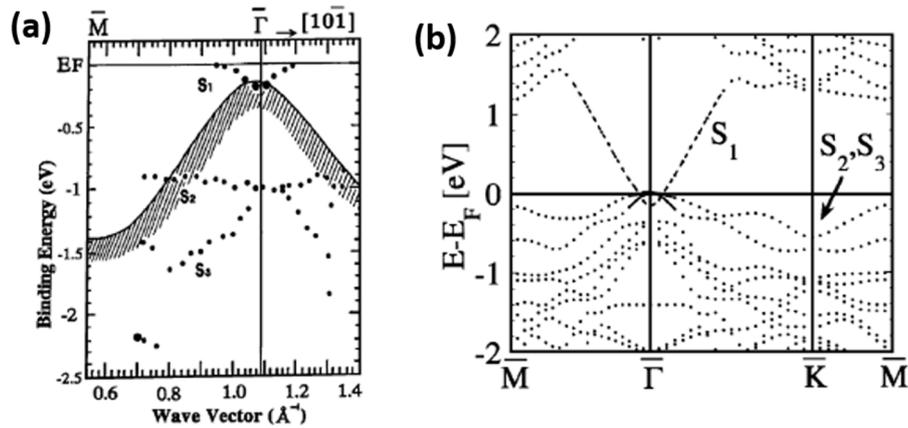


Figure 3.10 : (a) Structure de bandes expérimentale $E(n, k_{\parallel})$ des états de surface de $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ déterminée par ARUPS, (b) Structure de bandes $E(n, k_{\parallel})$ de $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ calculée par DFT [66].

Plusieurs travaux ont étudié la dispersion électronique des états occupés de la surface $\text{Ag}:\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ depuis plusieurs années, et les états occupés mesurés expérimentalement sont bien en accord avec les calculs de la structure électronique de surface (figure 3.11).

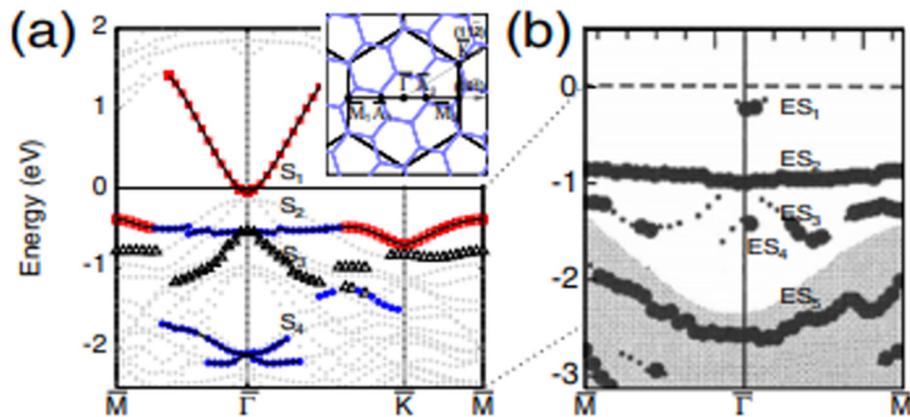


Figure 3.11 : Structures de bandes $E(n, k_{\parallel})$ de la surface $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, (a) calculées et (b) mesurées, selon [78].

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

En revanche, la dispersion électronique des états inoccupés de la reconstruction Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ n'a pas été très étudiée jusqu'à présent, hormis quelques mesures à quelques angles obtenues par Nicholls *et al.* avec la spectroscopie de photoémission inverse résolue angulairement, visibles à la figure 3.12 [79]. Au cours de cette thèse, la dispersion expérimentale de la parabole 2D de l'état S_1 sera précisément mesurée par ARIPES pour la première fois.

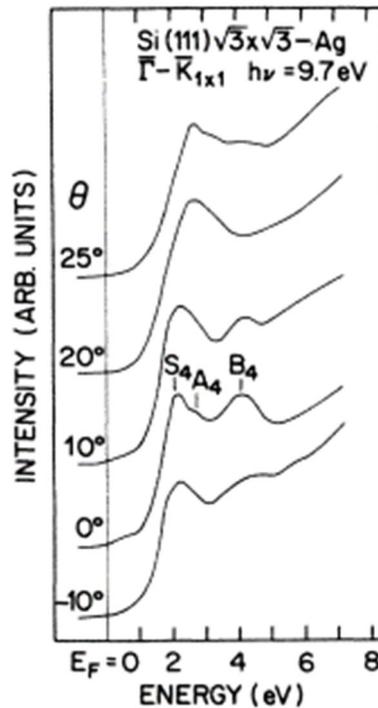


Figure 3.12 : Spectres ARIPES de la surface Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, d'après la référence [79].

3.3 1^{er} substrat : Si(111) fortement dopé au bore B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

3.3.1 Elaboration et caractérisation de B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

La surface de silicium fortement dopé au bore peut être établie par trois méthodes : par évaporation de 1/3 de MC d'atomes de bore sur une surface de Si(111)- (7×7) maintenue à 630°C [80], soit par recuit à 900°C d'un échantillon de silicium fortement dopé au bore afin de

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

ségréger les atomes de bore vers la surface et passiver le Si(111), soit encore par une procédure d'implantation, donnant une concentration élevée de bore ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) en sub-surface [74].

Nous avons choisi la seconde de ces méthodes. Le substrat utilisé est un échantillon de silicium fortement dopé au bore, de résistivité $\rho = 0.001\text{-}0.01 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$, coupé selon le plan (111). Tout d'abord, l'échantillon a subi un nettoyage *ex situ* sous forme d'un dégraissage à l'éthanol sous ultrasons pendant 15min. Ensuite, l'échantillon est fixé sur le porte-échantillon et introduit dans la chambre de préparation via le sas d'introduction. Sous UHV, l'échantillon subit un dégazage pendant au moins 10 heures à une température de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'enlever le carbone de contamination. Au cours du dégazage, la pression est maintenue inférieure à 5.10^{-9} mbar. Plusieurs flashes rapides (~ 10 s) à $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ permettent d'éliminer l'oxyde natif de la surface en maintenant la pression sous les 10^{-9} mbar. La désorption de l'oxyde natif doit être réalisé à des faibles pressions. Plus précisément, quand la pression est encore élevée lors des flashes, cela prouve que l'échantillon n'a pas été totalement dégazé. La pression de la chambre de préparation au cours du dernier flash doit être de l'ordre de 10^{-10} mbar. Ensuite, l'échantillon est maintenu à une température de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures. Après la fin de ce recuit, nous faisons descendre la température doucement par palier de $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces traitements thermiques provoquent la ségrégation du bore du volume vers la surface de silicium et donnent lieu à une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. On obtient alors une surface de silicium atomiquement propre et passivée par les atomes de bore. La pression résiduelle durant la migration des atomes de bore vers la surface doit rester dans la plage des 10^{-10} mbar pour garantir une surface de bonne qualité.

Etude structurale et chimique par LEED et AES

Après chaque préparation de l'échantillon, nous avons caractérisé la surface par LEED afin de visualiser son évolution durant le recuit et d'apprécier la qualité de la reconstruction de surface obtenue. Après le traitement thermique de l'échantillon, la ségrégation du bore vers la surface donne lieu à une reconstruction $\text{B:Si}(111)\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Nous détaillons ci-dessous les caractérisations obtenues sur un échantillon-type représentatif des différents échantillons que nous avons pu réaliser. La figure 3.13 montre le cliché LEED obtenu avec une énergie du faisceau d'électrons incidents de 80 eV . On y distingue les taches de diffraction relatives au réseau réciproque de volume (1×1) ainsi qu'à celui de la reconstruction $\text{B:}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$.

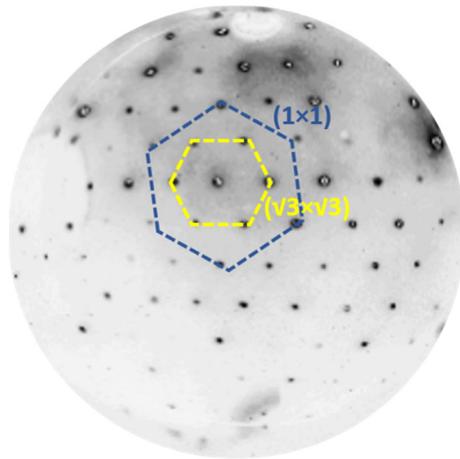


Figure 3.13 : Image LEED de la reconstruction B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° pour une énergie primaire E=80 eV.

La même surface est ensuite analysée par spectroscopie Auger, qui permet de déterminer les principaux éléments chimiques présents dans la région péri-superficielle de l'échantillon, et notamment l'absence de carbone ou d'oxygène résiduels, notoirement néfastes à la formation de la reconstruction. La figure 3.14 montre un spectre Auger typique enregistré sur une surface de Si:B, qui révèle un pic du silicium (transitions Si_{LVV}) à une énergie cinétique de $E_K = 95$ eV, un pic de bore (B_{LVV}) à $E_K = 179$ eV ainsi qu'un pic attribué au carbone (C_{KLL}) indiquant la persistance de ce contaminant. La reconstruction apparaissant très clairement en LEED, ce carbone pourrait avoir été déposé *a posteriori* lors de l'utilisation du canon à électrons du LEED/AES lors de la caractérisation de la surface. Pour d'autres préparations de diverses surfaces, un dégazage à 600°C élimine totalement le carbone. Par exemple pour le deuxième substrat d'Ag/Si(111)-(7×7), en préparant la surface Si(111)-(7×7), un dégazage à 600°C pendant plusieurs heures permet d'enlever totalement la contamination de carbone. D'autre part, d'autres recherches ont montré la disparition de carbone après recuit lors de dégazage d'un échantillon Si(111) fortement dopé au bore [81].

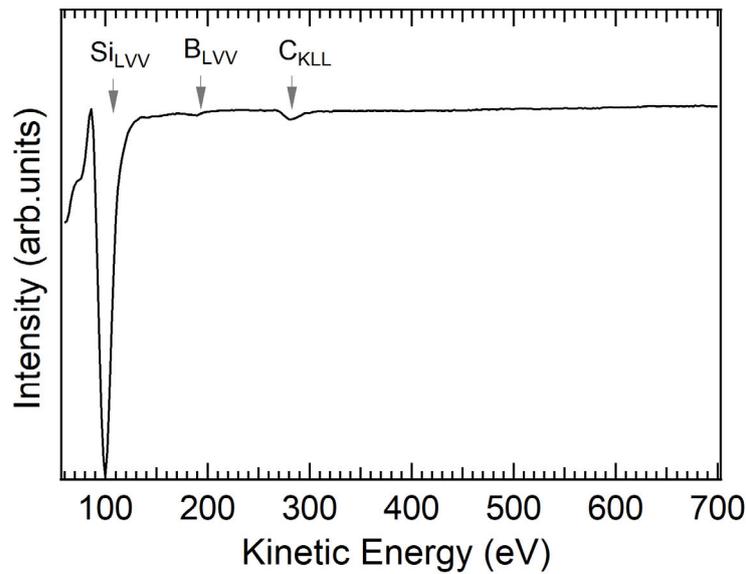


Figure 3.14 : Spectre AES de B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°.

3.3.2 Etats électroniques inoccupés de B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° par IPES

La spectroscopie de photoémission inverse (IPES) donne accès à l'énergie des états électroniques inoccupés proches du niveau de Fermi. Le plus souvent obtenus avec un faisceau électronique incident perpendiculaire à la surface étudiée ($\theta = 0$), les spectres IPES révèlent ainsi d'éventuelles transitions radiatives entre états électroniques de surface ou de volume, localisés au centre de la zone de Brillouin de surface, ou le long de la direction normale à la surface dans la zone de Brillouin de volume. Lorsque l'on varie l'angle d'incidence θ par rapport à la normale à l'échantillon, l'ARIPES permet également de suivre la dispersion $E(n, \mathbf{k}_{\parallel})$ des états électroniques détectés le long de directions particulières de la zone de Brillouin d'une surface bien reconstruite. Utilisant des électrons de faible énergie, qui ont un libre parcours moyen limité dans la matière solide, l'IPES est très sensible à l'état chimique et cristallin de la surface étudiée. Après chaque préparation *in situ* de l'échantillon, nous avons donc vérifié l'état de la surface et son évolution en enregistrant un spectre IPES à incidence normale.

Un spectre IPES typique et représentatif de la surface B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, obtenu en incidence normale ($\theta = 0^\circ$), est présenté dans la figure 3.15. Pour déterminer précisément les positions des pics et des épaulements visibles, nous procédons généralement à un ajustement des spectres avec une procédure dédiée (sous Igor Pro). Sur le spectre IPES en incidence normale présenté à la figure 3.15, nous avons soustrait un bruit de fond intégral (trait pointillé en vert) avant d'effectuer l'ajustement du spectre (points rouges) en termes d'une somme de

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

composantes gaussiennes, de position, largeur et amplitude ajustables. Dans la figure 3.15, la courbe en rouge présente le spectre expérimental, le résultat de l'ajustement (courbe continue bleue, en gras), la somme du bruit de fond et de toutes les composantes gaussiennes, présentées en bas (en couleurs).

Ce spectre IPES révèle alors la présence de plusieurs pics caractéristiques ; le pic (A), le plus proche du niveau de Fermi ($E = 0.4$ eV), est attribué aux défauts résiduels (lacunes) en surface. Le deuxième pic (B), situé à une énergie $E = 1.5$ eV, est dû à un état de surface principalement localisé sur l'orbitale p_z des adatoms de Si en sites T_4 . Cet état de surface complètement inoccupé résulte du transfert de charge entre les liaisons pendantes des adatoms de Si en sites T_4 vers les atomes de bore dans les sites S_5 sous-jacents (*cf* figure 3.6). E. Kaxiras *et al.* ont localisé cet état de surface à une énergie de 1.8 eV [73], tandis que T. M. Grekh *et al.* ont identifié cet état à une énergie de 1.15 eV au-dessus du niveau de Fermi [74]. Du simple point de vue de la position énergétique de l'état de surface, nos résultats sont plus proches des résultats trouvés par E. Kaxiras. Les deux autres pics C et D sont liés à des transitions radiatives vers des états inoccupés du volume du Si, le long de la direction $\Gamma-L$ de la zone de Brillouin de volume de Si(111) (*cf* figure 3.2).

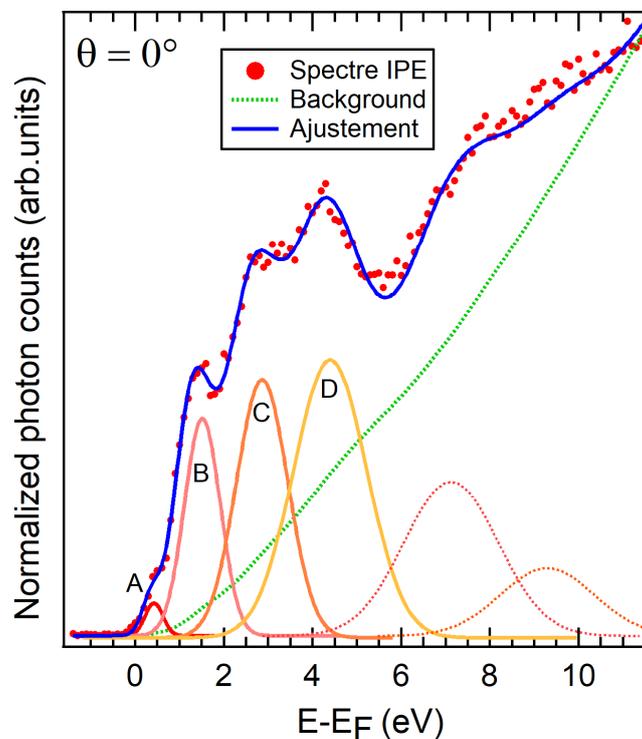


Figure 3.15 : Spectre IPES de la surface B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ en incidence normale.

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

Après avoir enregistré un spectre IPES en incidence normale, nous mesurons systématiquement le travail de sortie de l'échantillon en utilisant la méthode TCS présentée à la section 2-6-5 du chapitre 2. Outre que les variations du travail d'extraction renseignent sur l'évolution de la surface, nous avons également besoin de connaître le travail d'extraction Φ_s de l'échantillon pour déterminer la valeur de l'énergie cinétique des électrons incidents, qui intervient notamment dans la détermination de la composante k_{\parallel} du vecteur d'onde des électrons incidents. La figure 3.16 présente le courant absorbé par l'échantillon en fonction de l'énergie initiale des électrons ainsi que sa dérivée $dI(E)/dE$, qui permet de déterminer la position précise du niveau du vide, et on applique par la suite l'équation expliquée dans le chapitre 2 :

$$\Phi_s = eV_C + \Phi_C - eV_s ,$$

qui pour les valeurs $V_C = 13.37$ eV, $\Phi_C = 1.3$ eV, $V_s = 9.47$ V, fournit le travail d'extraction de l'échantillon $\Phi_s = 5.2$ eV, en accord avec la littérature [82].

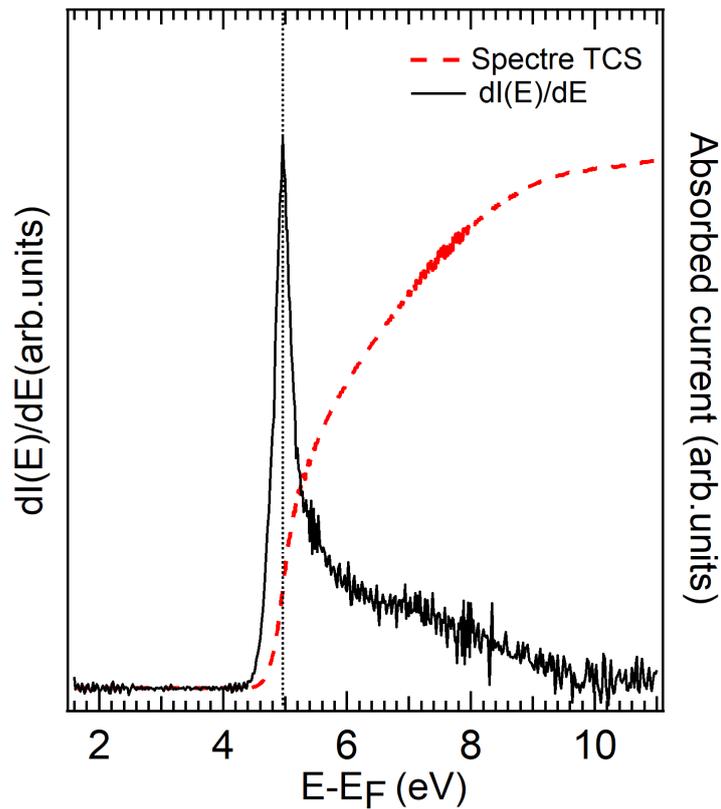


Figure 3.16 : (a) Spectre TCS de la surface B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, qui permet le calcul du travail d'extraction de l'échantillon $\Phi_s = 5.2$ eV qui est en accord avec la littérature [82].

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

En variant l'angle d'incidence θ des électrons, la spectroscopie de photoémission inverse donne également accès à la dispersion $E_n(\mathbf{k}_{\parallel})$ des états électroniques inoccupés, en particulier des états de surface. Les spectres IPES résolus angulairement sont obtenus en faisant tourner l'échantillon d'un angle θ autour d'un axe parallèle au plan de la surface et perpendiculaire au faisceau d'électron (maintenu fixe). L'échantillon est orienté suivant une direction de haute symétrie de la première zone de Brillouin en utilisant le LEED. La figure 3.17 présente les spectres ARIPES de la surface B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, enregistrés en variant l'angle d'incidence des électrons de $\theta = 0^\circ$ jusqu'à $\theta = 70^\circ$ selon les deux directions $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin de la reconstruction B:Si- $\sqrt{3}$, déterminées à l'aide du LEED. Nous pouvons observer la variation et la dispersion de l'état de surface ainsi que des états de volume de la reconstruction B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° en fonction de l'angle d'incidence θ . L'état de surface (B) caractéristique de la reconstruction disperse nettement tout au long des deux directions de la première zone de Brillouin $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ en s'éloignant du centre de zone, et il en est de même pour les deux états de volume C et D.

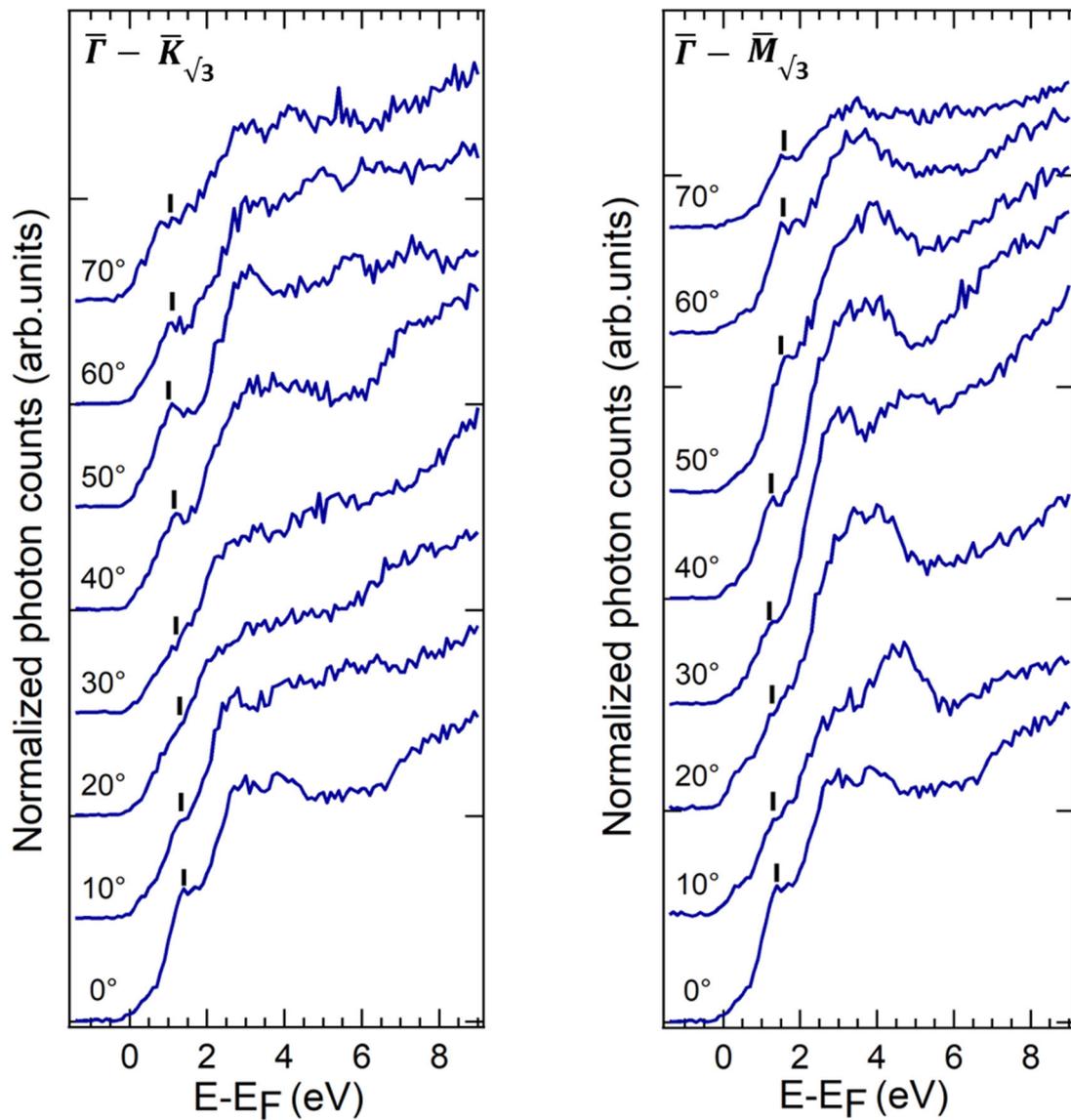


Figure 3.17 : Spectres ARIPES de la reconstruction B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, en fonction de l'angle d'incidence θ par rapport à la normale à l'échantillon, le long des deux directions de haute symétrie de la zone de Brillouin de la reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$.

3.3.3 Etude de la structure de bandes $E_n(\mathbf{k})$ de B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° par ARIPES

Nous avons ajusté les spectres ARIPES de la figure 3.17 afin de suivre plus précisément la dispersion de l'état de surface et des états de volume de B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° selon les deux directions $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$. L'ajustement des spectres nous permettant de déterminer les

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

positions des états mesurés, nous pouvons suivre la dispersion des états de surface ou de volume en déterminant la position des pics et en utilisant la relation suivante pour déterminer la valeur expérimentale de la composante parallèle du vecteur d'onde :

$$E_f = \Phi_s - h\nu + E_i = \Phi_s - h\nu + k_{\parallel}^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m_e \sin^2 \theta} \right)$$

D'où :

$$k_{\parallel}^2 = (E_f + h\nu - \Phi_s) \times \left(\frac{2m_e \sin^2 \theta}{\hbar^2} \right)$$

Avec : Φ_s le travail de sortie de l'échantillon, $h\nu$ l'énergie des photons égale à 9.7 eV, E_f l'énergie du pic par rapport à E_F , m_e la masse de l'électron, \hbar la constante de Planck réduite.

La figure 3.18 présente la dispersion expérimentale $E_n(\mathbf{k})$ de l'état de surface (pic B) de la reconstruction B:Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° selon les deux directions de haute symétrie $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin 2D. En variant l'angle θ , nous remarquons que l'état de surface se rapproche de E_F en s'éloignant du centre de la première zone de Brillouin (le point $\bar{\Gamma}$), où il se situe à une énergie de 1.5 eV. Les valeurs minimales atteintes en $\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{M}_{\sqrt{3}}$ sont respectivement de 1.25 et de 1.2 eV. Il est intéressant de remarquer que cette allure de dispersion, avec un maximum en $\bar{\Gamma}$ et un minimum absolu en $\bar{K}_{\sqrt{3}}$, est caractéristique d'un état de surface essentiellement localisé sur des orbitales p_z des adatoms en sites T4. Pour illustrer ce constat, une allure tout-à-fait semblable est également constatée pour l'état de surface U_1 caractéristique de la surface SiC(1000)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, également localisé sur des adatoms de Si occupant les sites T4 [83]. Incidemment, l'origine physique du caractère complètement inoccupé de cet état de surface est très différente du cas présent ; en l'absence de transfert de charge, la reconstruction subit une transition métal-isolant attribuée à de forts effets de corrélation électronique, les adatoms de Si étant plus largement séparés que dans le cas présent.

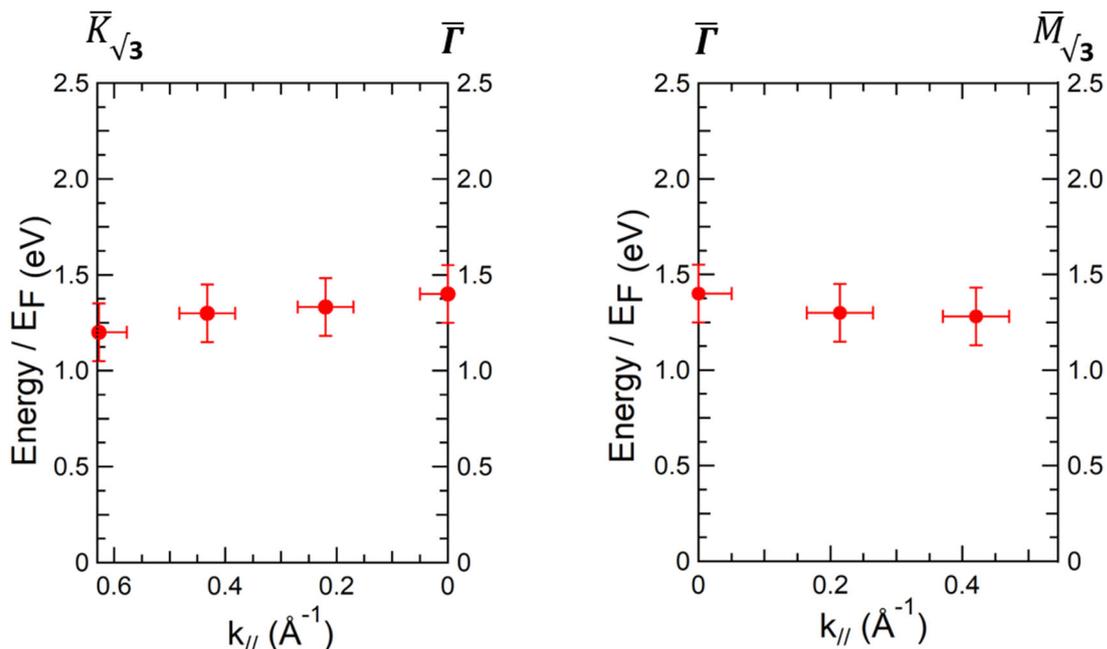


Figure 3.18 : Dispersion $E(k_{||})$ de l'état de surface caractéristique de B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Cet état de surface est dérivé des liaisons p_z des adatoms de Si en sites T₄ surplombant les atomes de B.

Nos mesures sont comparables avec les simulations numériques de la dispersion de l'état de surface telles qu'elles apparaissent dans l'article de Kaxiras *et al.* [73], reprises à la figure 3.19. En effet, l'énergie de l'état de surface au centre de zone se situe pratiquement à la même énergie au point $\bar{K}_{\sqrt{3}}$ (~ 1.25 eV). Néanmoins, la largeur totale W qui caractérise l'ampleur de la dispersion de l'état est plus réduite dans nos résultats ($W_{\text{Exp}} \approx 0.3$ eV) que dans les calculs ($W_{\text{Calc}} \approx 0.6$ eV), une largeur également vérifiée par les mesures de T.M. Grehk *et al.* [74]. A mi-chemin entre ces deux valeurs, la largeur expérimentale W_{Exp} de l'état de surface obtenue par Kaxiras *et al.* est proche de 0.5 eV, avec une allure générale de la dispersion proche de nos résultats, mais assez différente de l'allure de la dispersion expérimentale obtenue par T.M. Grehk *et al.*. Cette dernière se rapproche plus de l'allure de la dispersion obtenue pour As:Si(111)-(1 \times 1), en particulier à cause d'une remontée de l'énergie de l'état au voisinage du centre de zone, dans les deux directions principales [84]. Cette dispersion singulière peut être mise en relation avec le mode particulier de production de la reconstruction, que T.M. Grehk *et al.* produisent par implantation ionique de bore plutôt que par ségrégation thermique du bore dopant de volume. La largeur totale $W_{\text{Exp}} \approx 0.3$ eV de la dispersion de l'état, relativement faible, peut être rapprochée d'une concentration non-négligeable en carbone détectée en AES. Il est en effet possible que ces atomes de carbone perturbent localement le développement de la reconstruction due à l'arrangement des atomes de bore, en limitant l'extension des domaines

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

bien reconstruits ou en y introduisant une concentration notable en défauts, perturbant ainsi la conduction électronique dans l'état de surface. Il en résulterait une augmentation de la masse effective des porteurs de charges, donc une diminution de la largeur de la bande W_{Exp} de l'état de surface inoccupé, en vertu de la relation qui lie la masse effective à la courbure (la dérivée seconde $d^2E(k)/dk^2$) des bandes au voisinage des extrema des bandes :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E(k)}{dk^2}$$

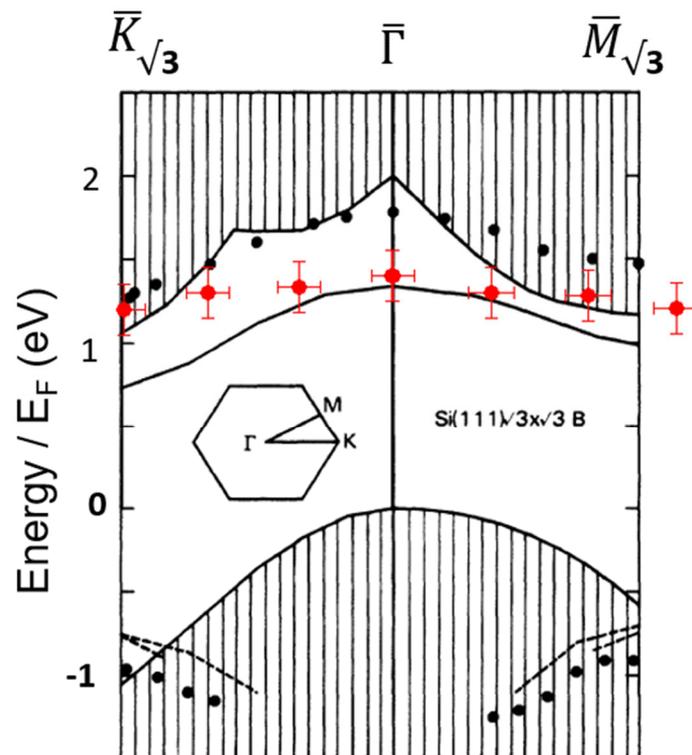


Figure 3.19 : Comparaison de nos mesures (points rouges) avec celles de E. Kaxiras *et al.* (simulations en traits noirs, mesures en points noirs) [73].

3.4 2^{ème} substrat : Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°

3.4.1 Elaboration et caractérisation de Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°

Deux étapes de préparation sont nécessaires pour obtenir le second substrat préparé dans ce travail, en l'occurrence Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. La première consiste à préparer une reconstruction Si(111)-(7×7) et la deuxième consiste à déposer une monocouche d'argent sur cette première reconstruction. Pour la préparation de la reconstruction Si(111)-(7×7), nous

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

avons utilisé des échantillons de silicium découpés d'une galette (wafer) faiblement dopée au bore, de résistivité $\rho = 0.13-0.37 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, orientée selon le plan (111). Comme nous avons mentionné précédemment, nous avons mis au point un procédé pour nettoyer notre échantillon.

Nous avons tout d'abord nettoyé le silicium *ex situ* dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 15 min. Dans un second temps, un nettoyage *in situ* sous ultravide est effectué en dégazant lentement l'échantillon placé sous le filament de recuit, à une température de 600°C pendant environ dix heures, ceci afin d'éliminer les contaminations du carbone et les adsorbats superficiels. Au début du dégazage, la pression augmente jusqu'à des valeurs de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar puis diminue progressivement. Ce dégazage est suivi par une série de brèves montées (« *flashes* » thermiques) jusqu'à $\sim 1200^\circ\text{C}$, d'une durée de ~ 10 s chacune. Ces recuits rapides s'effectuent en polarisant l'échantillon à une puissance qui ne doit pas dépasser 3W, pour éviter la fusion de l'échantillon et les inconvénients qui s'ensuivent généralement, comme par exemple un court-circuit du filament de recuit. Cette procédure permet d'éliminer l'oxyde natif de la surface. Durant ces *flashes* thermiques, la pression reste inférieure à $1 \cdot 10^{-9}$ mbar en début de processus, et diminue jusqu'à $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ mbar lorsque le processus arrive à bon terme. Après cette série de recuits, nous diminuons progressivement la température, avec une pente de l'ordre de $20^\circ/\text{min}$ au-dessus d'une température d'environ 800°C . Il existe en effet une transformation de phase réversible entre la (1×1) et la (7×7) du silicium à la température critique d'environ 860°C [85]. La qualité de la reconstruction Si(111)-(7×7) ainsi obtenue est vérifiée à chaque étape autant que nécessaire avec le LEED/AES et l'IPES, après transfert de l'échantillon dans la chambre d'analyses. Si le diagramme LEED ou le spectre Auger n'est pas conforme au standard, ou que le spectre IPES en incidence normale ne montre pas de pics bien marqués, nous recommençons la même préparation afin d'améliorer l'état de la surface. En général, lorsqu'on introduit un nouvel échantillon, il est nécessaire de refaire au moins trois fois la procédure indiquée ci-dessus pour avoir un état de surface bien développé en IPES.

Après l'obtention d'une « belle » reconstruction (7×7), nous effectuons la deuxième étape de la préparation du substrat, le dépôt d'une monocouche d'argent, à l'aide de l'évaporateur d'Ag décrit dans le chapitre 2. Nous avons choisi de procéder au dépôt d'Ag sur la surface de Si(111)-(7×7) en maintenant le substrat à une température de 500°C durant toute la durée du dépôt. Après stabilisation de la température du substrat, nous déposons généralement une monocouche d'Ag avec un flux constant pendant une durée de 7 min à une puissance de 10 à 12 W (puissance dissipée dans l'évaporateur d'Ag). Pour un échantillon et un évaporateur correctement dégazés, la pression durant le dépôt reste sous les $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. La partie suivante décrit les résultats

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

spectroscopiques typiques qui caractérisent la reconstruction Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° obtenue par cette préparation.

Analyse de la surface Si(111)-(7×7) par LEED, AES, et IPES

Un diagramme de diffraction LEED typique tel que celui représenté à la figure 3.20, obtenu avec une énergie primaire de 80eV, révèle la présence d'une reconstruction Si(111)-(7×7). Entre deux taches de diffractions relatives à la maille non-reconstruite (1×1), formant un hexagone, on remarque la présence de 6 spots d'ordre fractionnaire.

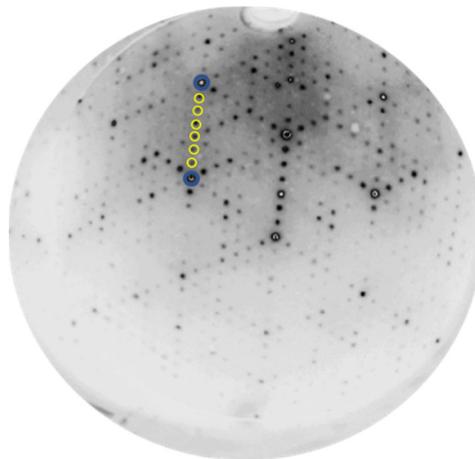


Figure 3.20 : Image LEED typique de la reconstruction Si(111)-(7×7) à $E_P = 80$ eV.

La figure 3.21 présente un spectre AES représentatif enregistré après nettoyage et préparation de la surface Si(111)-(7×7). Ce spectre montre la présence d'un pic principal situé à une énergie cinétique $E_K \approx 95$ eV, attribué à des transitions LVV dans le silicium. L'absence d'autres pics tels que celui du carbone à $E_K \approx 275$ eV ou de l'oxygène à $E_K \approx 510$ eV prouve que la surface est atomiquement propre et qu'elle a perdu son oxyde natif. La figure 3.21 montre deux spectres Auger, le premier (en bas) enregistré après une première procédure de préparation où nous n'avons pas pu éliminer tout l'oxygène présent en surface, et qui montre la présence d'un pic d'oxygène. Le deuxième spectre (du haut) a été enregistré après une deuxième préparation. Ce spectre montre que le pic de l'oxygène a disparu du spectre AES. Nous remarquons également sur ces deux spectres que le pré-pic du silicium change de forme.

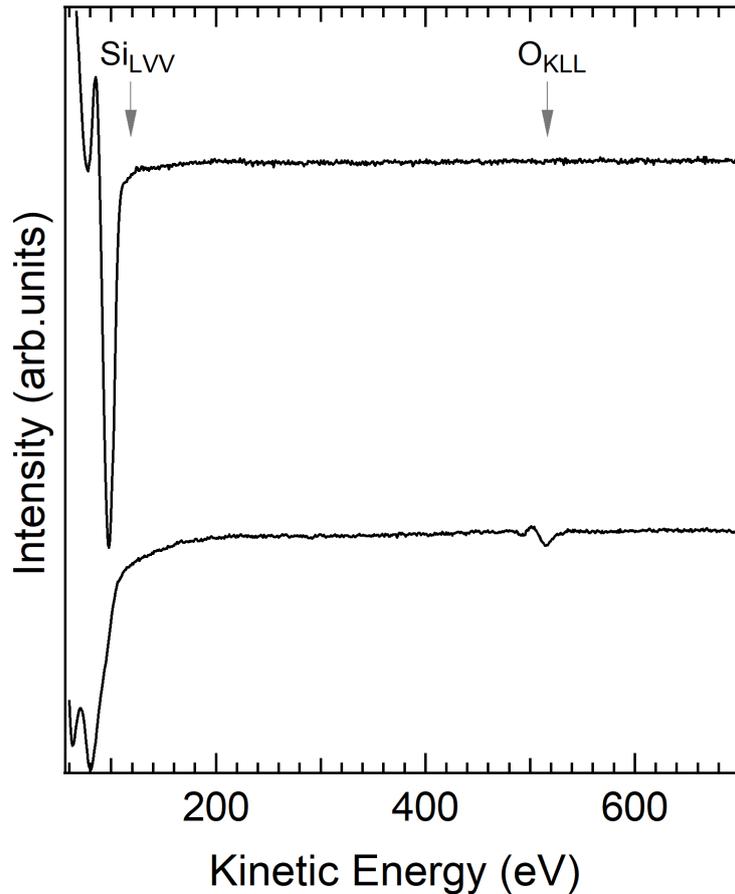


Figure 3.21 : Spectres AES de la Si(111)-(7×7) oxydé (en bas) et propre (en haut).

Nous avons le plus souvent utilisé l'IPES pour vérifier l'évolution de l'état de surface de la reconstruction étudiée et attester de la qualité de la surface. Ainsi, la surface de Si(111)-(7×7) a été analysée après chaque préparation pour améliorer l'état de surface. La figure 3.22 montre un spectre IPES d'une surface propre ordonnée de Si(111)-(7×7) enregistré en incidence normale ($\theta = 0^\circ$). Ce spectre montre la présence d'au moins trois états inoccupés, de surface ou de volume. Le pic E, situé à une énergie $E = 1.6$ eV au-dessus du niveau de Fermi (E_F), a été attribué par J. M. Nicholls *et al.* (sur l'IPES d'IBM Zürich) [79] à un état principalement localisé sur les six adatoms de Si de la maille élémentaire de Si(111)-(7×7).

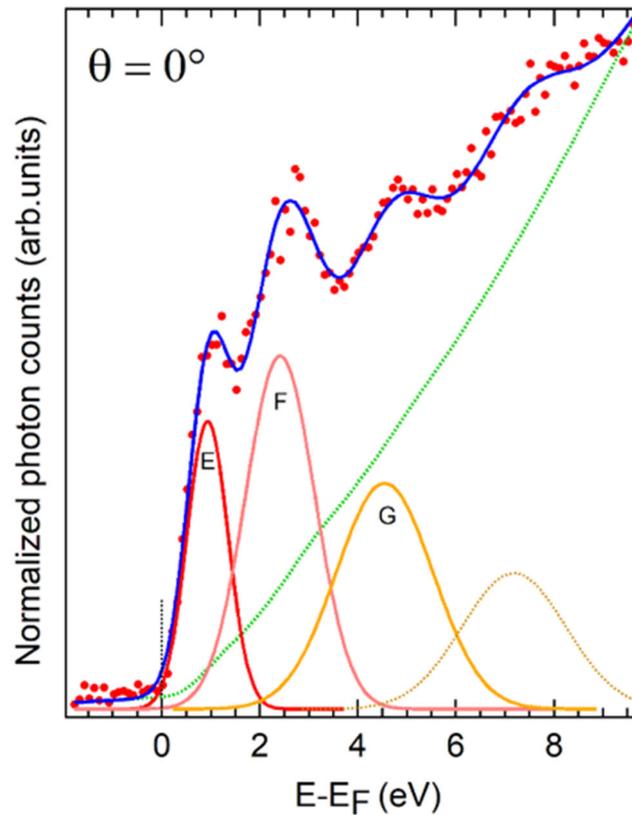


Figure 3.22 : Spectre IPES (en $\theta = 0^\circ$) de la surface Si(111)-(7 \times 7).

Deux autres états situés respectivement à des énergies de 3.2 eV et 5.2 eV sont attribués à des états de volume qui constituent la bande de conduction du Si cristallin. Ces deux états ne sont pas trop sensibles à la contamination tandis que l'état de surface subit très vite une atténuation d'intensité face à tous types de contaminants ; en laissant l'échantillon sous ultraviolette pendant plusieurs heures, la surface se contamine rapidement, ce qui nécessite une nouvelle préparation. Cela est dû aux liaisons pendantes mi-occupées présentes sur les adatoms de Si(111)-(7 \times 7), qui sont instables et réactives. La figure 3.23 montre le diagramme de la structure de bande du silicium selon la direction Γ -L de la zone de Brillouin 3D du Si, calculée par la méthode du pseudo-potential empirique. On y voit la partie haute des quatre bandes qui forment la bande de valence du Si, culminant au VBM en Γ , et les premières bandes inoccupées séparées de VBM par un gap de ~ 1.17 eV. Les transitions radiatives de volume le long de la direction Γ -L (voir aussi la figure 3.2), perpendiculaire au plan (111), sont identifiées par des lignes verticales, qui toutes ont une longueur de 9.7 eV, l'énergie des photons détectés en IPES. En effet, contrairement à k_{\parallel} , la composante perpendiculaire k_{\perp} du vecteur d'onde des électrons incidents ne se conserve pas lors du franchissement de la barrière de potentiel de la surface. Les transitions radiatives qui ont lieu dans le volume peuvent donc être localisées n'importe où le

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

long de cette direction Γ -L. Deux transitions particulières, séparées de ~ 2 eV, de l'état initial inoccupé vers les bandes inoccupées Λ_3 et Λ_1 , matérialisées par deux flèches noires dans la figure 3.23, sont probablement dominantes, leur état initial étant proche d'une parabole d'électrons libres. Nous les identifions aux transitions radiatives responsables des pics C et D observés dans le spectre IPES de Si(111)-(7 \times 7) aux énergies finales de ~ 3.2 eV et ~ 5.2 eV.

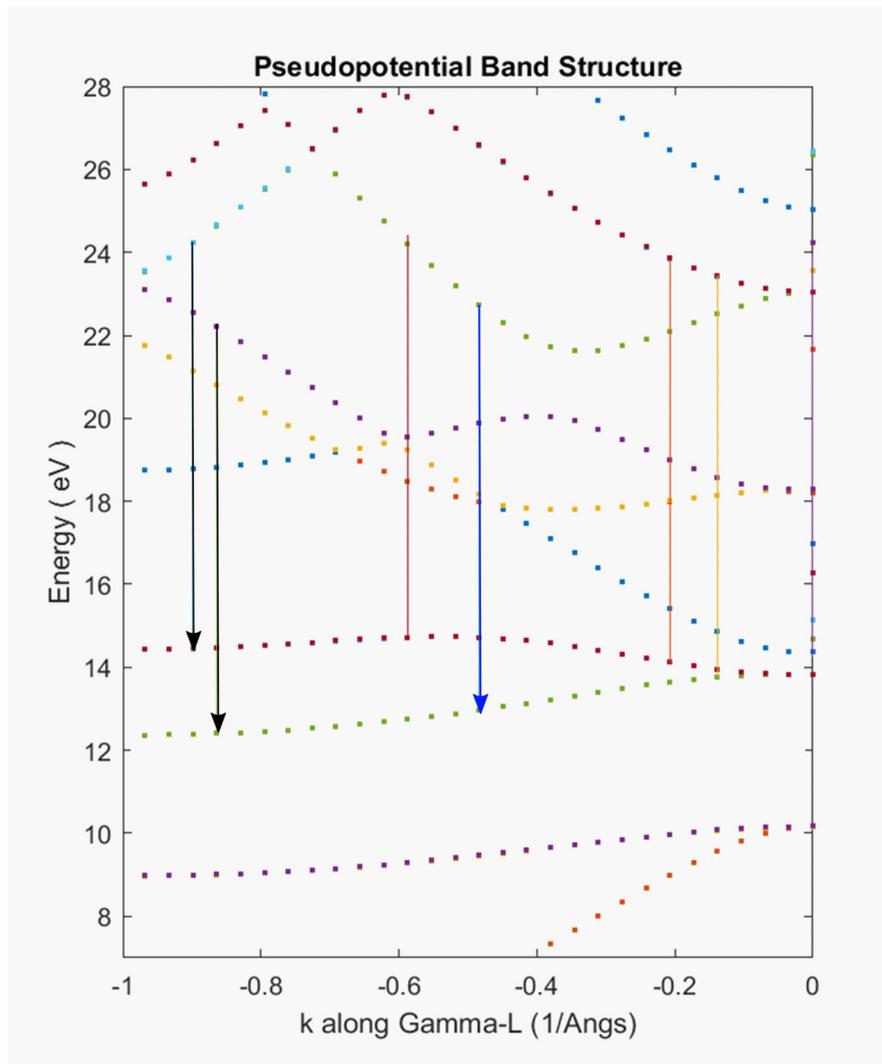


Figure 3.23 : Structure de bande du silicium 3D le long de la direction Γ -L de la zone de Brillouin de volume de Si, calculée par la méthode du pseudo-potential empirique. On identifie les transitions radiatives (flèches noires) responsables des deux pics de volume observés dans les spectres IPES de Si(111)-(7 \times 7), ainsi que la transition radiative responsable d'un pic observé dans les spectres IPES de Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° (voir section suivante).

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

Analyse de la surface Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° par LEED et AES

Après dépôt d'une monocouche d'Ag sur la surface de Si(111)-(7×7) propre dans les conditions énoncées ci-dessus, nous vérifions la qualité cristallographique de la surface obtenue par diffraction des électrons lents. Le diagramme LEED de la figure 3.23 présente un cliché de diffraction typique obtenu avec une énergie des électrons incidents de 80 eV. Ce cliché montre les spots caractéristiques du réseau réciproque d'une reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, qui forment un hexagone tourné de 30° par rapport à l'hexagone formé par le réseau réciproque de la surface non-reconstruite (1×1).

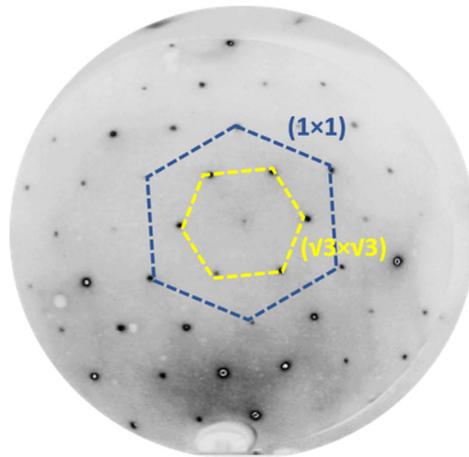


Figure 3.23 : Image LEED de la reconstruction Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° ($E_P = 80$ eV).

La même surface, analysée par AES (figure 3.24), révèle la présence du pic Si situé à $E_K = 95$ eV. Un deuxième pic significatif de la présence d'argent apparaît à une énergie cinétique de 362 eV. L'absence de pics relatifs au carbone et à l'oxygène atteste de la qualité de la surface obtenue. Le spectre AES est comparable, bien que moins bien résolu, aux spectres de la littérature obtenus sur la même surface, en particulier ceux de De Padova *et al.* (figure 3.25), et compatible avec le dépôt d'environ une monocouche d'Ag sur la Si(111)-(7×7) propre. La différence de résolution ainsi que des valeurs des rapports I_{Ag}/I_{Si} différant d'un facteur ~ 2 ($I_{Ag}/I_{Si} = 0.051$ pour nous *vs* $I_{Ag}/I_{Si} = 0.13$ pour De Padova *et al.*) sont attribuées à un appareillage différent, CMA pour De Padova et RFA pour nous, avec une transmission $T(E_K)$ différente.

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

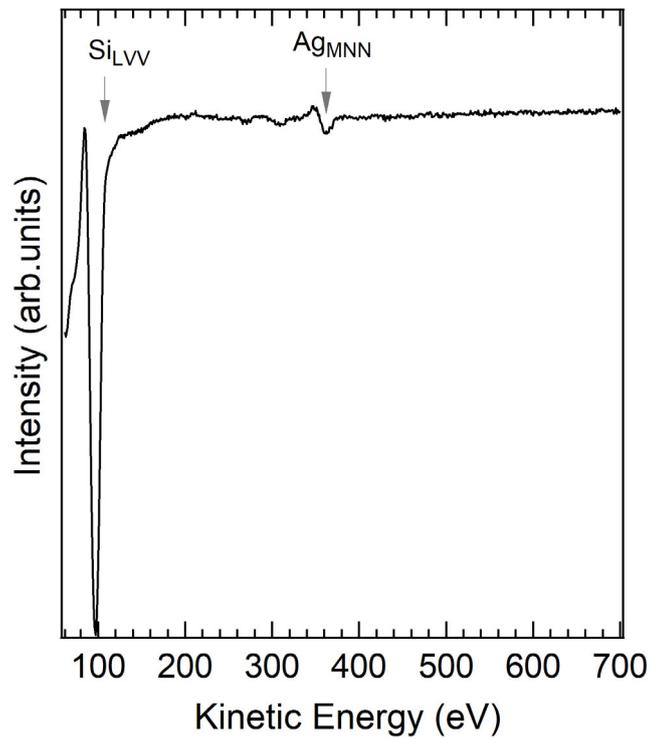


Figure 3.24 : Spectre Auger typique de la surface Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°.

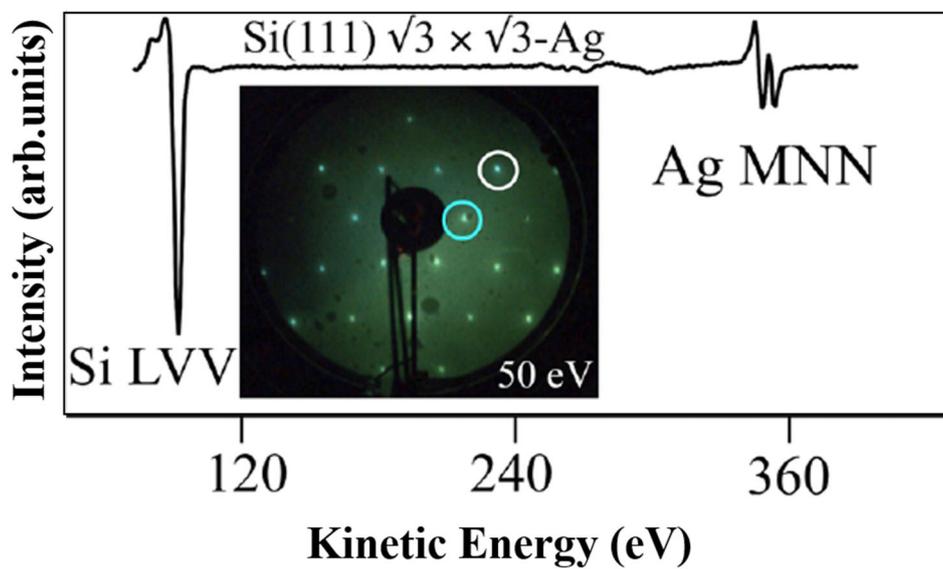


Figure 3.25 : LEED et spectres Auger de la surface Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° mesurés par De Padova *et al.* [41].

3.4.2 Etats électroniques inoccupés de Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° par IPES

L'adsorption d'une monocouche d'Ag sur la surface propre Si(111)-(7×7), dans les conditions de dépôt décrites ci-dessus, fait apparaître une nouvelle reconstruction de surface bien ordonnée nommée Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Comme expliqué au chapitre 2, la spectroscopie de photoémission inverse est une technique très sensible à la surface, qui nous montre la qualité de la surface étudiée. Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° est une reconstruction stable, mais assez sensible aux gaz résiduels. Plus précisément, pour des diagrammes LEED visuellement semblables, les mesures IPES peuvent révéler une atténuation de l'intensité de l'état de surface. Une nuit sous UHV dégrade ainsi l'état de surface de la Si(111)-(7×7) ainsi que celui de Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Il est donc important de déposer la monocouche d'Ag directement après avoir préparé la Si(111)-(7×7) pour garantir une surface sans résidus.

La figure 3.26 montre le spectre IPES de la reconstruction Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° mesuré en incidence normale ($\theta = 0^\circ$). Grâce à l'ajustement en termes de composantes gaussiennes individuelles, le pic à plus haute énergie se situe vers $E \approx 4.6$ eV. Comme pour le pic B du cas précédent, nous l'attribuons à une transition dans le volume du Si, de l'état initial inoccupé vers la bande inoccupée Λ_3 le long de la direction de haute symétrie Γ -L de la zone de Brillouin 3D du Si. Un deuxième état de volume, plus large, apparaît à des énergies plus faibles vers $E = 3.3$ eV. Nous l'attribuons également à des transitions de volume vers la bande inoccupée Λ_1 , à un k_{\parallel} plus proche du centre de zone, désignées par la flèche bleue sur la figure 3.23. Ces deux premiers pics attribués à des transitions de volume sont probablement les mêmes que les pics B et C visibles dans le spectre IPES à incidence normale de Si(111)-(7×7). A contrario, un troisième pic, très intense, localisé à $E \approx 2.4$ eV, est caractéristique de la reconstruction Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Dans la littérature, il a été attribué à un processus dit « *Umklapp* » de surface [86], que nous allons expliquer en détail afin de mieux cerner l'origine de ce pic très intense qui donne au spectre IPES sa forme très caractéristique.

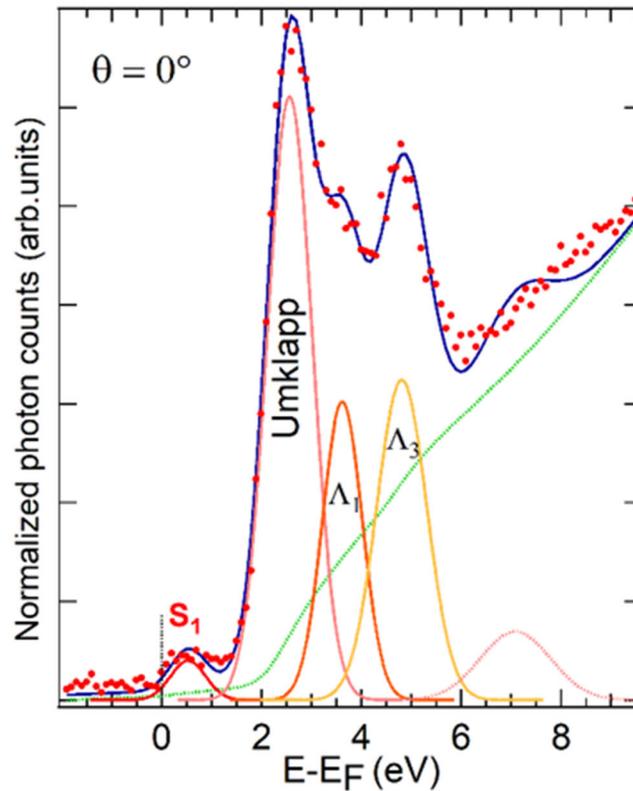


Figure 3.26 : Spectre IPES typique de la surface Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° à $\theta = 0^\circ$, et sa décomposition en termes d'une combinaison linéaire de composantes gaussiennes superposées à un bruit de fond intégral.

La figure 3.27 superpose les réseaux réciproques de Si(111) non-reconstruite (ronds rouge) et de Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° (ronds bleus) avec les zones de Brillouin correspondantes, respectivement en rouge et en bleu. Une transition *Umklapp* est une transition inélastique où un électron incident va absorber l'impulsion $\hbar \mathbf{G}$ correspondant à un vecteur \mathbf{G} du réseau réciproque de la reconstruction de surface avant la désexcitation radiative. On sait en effet que la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde de l'électron se conserve lors du franchissement de la surface à un vecteur du réseau réciproque de surface près, *i.e.*

$$\vec{k}_{||}^f = \vec{k}_{||}^i \pm \vec{G}.$$

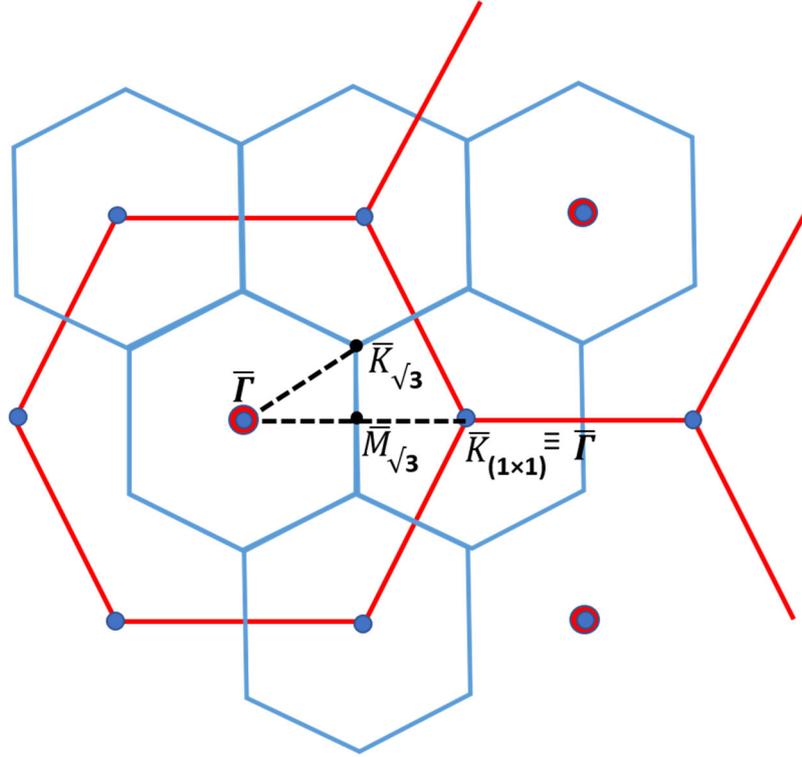


Figure 3.27 : Les réseaux réciproques de Si(111) non-reconstruite (ronds rouges) et de Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (ronds bleus), et les zones de Brillouin correspondantes, respectivement en rouge et en bleu.

A l'incidence normale, la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ peut apporter à un électron franchissant la barrière de surface l'impulsion correspondante à un vecteur $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ avant qu'il ne subisse une transition radiative, qui se produit alors non plus selon la direction Γ -L, mais dans une nouvelle direction de la zone de Brillouin de volume, toujours parallèle à la direction [111], mais à la verticale du point \bar{K} de la zone de Brillouin 2D de Si(111)-(1 \times 1).

Cette interprétation en termes de transitions *Umklapp*, introduite par Viernow *et al.* [20], ne nous a pas paru d'emblée satisfaisante. En effet, lorsque l'on calcule la dispersion des bandes de Si le long d'une direction parallèle à [111] à la verticale du point \bar{K} de la zone de Brillouin 2D de Si(111)-(1 \times 1)(figure 3.28), les seules transitions verticales d'une énergie de 9.7 eV apparaissent à une énergie égale ou supérieure à 1.85 eV de la transition de volume de plus faible énergie initiale. Selon nous, elles ne peuvent donc pas expliquer la présence du pic intense situé à $E \approx 2.4$ eV.

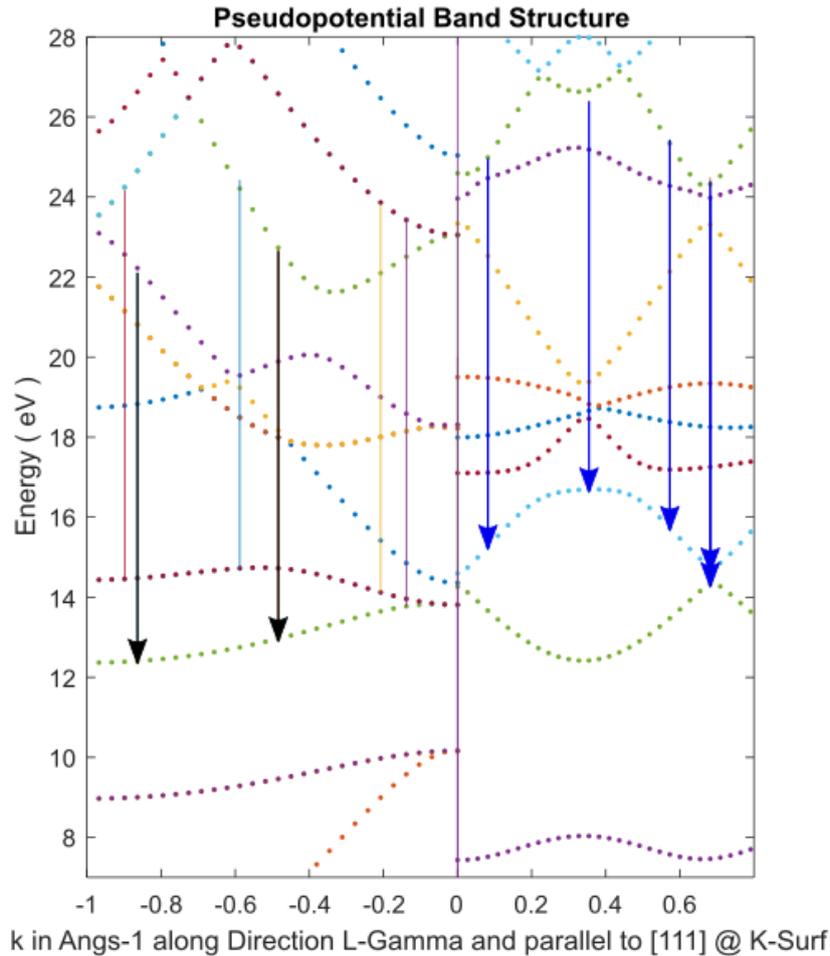


Figure 3.28 : Identification, sur la structure de bandes calculée du Si, des transitions radiatives directes (flèches noires) responsables des deux pics de volume observés dans les spectres IPES de Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, et des transitions « *Umklapp* » permises (flèches bleues), le long de la direction Γ -L de la zone de Brillouin 3D (panneau gauche, valeurs négatives de $k_{||}$) ainsi que d’une direction parallèle à [111] à la verticale du point \bar{K} de la zone de Brillouin 2D (panneau droit, valeurs positives de $k_{||}$).

Pour expliquer l’origine de ce pic, nous proposons de prendre en compte la dispersion angulaire du faisceau d’électrons, qui se traduit par une incertitude (« largeur ») de la composante $k_{||}$ des électrons incidents. La figure 3.29 montre la structure de bandes calculée le long d’une direction parallèle à [111], à la verticale d’un point de la direction $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ situé plus près du centre de zone, à 0.9 \AA^{-1} de $\bar{\Gamma}$ (vs 1.09 \AA^{-1} pour la norme de $\bar{\Gamma} - \bar{K}$). On remarque que suite à une configuration très favorable des états initiaux et finaux qui dispersent quasi-parallèlement, plusieurs transitions indirectes (*Umklapp*) radiatives à 9.7 eV coïncident en énergie avec les transitions directes vers Λ_1 , dont l’effet va être de renforcer l’amplitude du pic à cette énergie finale.

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

Nous attribuons donc le pic le plus intense du spectre IPES (en $\theta = 0^\circ$) de la reconstruction $\text{Ag/Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$, localisé à $E \approx 2.4$ eV, à la superposition de transitions de volume du Si vers la bande Λ_1 , en résonance avec des transitions indirectes (*Umklapp*) favorisées par une configuration des bandes inoccupées très particulière. La position des pics attribués à ces deux types de transition peut être mise en relation avec la structure de bandes du Si cristallin, calculée par la méthode du pseudopotentiel, qui est particulièrement éprouvée. Il devient alors possible de localiser le lieu de ces transitions dans l'espace réciproque. Ainsi, les transitions de volume vers les bandes Λ_1 et Λ_3 sont probablement localisées près du point L de la zone de Brillouin tridimensionnelle (Fig.3.28). Les transitions *Umklapp*, quant à elles, ne peuvent être expliquées qu'en tenant compte de la largeur naturelle du faisceau électronique incident, avec une largeur associée sur la composante k_{\parallel} des électrons incidents de l'ordre de 0.1 \AA^{-1} , et de la résolution en énergie de photons, qui relaxe également la contrainte sur l'énergie des transitions.

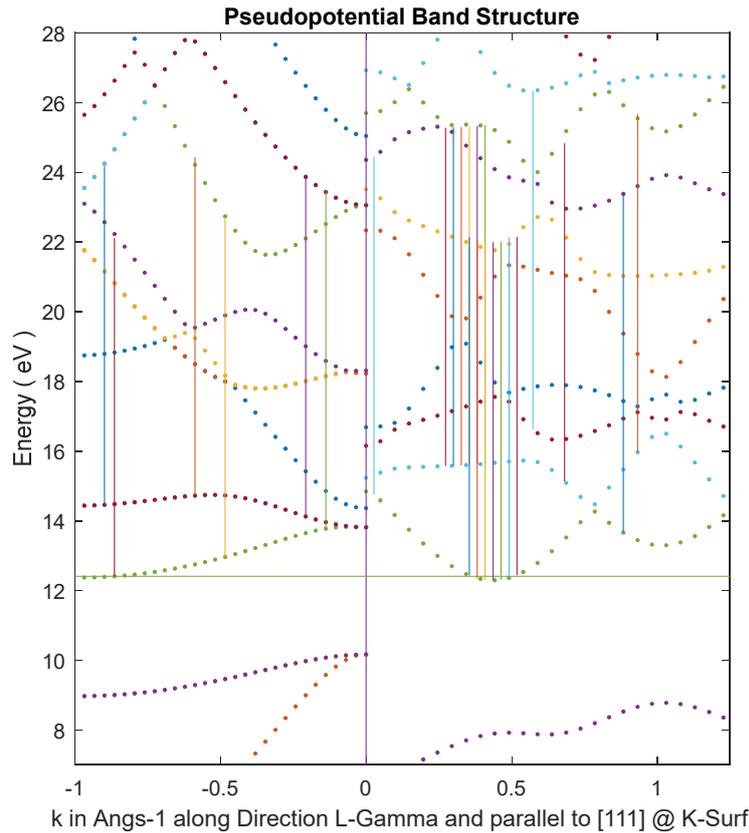


Figure 3.29 : Structure de bandes de Si calculée le long de la direction Γ -L de la zone de Brillouin 3D (panneau gauche, valeurs négatives de k_{\parallel}) ainsi que d'une direction parallèle à $[111]$, à la verticale d'un point de la direction $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ situé plus près du centre de la zone de Brillouin 2D, à 0.9 \AA^{-1} de $\bar{\Gamma}$ (vs 1.09 \AA^{-1} pour la norme de $\bar{\Gamma} - \bar{K}$). Les lignes verticales de couleurs représentent l'ensemble des transitions radiatives possibles, d'une énergie de 9.7 eV, transitions élastiques (panneau gauche) ou inélastiques (panneau droit) assistées par *Umklapp*.

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

Il nous reste à décrire le pic S_1 situé à ~ 1 eV du niveau de Fermi, qui est attribué à un état de surface bidimensionnel dérivant des orbitales $5p_x$ et $5p_y$ des atomes d'Ag en surface [3, 20]. Cet état de surface bidimensionnel isotrope, largement décrit dans la littérature [87] a toutes les caractéristiques d'une parabole d'électrons libres. Le dépôt d'adatoms monovalents en sous-monocouche est bien connu pour remplir cet état de surface, ce qui mène à l'accroissement de la conductivité de la surface [66]. Dans la section suivante, nous montrerons que bien que cet état n'atteigne apparemment pas le niveau de Fermi au centre de zone, il est néanmoins bien caractéristique d'une surface métallique.

3.4.3 Etude de la structure de bandes $E_n(\mathbf{k})$ de Ag/Si(111) $-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ par ARIPES

En variant l'angle d'incidence θ de part et d'autre de la normale à la surface (ARIPES), nous avons potentiellement accès à la dispersion $E(\mathbf{k}_{\parallel})$ des états électroniques dans la(les) zone(s) de Brillouin de surface, en particulier celle des états de surface, puisque les transitions vers des états de volume restent indéfinies en k_{\perp} si l'on ne connaît pas l'état initial de l'électron.

La figure 3.30 montre les spectres ARIPES d'une région proche de E_F comprenant l'état de surface S_1 et le pic intense attribué à des transitions *Umklapp*, obtenus le long des directions $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ en variant l'angle θ de 0° jusqu'à 20° par pas de 2.5° . Nous avons effectué un ajustement des spectres pour déterminer les énergies de ces deux pics et suivre leur dispersion en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k}_{\parallel} .

L'état de surface S_1 s'éloigne du niveau de Fermi lorsqu'on augmente l'angle d'incidence θ . Au-delà d'un angle d'incidence $\theta > 12.5^\circ$, il se confond pour les deux directions avec l'intense pic d'*Umklapp*, qui lui aussi disperse également vers les plus hautes énergies, bien que plus lentement.

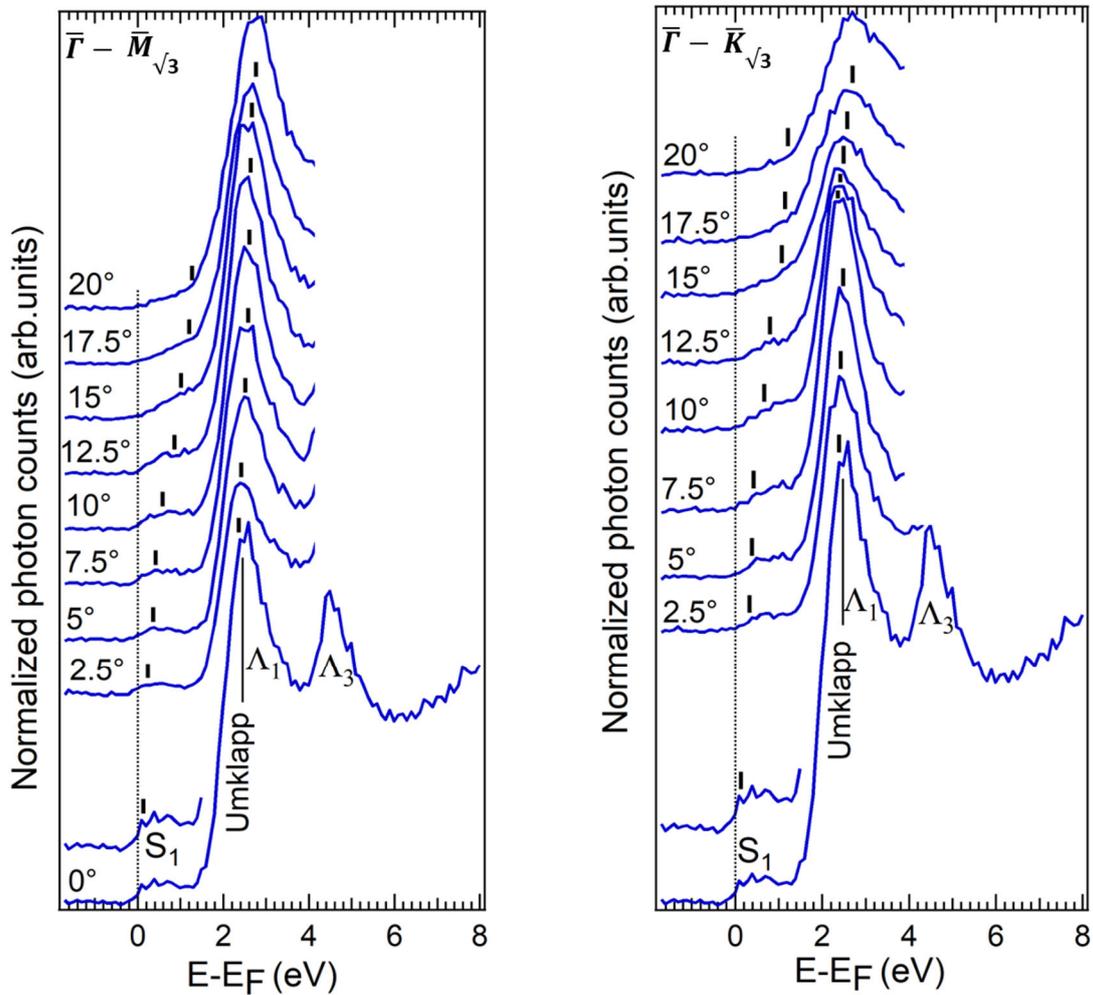


Figure 3.30 : Spectres ARIPES de la surface Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, montrant la dispersion des deux états les plus proches de E_F , dont l'état de surface S_1 .

Si l'on en croit la dispersion brute l'état de surface S_1 reste apparemment toujours inoccupé. On constate néanmoins le développement très net d'une émission au niveau de Fermi aux très petits angles. Il convient par conséquent d'être prudent, car vu sa proximité avec le niveau de Fermi, la dispersion expérimentale de l'état de surface S_1 au voisinage du centre de zone doit être corrigée. Lorsqu'un état se rapproche du niveau de Fermi, alors que l'intensité du pic associé dans les spectres ARIPES (comme en ARPES) va diminuer progressivement, la position apparente du maximum du pic ne coïncide pas forcément avec l'énergie E_f de l'état, en particulier lorsque celui-ci franchit le niveau de Fermi. Pour illustrer cet effet, la figure 3.31 montre les ajustements réalisés sur les spectres de la figure 3.30 (direction $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$) sur la base du modèle physique suivant : le pic IPES est simulé par une gaussienne multipliée par une distribution de Fermi-Dirac centrée sur l'énergie de Fermi E_F , le tout affecté d'un bruit de fond de type intégral [88][89]. Lorsque la gaussienne se rapproche de l'origine des énergies (E_F), le

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

profil de la gaussienne devient asymétrique, et la position de son maximum apparent peut différer de la position analytique de la gaussienne (annexe 2).

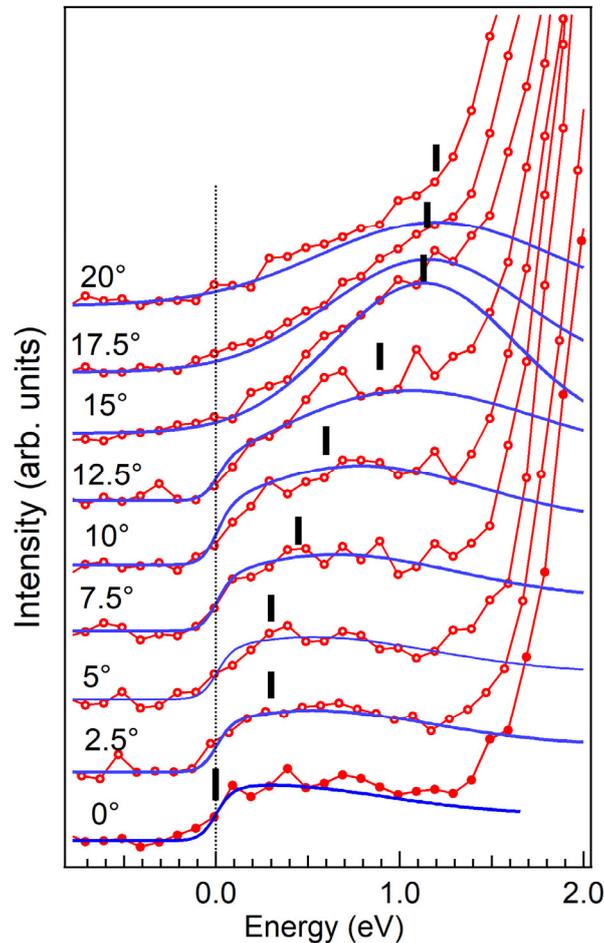


Figure 3.31 : Ajustement de la région de faible énergie des spectres ARIPES, le pic attribué à l'état de surface S_1 de la surface $\text{Ag}/\text{Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ étant simulé par une gaussienne multipliée par une distribution de fermi-Dirac (centrée en E_F). La position de la gaussienne, donc de l'état, est représentée par les petites barres verticales noires. On remarque que ces dernières ne coïncident pas toujours avec le maximum apparent du pic attribué à l'état de surface, en particulier lorsque l'état franchit le niveau de Fermi.

La figure 3.32 montre la dispersion expérimentale du pic attribué à l'*Umklapp* et à l'état de surface S_1 , corrigé selon la procédure expliquée ci-dessus. L'état S_1 montre une forte dispersion et une allure relativement linéaire, compatible néanmoins avec une allure parabolique, comme le montre la figure 3.33, en particulier lorsqu'on considère l'élargissement en k_{\parallel} du faisceau électronique. La position de S_1 en $\bar{\Gamma}$ étant pratiquement à zéro, cet état est très peu peuplé par des électrons, mais la surface est bien métallique, comme en témoigne l'émission constatée au niveau de Fermi. Le pic associé aux transitions *Umklapp*, situé en $\bar{\Gamma}$ à une énergie de 2.45 eV,

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

s'éloigne également du niveau de Fermi en s'éloignant du centre de zone, mais bien plus lentement que l'état S_1 .

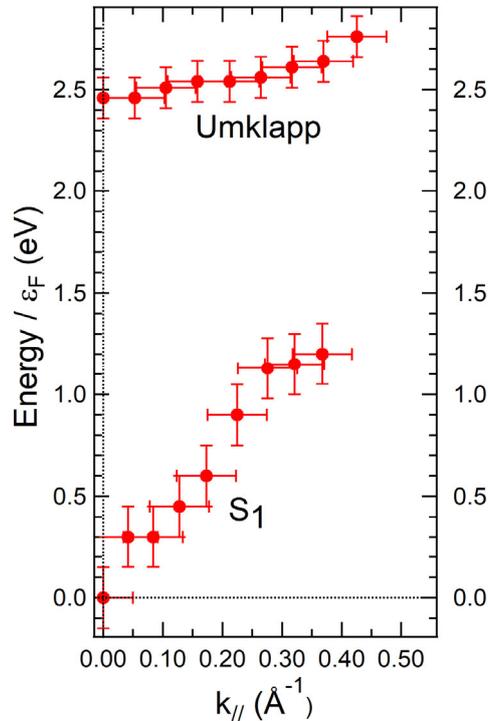


Figure 3.32 : Structure électronique des états inoccupés S_1 et transitions *Umklapp* de la surface Ag/Si(111) $-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$.

En comparant avec les simulations DFT (figure 3.33) nous remarquons que la dispersion de l'état de surface S_1 coïncide effectivement avec la dispersion parabolique calculée selon la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}\sqrt{3}$ de la première zone de Brillouin. La figure 3.33 permet d'apprécier la position du minimum de la parabole en $\bar{\Gamma}$, très proche (~ 0.1 eV) du niveau de Fermi. La procédure de préparation n'apporte donc pas beaucoup d'adatoms d'Ag excédentaires au-delà de la monocouche, qui sont connus pour abaisser globalement la parabole via un transfert de charge vers l'état de surface S_1 [90]. La dispersion expérimentale $E(k_{\parallel})$ permet en principe d'estimer la masse effective des porteurs de charge dans l'état de surface au voisinage de ses extrema. La résolution en énergie et en k_{\parallel} de nos mesures, associées à la courbure importante de la parabole, rendent illusoire une telle estimation en l'absence d'une triangulation plus fine au voisinage du minimum. Nous pouvons toutefois confirmer la faible extension de la surface de Fermi associée à cet état, avec un vecteur de Fermi de norme approximativement égale à 0.05 \AA^{-1} , en accord

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

avec les mesures ARPES [66][91] obtenues pour une très faible concentration en adatoms d'Ag excédentaires (au-delà de 1 MC).

Enfin, remarquons que si la dispersion de cet état de surface a été étudiée par différentes techniques, notamment par STM et par photoémission à deux photons, ces mesures ARPES sont inédites à ce jour.

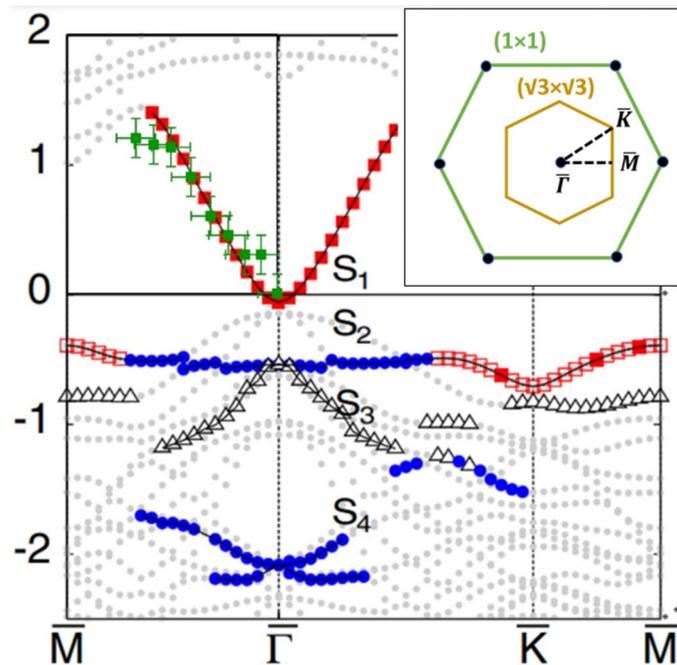


Figure 3.33 : Comparaison de la dispersion $E(k_{||})$ de l'état électronique S_1 mesuré sur Ag/Si(111) $-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (points verts avec leurs barres d'erreur) avec la structure de bandes simulée (en rouge) [66].

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons optimisé deux substrats de silicium passivés afin de pouvoir les utiliser en tant que support pour la croissance d'1MC de Si 2D la plus ordonnée possible. Ces deux surfaces de Si sont passivées, l'une par le bore et l'autre par l'Ag. Cela les rend moins réactives et supprime les liaisons pendantes présentes en surface, ce qui devrait favoriser l'hétéroépitaxie du silicène et non pas la reprise d'épitaxié du Si 3D. Le premier substrat, formé par la ségrégation activée thermiquement des atomes de bore d'un Si fortement dopé, révèle après application d'un protocole de préparation *in-situ* sous UHV une reconstruction de surface B:Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ observée par LEED. L'étude par IPES présente des états électroniques inoccupés caractéristiques, dont un état de surface situé à $E = 1.5$ eV par rapport au niveau de Fermi, qui confirme le caractère isolant de la surface B:Si(111). Sur cette surface, l'analyse AES révèle la présence d'un pic du carbone résiduel dont la provenance nous échappe, soit qu'elle provienne du volume de l'échantillon de Si ou du canon du LEED/AES. Il n'est pas impossible que cette contamination résiduelle affecte les caractéristiques de l'état de surface observé, et notamment l'allure de sa dispersion ainsi que sa largeur W .

Le deuxième substrat, plus réactif, a été également préparé *in situ* en faisant croître 1MC d'Ag sur une reconstruction propre Si(111)-(7×7) maintenue à 500°C durant le dépôt, pour former la reconstruction Ag/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$. Les spectres IPES en $\theta = 0^\circ$ présentent également quatre états inoccupés et un caractère métallique, avec un état de surface largement inoccupé S_1 dont la dispersion parabolique possède un minimum localisé juste sous le niveau de Fermi. La dispersion de cet état de surface au long des directions $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin a été étudié pour la première fois par ARIPES dans ce travail, confirmant la dispersion parabolique caractéristique d'électrons « quasi-libres ».

Les positions, amplitudes ainsi que la largeur à mi-hauteur des deux états de surface associés aux deux substrats sont différents. En plus, la surface d'Ag/Si(111) présente en IPES un pic qui n'existe pas dans les états détectés de B:Si(111), et que nous avons interprété comme résultant de transitions inélastiques de volume (« *Umklapp* »). Les protocoles de préparation de surface utilisés pour ces deux substrats passivés ont montré une reproductibilité certaine, notamment au niveau du rapport d'amplitude entre l'état de surface et les états « de volume ». Un pic d'état de surface bien développé en IPES, qui prouve la bonne qualité de la surface, est un prérequis

3. Réalisation et caractérisation des substrats de croissance du Si 2D

indispensable à la synthèse de monocouches de Si bien ordonnées (chapitre 4). Ces substrats passivés seront-ils susceptibles de stabiliser la croissance d'une monocouche ordonnée de Si ?

Chapitre 4 :

Synthèse du silicène sur B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°

4.1 Introduction

Les matériaux bidimensionnels comme le graphène, le germanène, le phosphorène, les di- ou tri-chalcogénures, ou les nitrures de bore ont des propriétés électroniques très prometteuses [92]. Alors que le graphène, le phosphorène et les chalcogénures peuvent être isolés par l'exfoliation d'un allotrope massif, il n'en est pas de même pour le germanène et le silicène puisqu'on ne connaît pas pour le silicium d'allotrope semblable au graphite. Depuis les premières prédictions théoriques d'une forme métastable d'un silicène autosupporté [4], la recherche s'est particulièrement concentrée sur la synthèse du silicène par la voie de l'hétéro-épitaxie [46][93][94]. Les premières nanostructures bidimensionnelles de Si hétéroépitaxié ont été synthétisées sur des substrats d'Ag, allant des dimères de Si sur Ag(100) [95] à la formation d'une couche étendue de silicène sur Ag(111) [15], en passant par des nanorubans sur Ag(110) [96][97], études dans lesquelles des équipes marseillaises du CINaM ont joué un rôle pionnier. Depuis lors, les propriétés d'une monocouche 2D et de rubans de silicène sur Ag(111) et Ag(110) ont été étudiées expérimentalement par différentes techniques d'analyse des surfaces telles que STM [98], LEED [99], ARPES [100], STS et Raman [101], appuyées par des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) à divers niveaux de sophistication [47]. De même, la croissance de multicouches de silicène [102][103] a été récemment réalisée [104] [105] sur Ag(111).

Le silicène hétéroépitaxié sur Ag(111) présente de multiples structures ordonnées, souvent coexistantes, dans des proportions relatives déterminées par les conditions de préparation, notamment la température du substrat pendant l'évaporation de Si [106], ou durant l'analyse

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

[107]. Une « reconstruction » de symétrie $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}R)30^\circ$ a notamment été observée par LEED et STM après croissance d'une monocouche de silicène/Ag(111) [108], ainsi qu'après la croissance d'une multicouche de silicène sur Ag(111) [107]. Ces multiples nanostructures ont été expliquées par un modèle de réseau hexagonal d'atomes de Si ordonnés en nid d'abeille, avec des orientations distinctes et une distorsion verticale (« *buckling* ») largement variable selon l'accord de maille avec le réseau du substrat [109]. Ce réseau en nid d'abeilles est analogue à l'arrangement des atomes de Si dans le silicène autosupporté, où l'ampleur de la distorsion verticale (« *buckling* ») est liée à la proportion relative de l'hybridation mixte sp^2 - sp^3 [110]. Tout comme le graphène, la structure électronique calculée du silicène autosupporté, qu'elle soit plane ou distordue, montre des cônes de Dirac aux points K de la zone de Brillouin, dus à une relation $E(\mathbf{k})$ localement linéaire. Cette propriété remarquable, associée à une vitesse exceptionnelle des porteurs de charge, rend le silicène particulièrement attractif pour de multiples applications en micro/nanoélectronique, avec l'avantage d'être à priori compatible avec les standards de l'industrie de la microélectronique actuelle.

Du point de vue expérimental, les nanostructures de Si bidimensionnelles ont également été synthétisées, outre l'argent et l'iridium, sur divers composés non-métalliques, comme $ZrB_2(0001)$ [37], $MoS_2(0001)$ [111], $ZrC(111)$ [112], ou encore le graphite HOPG [40] (voir tableau 4.1). L'argent reste néanmoins le substrat de choix pour la croissance du silicène, pour des raisons qui vont d'un diagramme de phases Ag-Si favorable (phases solides largement non-miscibles) à une électronégativité similaire (limitation d'éventuels transferts de charges) en passant par des paramètres de maille simplement reliés $\left(\frac{A_{Ag}}{A_{Si}} \simeq \frac{3}{4}\right)$. Cependant, à la fois les études expérimentales et les simulations révèlent une interaction non-négligeable avec l'Ag, qui supprime les propriétés remarquables du silicène autosupporté, en particulier la présence des cônes de Dirac [113][114][115] consécutive à l'ouverture d'une bande interdite. Ainsi, notre travail s'inscrit dans la recherche d'un substrat de croissance semi-conducteur ou isolant qui conserverait les propriétés électroniques essentielles du silicène.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

Substrat	Reconstruction obtenues	Flux et Température de dépôt	Références
Ag(111)	(4×4) (√3×√3) (√13×√13) R13.9° (2√3×2√3) R30° (√3×√3)	T = 250°C ~ 300°C	[116] [117] [118] [15]
ZrB ₂ (001)	(√3×√3)	Provient de la ségrégation de Si	[37]
Ir(111)	(√7×√7)	RT puis recuit à ~ 400C	[38]
MoS ₂		T ~ 200°C	[111]
ZrC(111)	(√3×√3)	T ~ 600°C	[112]
Ag/Si	(√3×√3)	0.05 MC/min T ~ 200°C	[41] [42]
HOPG	(√3×√3)	0.04 MC/ min à RT	[40]
Au(111)	(12×12)	T ~ 260 °C	[54]

Tableau 4.1 : Résumé des différents substrats utilisés pour la synthèse du silicène, les reconstructions obtenues et les flux et durée d'exposition lors de l'évaporation du Si.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la croissance du silicium 2D sur deux surfaces passivées dérivées de Si(111), *i.e.* B:Si(111)-(√3×√3)R30° et Ag/Si(111)-(√3×√3)R30°, dont nous avons décrit la préparation au chapitre précédent. Le substrat Ag/Si(111)-(√3×√3)R30°, apparenté à Ag(111), a récemment été utilisé comme substrat de croissance pour le silicène en monocouche et en multicouches [41][42]. En revanche, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux expérimentaux ni même de simulations du système silicène/B:Si(111)-(√3×√3)R30°, pourtant très utilisé pour la réalisation d'hétérostructures hybrides organiques/inorganiques[119]. La comparaison de ces deux systèmes pourrait aider à apprécier le rôle des atomes d'Ag dans la stabilisation du silicène synthétisé. Le présent chapitre résume nos tentatives de synthèse de nanostructures bidimensionnelles de Si sur ces deux substrats.

4.2 Synthèse du silicène sur B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°

4.2.1 Elaboration et caractérisation de la croissance d'1 MC Si/Si:B

Pour tenter de faire croître le silicène sur un substrat passivé, nous avons utilisé en premier lieu la reconstruction B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° obtenue par recuit d'un échantillon fortement dopé au bore, dont la préparation et la caractérisation sont décrites au chapitre 3. Le dépôt de Si sur ce substrat a été effectué à un très faible flux constant à partir d'une source constituée d'une plaquette rectangulaire (20×5 mm²) de Si chauffée par effet Joule par un courant continu avec une puissance de 21W, pendant une durée d'une heure. Durant l'évaporation, le substrat est placé sous le filament de recuit et en face de la source de Si (à environ ~ 6 cm). La synthèse des films de Si ultra-minces à 2D nécessite d'utiliser de très faibles flux incidents, qui doivent être suffisamment stables dans le temps. Nous avons donc commencé par réaliser l'étalonnage du taux d'évaporation de Si afin d'estimer le flux et de calibrer *in situ* l'évaporateur en vue d'obtenir un recouvrement d'une monocouche (1 MC) de Si. Outre la très faible quantité de Si déposé, la prédominance de Si dans le substrat complique singulièrement l'étalonnage, qui peut difficilement se baser sur les spectres AES. Nous avons donc effectué l'étalonnage en évaporant du silicium sur une couche épaisse de la molécule C₆₀/Si(111), comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 2 à la section 2.4. Le choix du système Si/C₆₀ provient du fait que cette molécule possède des pics caractéristiques d'états π^* inoccupés bien définis en IPES [56].

Les conditions de puissance dans l'évaporateur de Si retenues sont telles qu'après une évaporation d'une heure à un très faible flux, les états inoccupés LUMO (« *Lowest-Unoccupied molecular Orbitals* ») et LUMO+2 de C₆₀ obtenus en IPES ont subi une atténuation d'intensité suffisamment notable (figure 4.1), qui est nettement plus marquée sur l'état LUMO+1. On sait en effet que la disparition du pic du LUMO+1 est obtenue pour une quantité correspondante à ~ 1 MC de Si, qui forment des clusters entre les fullerènes [56]. Nous avons donc trouvé les paramètres de l'évaporateur de Si pour assurer un taux d'évaporation de l'ordre de ~ 0.017±0.02 MC/minute, dont nous avons testé la stabilité et la reproductibilité. Nous avons aussi complété l'étalonnage avec la spectroscopie Auger, qui montre effectivement (voir figure 4.1) l'apparition d'un pic Si_{LVV} (vers E_K ~ 95 eV) en plus du pic du carbone C_{KLL} (vers E_K ~ 285 eV), confirmant ainsi que nous avons bien déposé du Si entre les fullerènes. En plus, cette technique nous permet de calculer le rapport entre le pic du Si et le pic du C, soit $\frac{I_{Si}}{I_C} = 0.025$, qui permet d'estimer la quantité de Si déposée.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

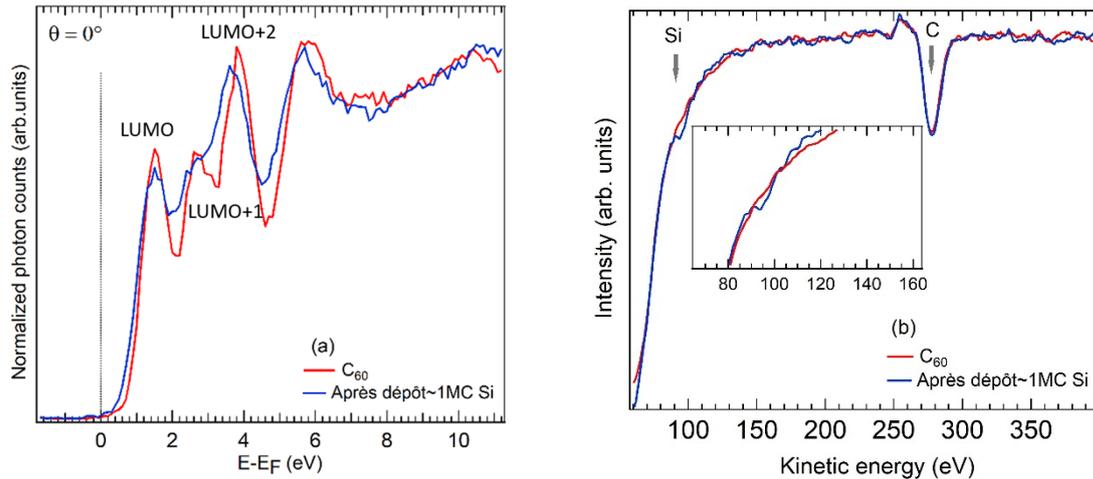


Figure 4.1 : Spectres IPES (à $\theta = 0^\circ$) et Auger avant et après dépôt d' ~ 1 MC de Si/
C₆₀/Si(111).

Comme nous l'avons mentionné, la température du substrat et le flux de Si jouent un rôle prépondérant lors de l'épitaxie du Si et de la synthèse du silicène. De ce fait, nous avons effectué plusieurs essais de dépôt d'1 MC de Si en maintenant le substrat à différentes températures allant de $T = 200^\circ\text{C}$ jusqu'à $T = 400^\circ\text{C}$. Nous avons évaporé le Si sur la reconstruction B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, maintenue à une température bien déterminée pour chaque essai de croissance du silicène. Après chaque dépôt de Si en quantité proche d'1 MC, nous avons analysé la surface obtenue en utilisant les techniques disponibles dans la chambre d'analyse (LEED, AES, IPES et ARIPES). Les essais de dépôt de Si/B :Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° à $T \sim 200^\circ\text{C}$ jusqu'à $T \sim 400^\circ\text{C}$ ont produit des résultats relativement semblables. Nous allons de ce fait présenter les résultats obtenus pour un dépôt de Si à une température de substrat $T \sim 300^\circ\text{C}$.

D'après la littérature et nos essais de croissance, nous avons déposé le Si en maintenant le substrat Si:B sous le filament de recuit à une température fixe de $\sim 300^\circ\text{C}$ pour une durée d'une heure de dépôt et à des pressions inférieures à 2.10^{-10} mbar. La figure 4.2 présente une image LEED avant et après dépôt de Si sur Si:B enregistrés à une énergie $E=200$ eV. Les deux diagrammes, qui mettent en évidence la présence des taches de diffraction d'ordre entier formant la maille hexagonale (1×1) du volume et des taches d'ordre fractionnaire $1/\sqrt{3}$ liées à la reconstruction de surface, révèlent la présence d'une même reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° avant et après dépôt d' ~ 1 MC de Si. Nous remarquons la disparition de quelques spots de la (1×1) ou de la ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). A ce stade, sans indications supplémentaires sur la quantité de Si déposée, il est difficile de dire si les spots d'ordre fractionnaire observés après dépôt sont caractéristiques du substrat recouvert mais toujours visible ou s'ils sont intrinsèques au Si

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

déposé, même si l'intensité préservée et la netteté des spots sont en faveur de cette seconde hypothèse.

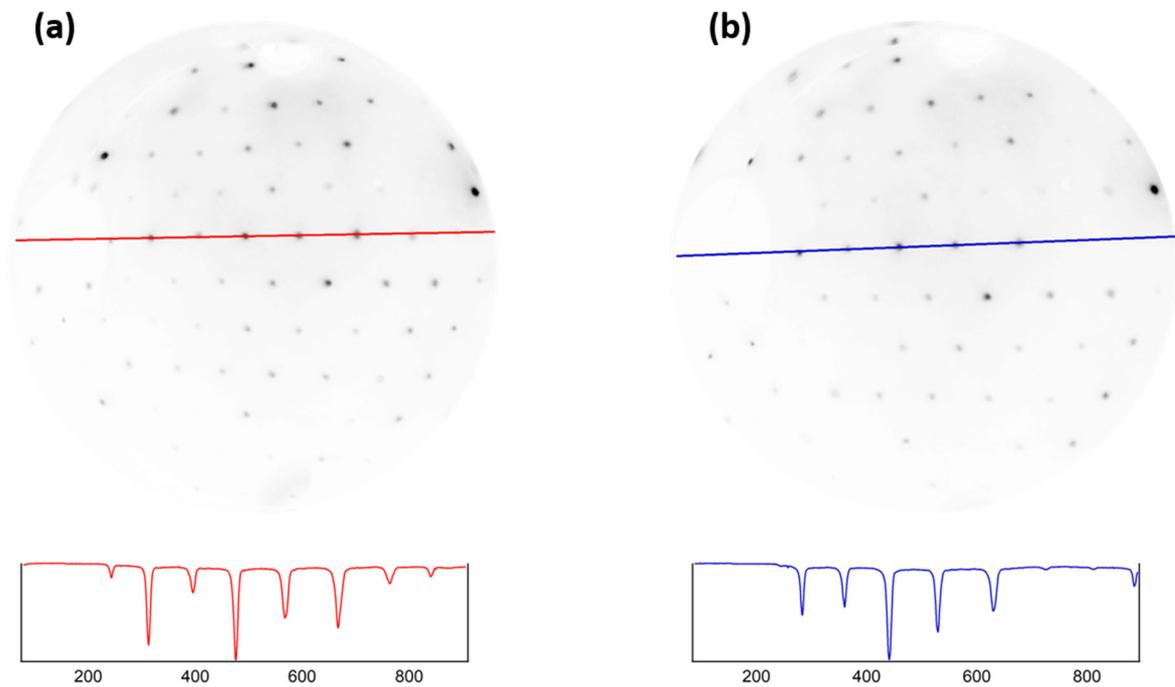


Figure 4.2 : Images LEED ($E_P = 150$ eV) et profils d'intensités le long des lignes bleues, **(a)** de la reconstruction B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (avant dépôt Si), **(b)** après dépôt de $\sim 1M$ de Si sur B :Si(111).

La reconstruction de surface $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ est représentée schématiquement dans la figure 4.3. Celle-ci présente la maille élémentaire (1×1) , un hexagone tourné de 30° par rapport à la maille $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$.

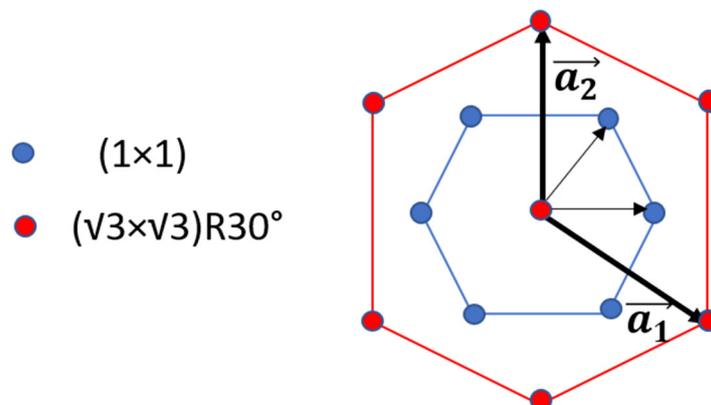


Figure 4.3 : Représentation schématique, dans l'espace direct, de la maille hexagonale du plan Si(111)- (1×1) (en bleu) et de sa reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (en rouge).

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

La figure 4.4 montre quelques nœuds des réseaux réciproques des reconstructions (1×1) et $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ de Si(111), ainsi que leur maille de Wigner-Seitz (première zone de Brillouin 2D) avec leurs points remarquables : $\bar{\Gamma}$, le centre des zones, les points \bar{K} et $\bar{K}' = \bar{K}_{\sqrt{3}}$ aux sommets des hexagones, les points \bar{M} et $\bar{M}' = \bar{M}_{\sqrt{3}}$ au milieu des arêtes de chaque hexagone. Dans ce travail, nous suivons en ARPES la dispersion du vecteur d'onde k_{\parallel} des électrons selon les directions $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$, $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$, $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{(1 \times 1)}$ ou $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{(1 \times 1)}$.

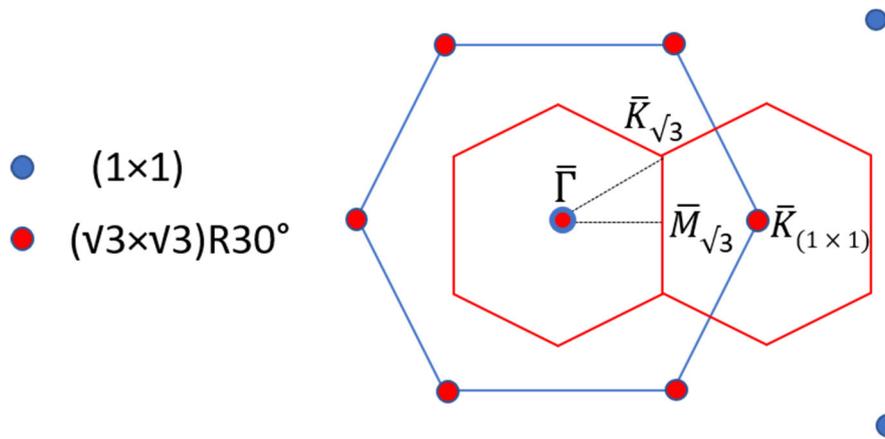


Figure 4.4 : Première zone du Brillouin et nœuds du réseau réciproque des reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ (en rouge) et (1×1) de Si(111) non-reconstruit (en bleu).

4.2.2 Etats électroniques inoccupés d'1 MC de Si sur B:Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

Afin de déterminer l'originalité de la reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ obtenue après dépôt, nous avons analysé l'échantillon en utilisant la spectroscopie de photoémission inverse. La figure 4.5 montre le spectre IPES après dépôt d' ~ 1 MC de Si sur le substrat de B:Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ à $\theta = 0^\circ$ ($T = 200^\circ\text{C}$, $T = 300^\circ\text{C}$ et $T = 400^\circ\text{C}$) (en bleu) ainsi que celui avant dépôt (rouge). Sur le spectre après dépôt d' ~ 1 MC de Si, nous observons la persistance des quatre pics A-B-C-D présents avant dépôt, attribués respectivement (voir 3.3.2) à des défauts de surface (pic A, situé à $\sim 1\text{eV}$), à un état de surface (pic B, situé à $\sim 1.8\text{eV}$), et à deux états attribués à des transitions de volume, situés respectivement à $\sim 3.5\text{eV}$ et $\sim 5.7\text{eV}$. Nous remarquons que tous ces états ont subi une atténuation globale de leurs intensités et une légère augmentation de leur largeur, deux effets attribués à l'influence de la monocouche de Si

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

déposée sur le substrat. La persistance des pics relatifs aux états de volume confirme également que la quantité de Si déposée est bien de l'ordre de la monocouche.

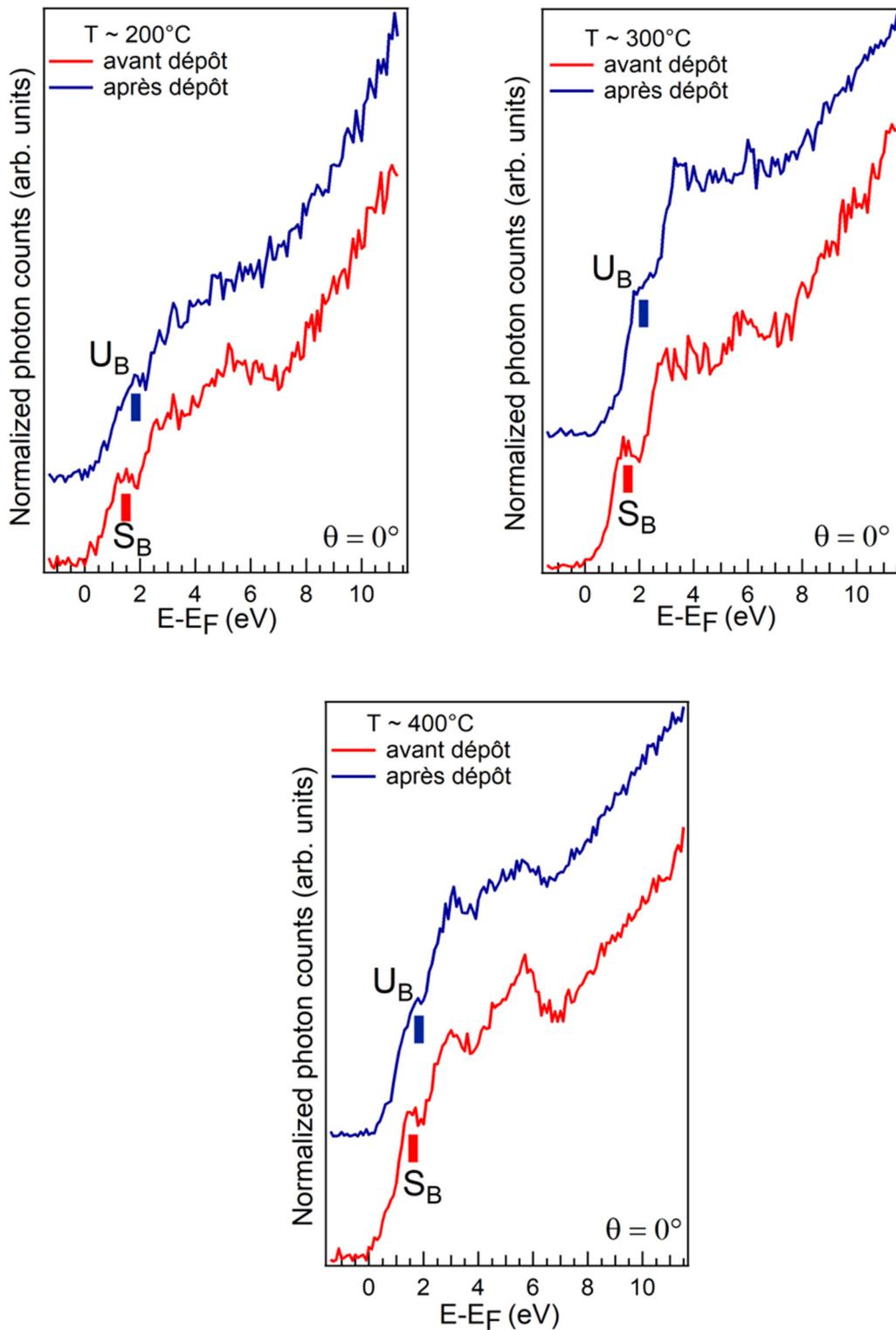


Figure 4.5 : Spectre IPES avant (rouge) et après (bleu) le dépôt d' ~ 1 MC de Si/B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° pour T allant de ~ 200 à $\sim 400^\circ\text{C}$.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

Bien que l'élargissement global provoque l'érosion du pic attribué à l'état de surface, l'ajustement en termes de composantes gaussiennes réalisé à la figure 4.7 montre que l'intensité relative de ce pic par rapport à celles de l'état de volume C a nettement augmenté. Sur la figure 4.5, nous remarquons aussi un déplacement relativement uniforme de l'ensemble des pics des états inoccupés vers les grandes énergies, de l'ordre de ~ 0.3 eV, que nous attribuons à une réduction de la courbure des bandes dans la zone de charge d'espace. Cette réduction de la courbure des bandes est associée à une diminution de la charge d'espace Q_{sc} , concomitante à une réduction de la charge en surface Q_{ss} [120].

En effet, si l'on suppose qu'on part d'une couche d'appauvrissement due à $Q_{ss} > 0$ (bandes courbées vers le bas pour un semiconducteur de type-P), on assisterait à une réduction de la courbure des bandes associée à une diminution d'une charge positive Q_{ss} en surface, ce qui entraîne une diminution de la charge d'espace Q_{sc} . On devrait donc aussi augmenter le travail d'extraction, via la réduction de la courbure des bandes, à moins qu'une diminution de l'affinité électronique de la surface vienne contrecarrer cette augmentation. A contrario, si on part d'une couche d'appauvrissement due à $Q_{ss} < 0$, le dépôt de Si augmenterait alors en valeur absolue $|Q_{ss}|$ la charge négative en surface, ce qui entraînerait une augmentation de la courbure des bandes, qui devrait également mener à une augmentation correspondante du travail d'extraction, à moins d'une diminution de l'affinité électronique de la surface. Grâce à la théorie de la charge d'espace, on sait en effet que le travail d'extraction W_f d'une surface isolante est donné par $W_f = W_b + eV_s + \kappa$ [120], où V_s est le potentiel de surface ($V_s > 0$ pour des bandes courbées vers le haut, $V_s < 0$ pour des bandes courbées vers le bas), eV_s la courbure des bandes, κ l'affinité électronique de la surface, et $W_b = E_{CBM} - E_F$ le potentiel de volume.

Nous avons également mesuré l'évolution du travail de sortie de l'échantillon soumis au dépôt de Si. La figure 4.6.a présente les spectres TCS, les courants absorbés par l'échantillon en fonction de l'énergie électronique incidente (en pointillé) et leur dérivée (en ligne pleine), avant et après dépôt de Si. Nous remarquons que le maximum de la dérivée première se décale après dépôt vers les faibles énergies, les fonctions de travail de sortie du Si:B et Si/Si:B déterminés par TCS via l'équation décrite dans le chapitre 2 étant respectivement égales à **5.37 eV** et **5.23 eV**. **Le travail de sortie après dépôt a donc diminué de 0.14 eV**. Rapportée à l'augmentation de la courbure des bandes eV_s mesurée en IPES, estimée à ~ 0.25 eV, une forte diminution de l'affinité électronique κ de la surface, de l'ordre de -0.4 eV, est la seule façon d'expliquer la diminution du travail de sortie. Une telle diminution de l'affinité électronique manifeste une redistribution microscopique notable de la répartition de la charge dans les dernières couches

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

péri-superficielles, avec un fort moment dipolaire (dipôle de surface $\Delta = -0.4$ eV) dirigé vers l'extérieur (+ - avec le + vers l'extérieur). Ce moment dipolaire est probablement localisé sur la couche de silicène, dont les atomes les plus proches du substrat apparaissent chargés négativement.

L'évolution du travail de sortie prouve donc que des perturbations structurales importantes ont affecté l'extrême surface après le dépôt de Si. En effet, on constate non seulement une évolution importante de la charge de surface Q_{ss} , à l'origine d'une variation notable de la courbure des bandes (~ 0.25 eV), mais également une variation plus importante encore (de l'ordre de ~ 0.4 eV) de l'affinité électronique κ de la surface ! La figure 4.6 (b et c) résume l'évolution des caractéristiques de la couche de charge d'espace lors du dépôt de la monocouche de Si. La seule hypothèse adoptée concerne la valeur de la courbure des bandes sur le substrat B:Si, arbitrairement fixée à -0.25 eV pour aboutir à des bandes plates après dépôt de Si. Cette hypothèse est consistante avec la disparition de l'état de surface S_B , donc de la charge de surface Q_{ss} du substrat.

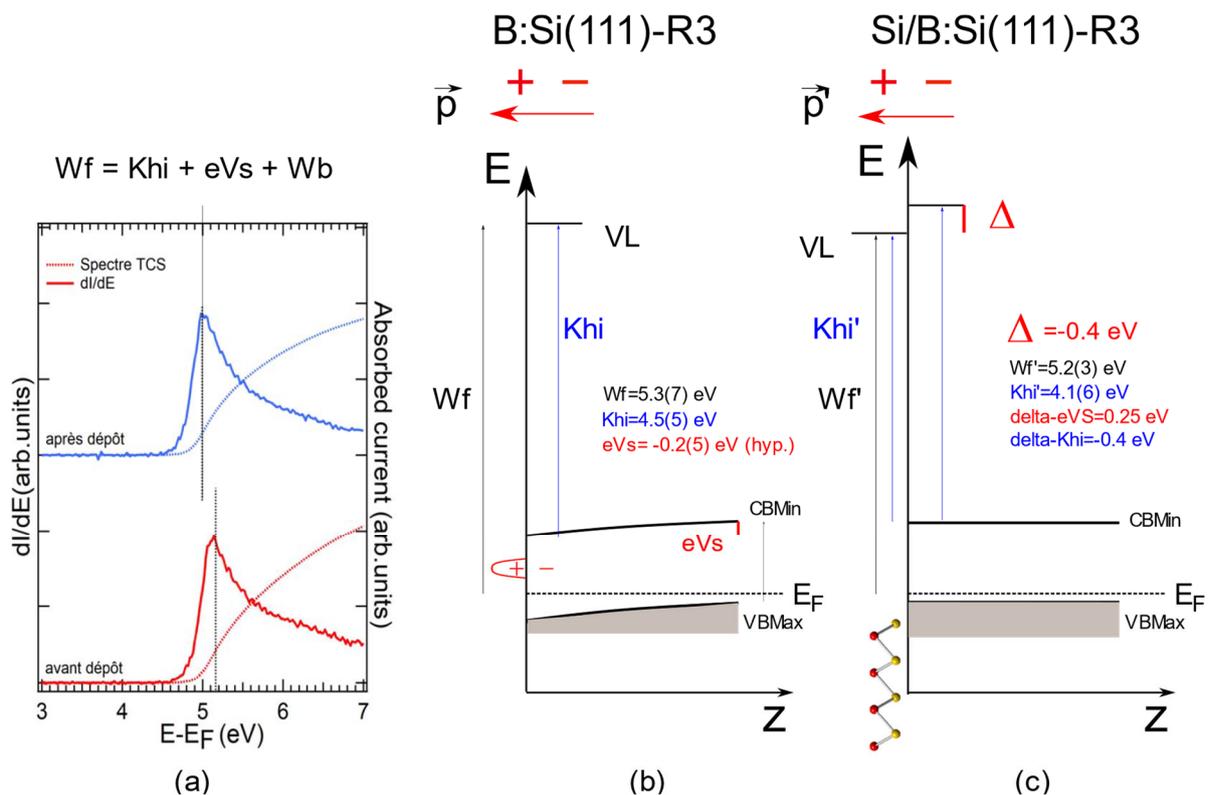


Figure 4.6 : (a) Spectres TCS avant et après dépôt d'1 MC de Si/B:Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ à $T = 300^\circ\text{C}$. Evolution schématique des principaux paramètres de la couche de charge d'espace (b) avant et (c) après dépôt d'1 MC de Si sur B:Si(111).

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

Comme le suggère la figure 4.5, ces changements importants manifestés par l'évolution des propriétés électriques de la surface et de la zone de charge d'espace ont **apparemment** des effets moins spectaculaires sur la structure électronique et les spectres IPES. Néanmoins, nous avons effectué l'ajustement en termes de composantes gaussiennes des spectres IPES acquis en incidence normale ($\theta = 0^\circ$) sur un échantillon Si:B avant et après dépôt d'1MC de Si à $T=300^\circ\text{C}$ (figure 4.7). Nous retrouvons bien le décalage énergétique global de plusieurs pics ainsi qu'un léger élargissement des composantes du spectre, déjà discutés plus haut.

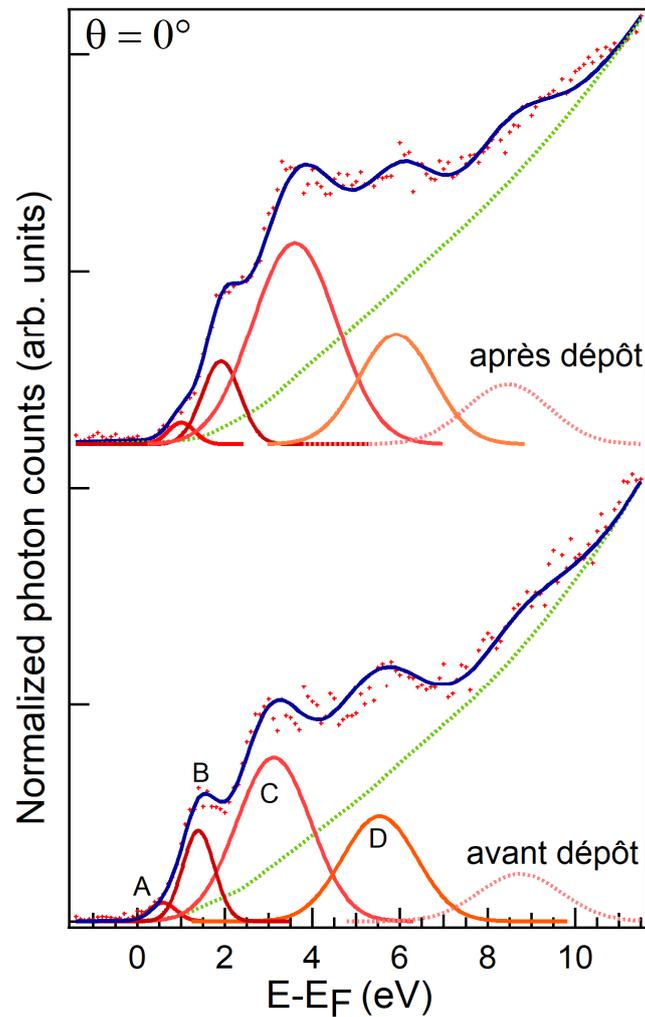


Figure 4.7 : Spectre IPES avant et après dépôt d'1 MC de Si/B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° à $\theta = 0^\circ$.

4.2.3 Etude de la structure de bandes $E_n(\mathbf{k})$ d'1 MC de Si sur B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

En variant l'angle d'incidence de $\theta = 0^\circ$ jusqu'à $\theta = 60^\circ$ par pas de 5° , nous avons suivi la dispersion de l'état inoccupé de surface B situé à ~ 1.8 eV suivant la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (Fig.4.8). Nous remarquons une légère dispersion de l'état de surface, qui s'écarte du niveau de Fermi en s'éloignant du centre de zone $\bar{\Gamma}$.

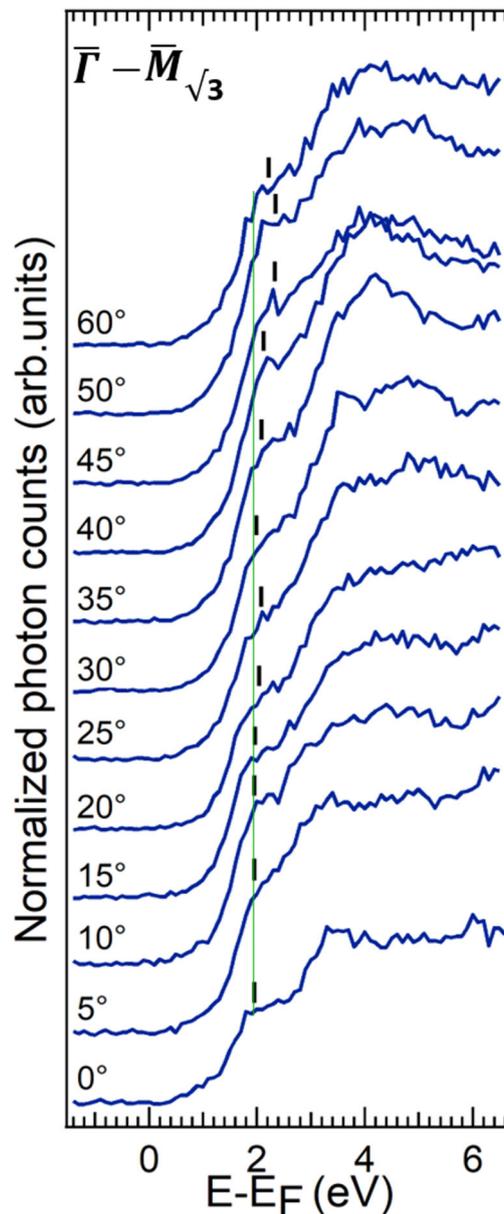


Figure 4.8 : Spectres ARIPES après dépôt d' ~ 1 MC de Si sur B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ à $T = 300^\circ\text{C}$.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

La figure 4.9 présente la dispersion de l'état de surface avant (en clair) et après le dépôt (en foncé) d' ~ 1 MC de Si sur Si:B selon la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone du Brillouin de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Un nouvel état inoccupé que nous nommerons U_B , caractéristique de Si/B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ exhibe une dispersion mesurable qui n'a plus grand-chose à voir avec celle de l'état de surface de B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, très caractéristique d'une origine liée aux orbitales p_z des adatoms de Si en sites T4. Au lieu d'un maximum en $\bar{\Gamma}$, le nouvel état disperse vers les hautes énergies en s'éloignant du centre de zone, et semble atteindre un maximum pour $k_{\parallel} \geq 0.85 \text{ eV}$, déterminant ainsi une largeur totale W_{U_B} de l'ordre de $\sim 0.3 \text{ eV}$. Cette dispersion significative indique que l'état U_B dérive d'un arrangement ordonné des atomes de Si, qui permet d'éliminer l'éventualité d'une croissance en îlots. Malgré qu'une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ soit toujours observée en LEED après le dépôt de Si, l'état U_B n'a manifestement plus grand-chose à voir avec la reconstruction initiale. En effet, U_B ne présente plus de minimum autour du point $\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone du Brillouin de la reconstruction B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, ce qui montre que cet état de surface n'a pas du tout la même origine structurale.

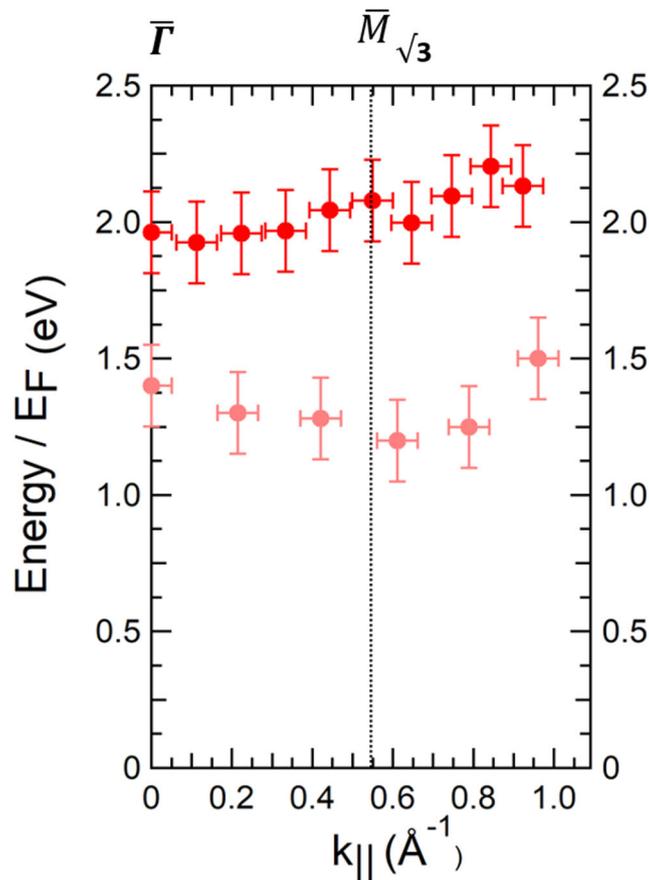


Figure 4.9 : Structure électronique de l'état de surface avant (points roses) et après dépôt (points rouges) d'1 MC Si/B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$.

2.2.4 Croissance d'1 MC Si/ B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$: Conclusions

L'atténuation limitée des pics constatée en IPES ainsi que les spectres Auger permettent de valider la calibration de l'évaporateur à très faible flux et le dépôt d'une quantité de Si de l'ordre de la monocouche. L'évolution du travail d'extraction en TCS ainsi que les variations de la courbure des bandes en IPES indiquent des modifications importantes des propriétés électroniques de la surface, avec une diminution de la densité de charge en surface Q_{SS} (associée à la disparition de l'état de surface S_B) et de l'affinité électronique κ de la surface, manifestes d'une redistribution microscopique notable de la répartition de la charge dans les couches péri-superficielles.

En IPES, un état inoccupé U_B caractérisé par une largeur totale W_{U_B} de l'ordre de ~ 0.3 eV est caractéristique d'une couche de Si bien ordonnée. Malgré la persistance d'une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ en LEED, la dispersion de l'état U_B montre une symétrie non-compatible avec une symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, très différente de la dispersion caractéristique de la reconstruction initiale. Pour comprendre ces résultats, nous proposons d'envisager la croissance d'un film ordonné de Si, peut-être du silicène, sur la reconstruction B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, décrite schématiquement dans la figure 4.10.b.

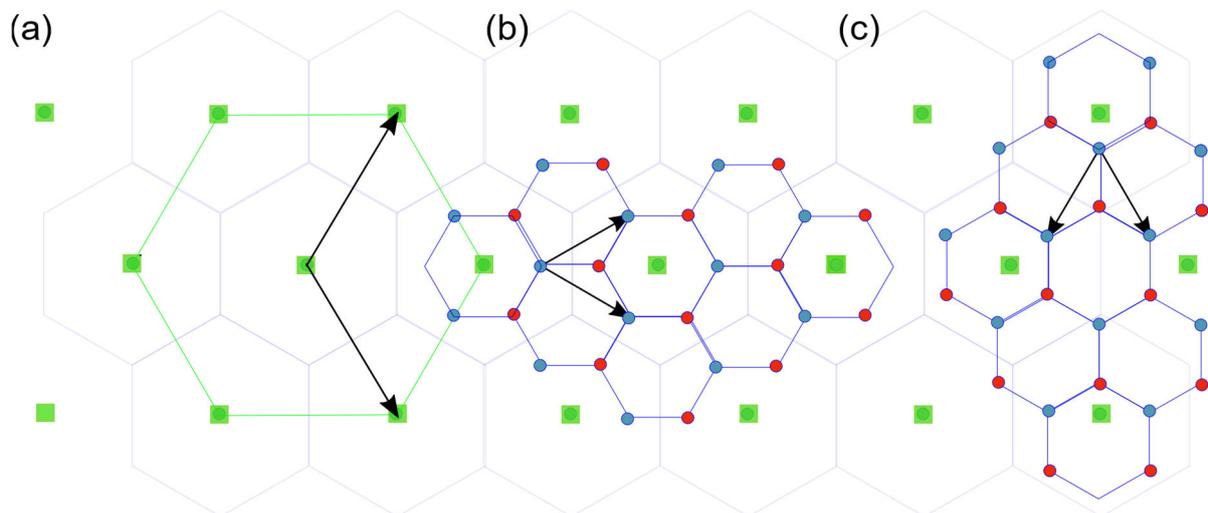


Figure 4.10 : (a) Maille conventionnelle (hexagone vert) et vecteurs de base de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de B:Si(111), superposés au réseau hexagonal de Si(111) non-reconstruite (hexagones gris clair).

(b) Superposition de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de B:Si(111) et d'une bicouche de silicium avec des vecteurs de base identiques à ceux du réseau non-reconstruit Si(111) (1×1) , l'ensemble conservant la symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ initiale.

(c) Superposition de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de B:Si(111) et d'une bicouche de silicium avec des vecteurs de base tournés de 30° par rapport à ceux du réseau du réseau non-reconstruit Si(111) (1×1) .

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

La configuration de la figure 4.10.b schématise la superposition d'une bicouche de silicium, avec des vecteurs de base identiques à ceux du réseau du réseau non-reconstruit Si(111)-(1×1), « posée » sur la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de B:Si(111). Comme on le voit sur la figure 4.10.b, l'assemblage conserve la symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, et devrait donc apparaître comme tel sur les diagrammes LEED. En revanche, les états électroniques qui caractérisent la bicouche sont essentiellement déterminés par les propriétés structurales intrinsèques de la bicouche, et non plus par celles du substrat. Dans l'orientation proposée sur la Fig.4.10.b, la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$, sondée dans les spectres ARIPES de la figure 4.9, correspond à l'orientation $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\text{Silicene}}$ de la bicouche ordonnée de Si (figure 4.11).

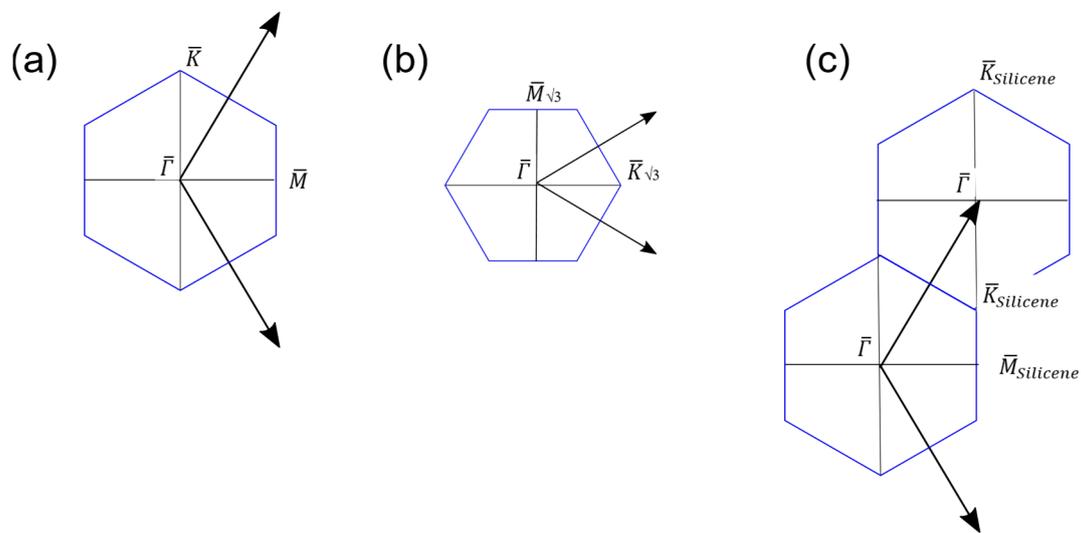


Figure 4.11 : Vecteurs de base du réseau réciproque, zones de Brillouin (maille de Wigner-Seitz) et points remarquables de : **(a)** Si(111)-(1×1), **(b)** B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, et **(c)** une double-couche de silicium (ou une couche de silicène) orientée selon le modèle de la figure 4.10.b.

Selon ce modèle, les spectres ARIPES de la figure 4.8, qui sondent la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, correspondraient à la direction $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\text{Silicene}}$ de la bicouche orientée selon le modèle de la figure 4.10.b. Le maximum apparent de la dispersion de l'état U_B , estimé sur la figure 4.9 à une position $k_{\parallel} \geq 0.85\text{eV}$, pourrait donc correspondre au point $\bar{K}_{\text{Silicene}}$, situé à 1.09 \AA^{-1} du centre de zone $\bar{\Gamma}$, justifiant ainsi la symétrie que manifeste l'état U_B attribué à la bicouche de Si (*i.e.* la monocouche de silicène).

Une interprétation plus fouillée des résultats ARIPES nécessite en tout premier lieu leur confrontation avec une structure électronique calculée, qui devrait nécessairement prendre en

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

compte les interactions avec le substrat. Si on admet, à titre d'hypothèse de travail, que la structure de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ du substrat passivé, qui expose des adatoms de Si dans les sites T_4 , n'est pas fondamentalement perturbée par la croissance de la bicouche à $T \sim 300^\circ\text{C}$, on peut envisager une interaction relativement faible (non-covalente) s'accompagnant d'un transfert de charges, éventuellement non-isotrope, autour des sites des adatoms. La reconstruction du substrat, matérialisée par une modulation de la densité électronique de la bicouche, se répercuterait ainsi sur le silicène. Cette hypothèse d'une densité électronique modulée selon une maille $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ est effectivement observée sur le diagramme LEED de l'hétérostructure. Elle expliquerait aussi très naturellement l'existence du moment dipolaire ($\Delta = -0.4\text{eV}$) localisé sur le silicène, avec une charge δQ^- proche du substrat, donc sur un des deux sous-réseau du silicène.

La configuration schématisée à la figure 4.10.b, qui assure la coïncidence des mailles du substrat et de la bicouche, est associée à un minimum d'énergie si cette configuration est stable. Dans ce modèle, si l'on suppose que les carrés verts représentent les adatoms des sites T_4 de B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, on voit que tous ceux-ci sont centrés au milieu des alvéoles du réseau en nid d'abeilles du silicène, ce qui doit permettre au silicène de maximiser l'interaction avec le substrat. Toute autre configuration, comme par exemple celle de la figure 4.10.c, tournée de 30° par rapport à la première, ne peut assurer cette condition pour l'ensemble des adatoms.

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, de calculs *ab initio* relatifs au système Silicène/B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Nous nous contenterons donc, faute de mieux, de comparer nos résultats ARIPES avec deux calculs de structure de bandes du silicène, montrés dans la figure 4.12. La structure de bandes montrée à la figure 4.12.a, celle du silicène autosupporté dans la configuration la plus stable (« *low-buckled* ») de la bicouche de Si, montre effectivement des états (dégénérés) vers 2 eV au centre de zone [43]. En s'éloignant de $\bar{\Gamma}$ dans la direction $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\text{Silicene}}$, ces états bifurquent, l'un vers le niveau de Fermi avec la fameuse dispersion linéaire au voisinage du point $\bar{K}_{\text{Silicene}}$, d'autres dispersent effectivement vers le haut comme l'état U_B . L'ampleur de la dispersion est cependant sans commune mesure avec la largeur expérimentale limitée W_{U_B} (de l'ordre de ~ 0.3 eV). Il est également manifeste que même si nous n'atteignons pas le point $\bar{K}_{\text{Silicene}}$ au niveau de Fermi sans utiliser de très grands angles θ , nous ne voyons se dégager aux grands angles dans nos spectres ARIPES aucun pic susceptible d'être attribué à un cône de Dirac.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

L'influence d'une interaction silicène/substrat modulée spatialement, discutée plus haut dans le cadre d'une modulation en $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de la densité de charge de la bicouche, pourrait peut-être expliquer la teneur de nos résultats. A titre d'exemple, la figure 4.12.b montre la structure électronique calculée d'un silicène autosupporté, forcé d'adopter une reconstruction particulière (une (3×3) en l'occurrence) pour simuler un système étudié en STM et en ARPES [53]. Notons que dans ce cas, l'effet du substrat sur la structure de bandes calculée n'est pas explicitement inclus, car cela compliquerait inutilement la structure de bandes. On remarque sur la figure 4.12.b que la simple existence d'une superstructure redistribue les états électroniques et ouvre une bande interdite au centre de la zone de Brillouin reconstruite, qui coïncide avec le point K du silicène non-reconstruit. Sur cette même figure (voir le rectangle rouge), on constate en particulier que si l'état inoccupé le plus proche du niveau de Fermi disperse effectivement vers les hautes énergies dans la direction $\bar{\Gamma}-\bar{K}$, sa largeur totale W est tout-à-fait comparable avec nos observations.

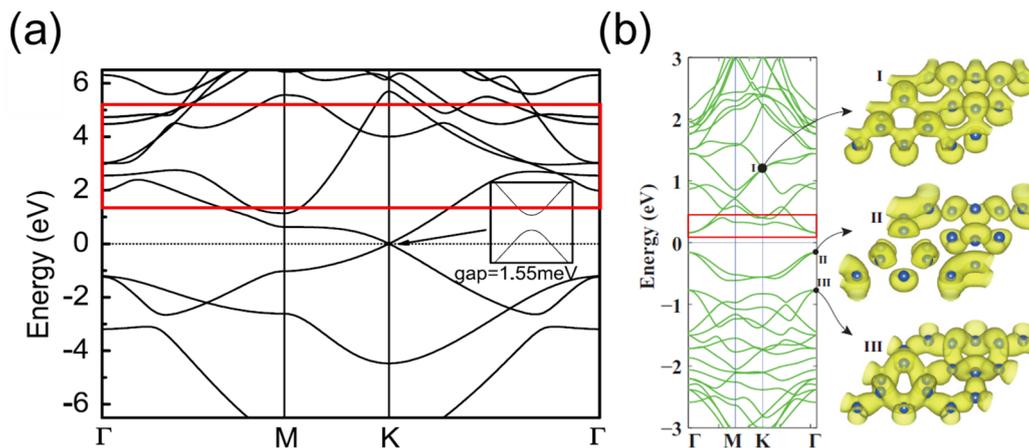


Figure 4.12 : Structure de bandes $E(n,\mathbf{k})$ calculées (a) du silicène autosupporté dans sa configuration énergétiquement la plus stable (« *low-buckled* »), d'après [43] (b) d'un silicène reconstruit bien qu'autosupporté (voir texte), d'après[53].

Néanmoins, si l'état U_B que nous observons devait correspondre à l'état inoccupé le plus proche du niveau de Fermi, sa position paraît anormalement haute en comparaison des valeurs des bandes interdites calculées par les simulations DFT.

4.3 Synthèse du silicène sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°

4.3.1 Résultats antérieurs :

Dans les travaux de l'équipe de P. De Padova [41], les substrats Si(111) ont été préparés par une série de flashes à $\sim 1000^\circ\text{C}$ sous UHV à des pressions de l'ordre de 9.10^{-10} mbar. Une reconstruction Si(111)-(7×7) est obtenue et analysée par LEED et AES. La reconstruction Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) (en abrégé Ag/Si- $\sqrt{3}$) a été obtenue par deux méthodes ; soit en évaporant une monocouche d'argent (avec un taux d'évaporation de ~ 0.05 MC/min) sur une surface Si(111)-(7×7) maintenue à une température de $\sim 500^\circ\text{C}$, soit par évaporation de plus qu'1 MC d'Ag à une température ambiante suivi d'un recuit de l'échantillon à 500°C pendant 5 min. Le dépôt du silicium a été effectué avec un flux de ~ 0.017 MC/min en maintenant le substrat à $\sim 200^\circ\text{C}$. la figure 4.13 présente les clichés LEED et les spectres Auger du substrat avant et après dépôt d'1 MC et de 10 MC de Si à $T \sim 200^\circ\text{C}$ (tirés de [41]). Une reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° est observée aussi bien pour le substrat Ag/Si(111) propre que couvert d' ~ 1 MC à 10 MC de Si.

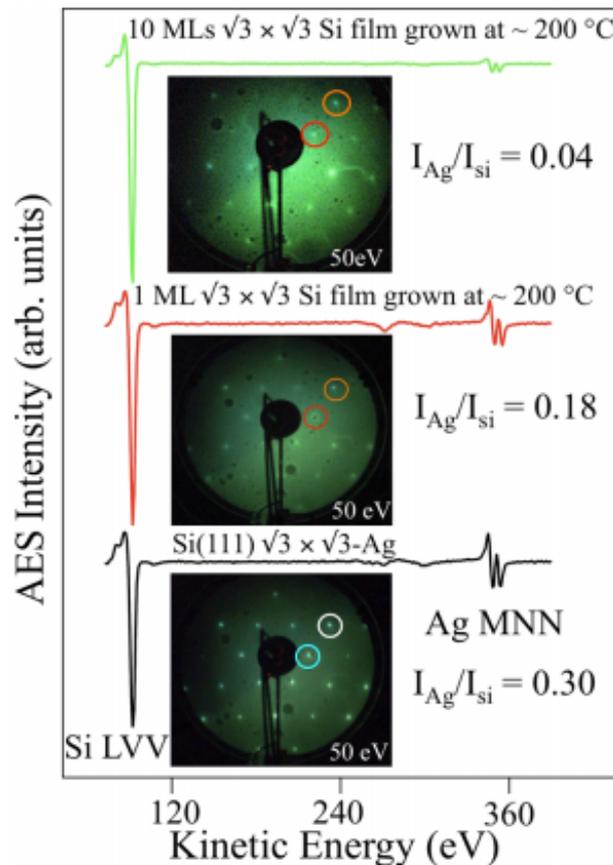


Figure 4.13 : Clichés LEED et spectres Auger avant et après dépôt de ~ 1 MC et ~ 10 MC de Si déposé sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° à $T \sim 200^\circ\text{C}$ (d'après [41]).

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

Le rapport des intensités des pic Auger I_{Ag}/I_{Si} après dépôt d'1 MC de Si et de 10 MC de Si sont égaux respectivement à 0.18 et 0.04 par rapport à celui du substrat, égal à 0.30. Cela prouve que le silicium déposé se trouve bien au-dessus de l'interface $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$. En effet, d'autres études ont mis en évidence le rôle de l'Ag, qui selon la température peut diffuser en surface après dépôt d'une multicouche du silicène sur $Ag(111)$ [121], ainsi que sur $Ag/Si(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ [122], en jouant le rôle d'un surfactant. Les spectres AES montrent bien l'absence de toute ségrégation d'Ag à la température de croissance inférieure ou égale à $\sim 200^\circ C$.

La figure 4.14 montre des images STM du substrat $Ag/Si(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (colonne gauche) ainsi qu'après dépôt de 5 MC de Si (colonne droite). L'image STM à petite échelle (fig.4.14.b) du substrat montre deux types de « protrusions » compatibles avec le modèle IET (*inequivalent triangle model*) [123] de la $Ag/Si(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, avec un paramètre de maille, fixé par $Si(111)$, égal à $6.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$. L'image STM après dépôt de ~ 5 MC de Si à $T \sim 200^\circ C$ révèle quant à elle une structure en nid d'abeille de paramètre de maille égal à $6.40 \pm 0.05 \text{ \AA}$, donc légèrement plus petit (!) que celui du substrat $Ag/Si(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$.

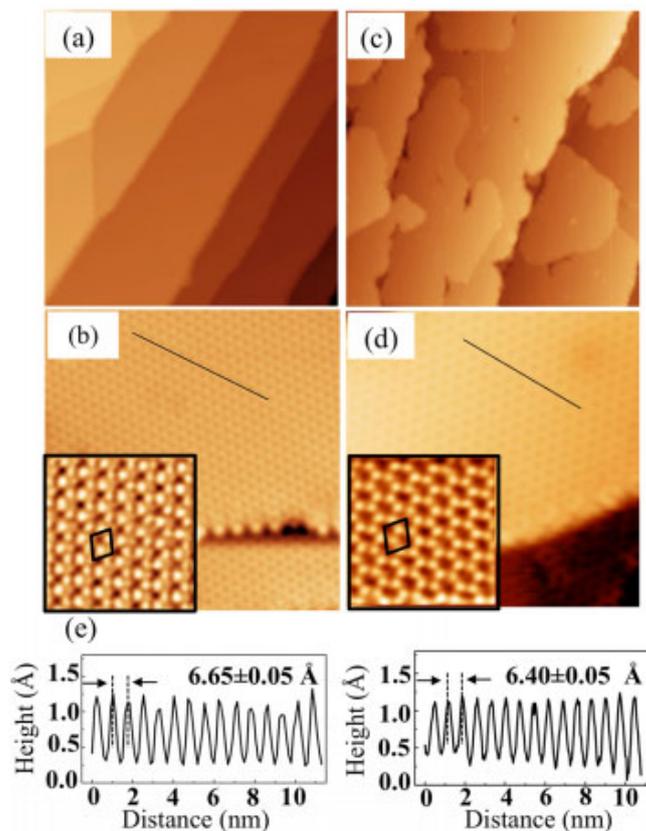


Figure 4.14 : (a) et (b) : Images STM de la surface $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$
(c) et (d) : Images STM après dépôt de ~ 5 MC de Si à $\sim 200^\circ C$. Les tailles des zones analysées sont respectivement (a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (b) $(20 \times 20 \text{ nm}^2)$ et $(5 \times 5 \text{ nm}^2)$, (c) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, et (d) $(15 \times 15 \text{ nm}^2)$ $(5 \times 5 \text{ nm}^2)$.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

D'après De Padova *et al.*, la présence d'une couche bidimensionnelle ordonnée, attribuée au silicène, est confirmée par la diffraction d'électrons rapides (RHEED). C'est ce qu'indique la figure 4.15, qui présente les intensités RHEED ($E_p = 18.6$ keV) mesurées le long de l'azimut $[11\bar{2}]$ de la surface Si(111)-(7×7), Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag et après dépôt de ~ 4 MC de Si sur Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag (à $T = 200^\circ\text{C}$). Les clichés après dépôt de Si RHEED montrent le renforcement des tiges caractéristiques de la reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, avec l'apparition de nouvelles tiges d'ordre (0 4) et (0 -4) intenses qui confirment que la reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° est effectivement conservée et intrinsèque au silicène, au moins jusqu'à ~ 4 MC.

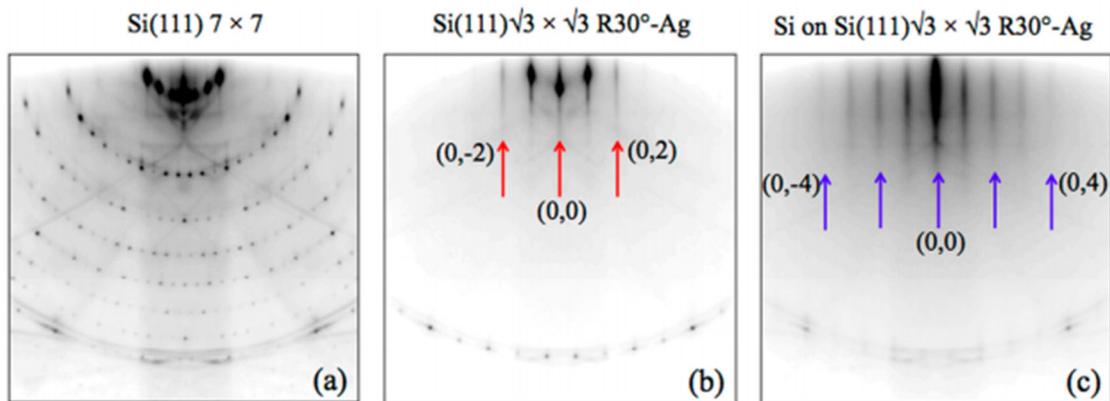


Figure 4.15 : Clichés RHEED de : (a) Si(111)-(7×7), (b) Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) et (c) après le dépôt de ~ 4 MC de Si sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$).

L'équipe de P. De Padova a récemment étudié [42] l'évolution de la structure électronique par ARPES lors de la formation d'une multicouche de silicène sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$), en fonction de la température du substrat lors de l'évaporation. L'étude confirme le rôle critique de la température du substrat lors de l'évaporation du Si. Trop faible ($< 200^\circ\text{C}$), on forme du Si amorphe, les taches de diffraction du diagramme LEED disparaissent. Trop haute, les atomes d'argent ségrégent vers la surface et y reforment une terminaison Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. En ARPES, les états proches du niveau de Fermi pour ces deux températures sont pratiquement identiques (figure 4.16) ; on y voit notamment le minimum du célèbre état de surface S_1 à dispersion parabolique décrit au chapitre 3 (section 3.4.3), plus ou moins éloigné du niveau de Fermi selon la concentration d'adatoms excédentaires à 1 MC (probablement Ag). Selon ces auteurs, le spectre ARPES obtenu après dépôt à 200°C présente d'autres états de surface avec des dispersions nettement différentes (fig. 4.16.c), bien que tout de même assez proches (selon nous). Quoi qu'il en soit, ces études montrent que si silicène il y a, la croissance de cet allotrope

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

métastable du Si sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) s'effectue dans une gamme très restreinte de température du substrat durant le dépôt de Si, autour de $\sim 200^\circ\text{C}$.

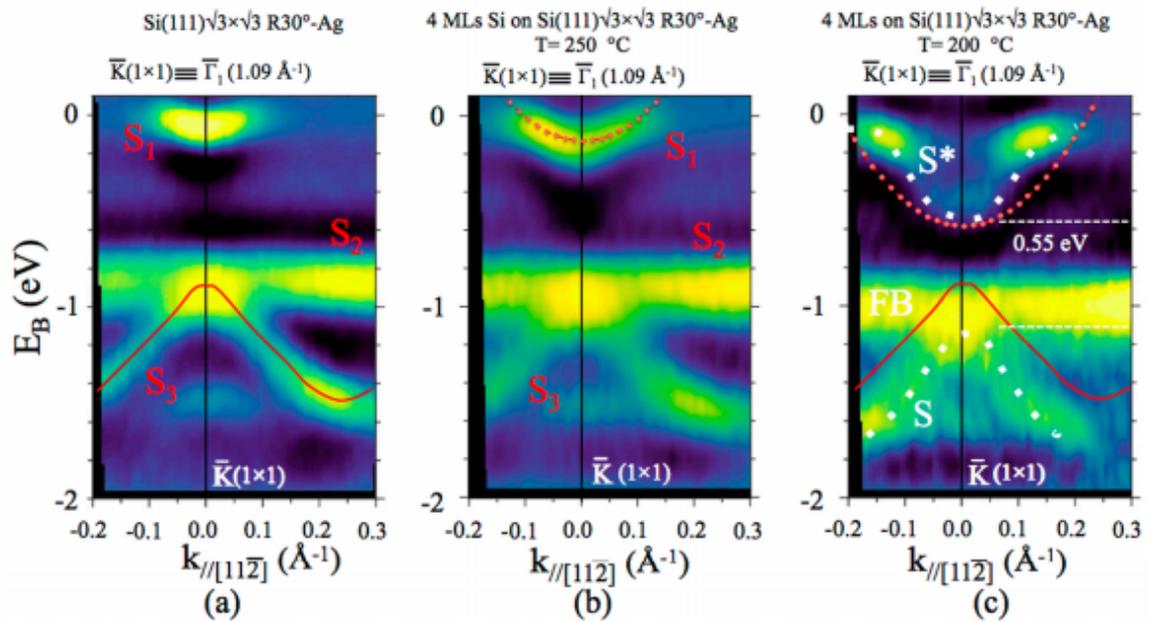


Figure 4.16 : Dispersion électronique de bande (a) du substrat, (b) après dépôt de ~ 4 MC de Si à $T = 250^\circ\text{C}$ et (c) après le dépôt de ~ 4 MC de Si à $T = 200^\circ\text{C}$.

4.3.2 Elaboration et caractérisation du silicène/Ag/Si(111)

Nous avons utilisé un substrat de silicium faiblement dopé au bore, de résistivité $\rho = 0.13\text{-}0.37 \Omega\cdot\text{cm}$ recouvert d' ~ 1 MC d'Ag déposé en maintenant le substrat à une température de $\sim 500^\circ\text{C}$ (voir le chapitre 3, section 3.4.1) afin d'obtenir une reconstruction Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Un des paramètres importants pour la synthèse du silicène est d'avoir un substrat avec de larges terrasses bien reconstruites. Non seulement le diagramme LEED doit montrer des spots étroits et intenses, avec un faible bruit de fond, mais c'est aussi et même surtout les spectres IPES/ARIPES qui doivent montrer un état de surface intense et dispersif, gage de larges terrasses ordonnées et bien développées. La figure 4.17 présente un zoom de l'état de surface sur les spectres IPES de quatre différents échantillons de Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, avec un état de surface S_1 plus ou moins développé. Nous rejetons ou réparons les échantillons qui ne montrent pas un état S_1 suffisamment intense. D'autre part, l'état de surface S_1 est rapidement atténué par l'exposition aux gaz résiduels. Nous veillons donc à déposer la monocouche de Si dans la foulée de la préparation d'un substrat Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° fraîchement préparé.

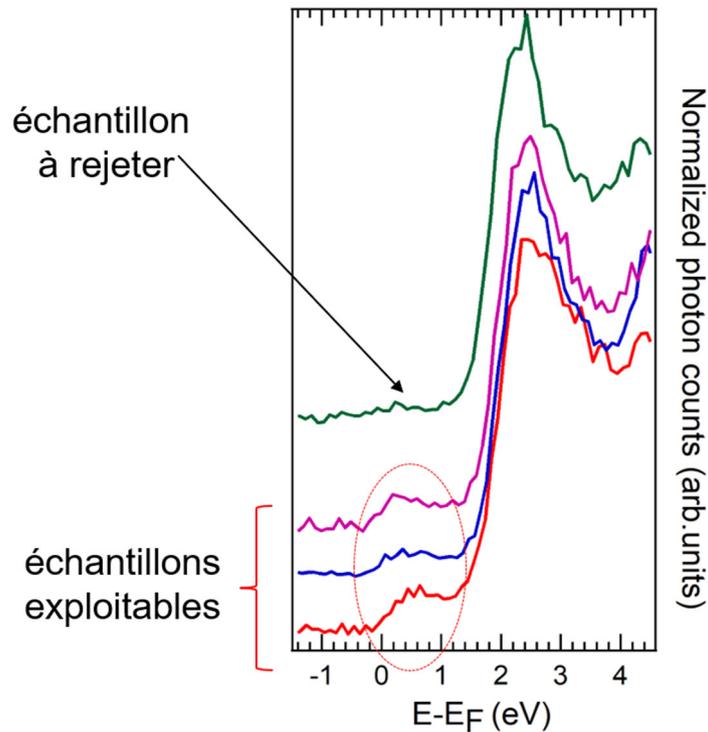


Figure 4.17 : Spectres IPES à $\theta = 0^\circ$ de la surface Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ obtenus sur différents échantillons, de qualité variable.

Puisque la température de dépôt est un paramètre crucial pour la synthèse du silicène, nous nous sommes attachés à déterminer le mieux possible la température du substrat lors de dépôt de Si. Malheureusement, la gamme des températures inférieures à 300°C n'est pas couverte par nos pyromètres IR. Nous avons donc procédé à un étalonnage de la température de l'échantillon en utilisant un thermocouple de type K (chromel/alumel) fixé sur la face arrière de l'échantillon, et nous avons déterminé la température du substrat au cours de dépôt de Si (source Si allumée) et avant dépôt de Si (source Si éteinte). La source de Si étant assez proche de l'échantillon (~ 5 cm), le rayonnement qu'elle émet lorsqu'elle est parcourue par un courant élève de manière significative la température de l'échantillon (*cf* chapitre 2 section 2.4). D'après cette calibration, nous avons constaté que la température de l'échantillon n'atteint sa valeur d'équilibre qu'après une durée de 30 min. Cela nous a mené à préchauffer le substrat avant d'effectuer le dépôt de Si afin d'atteindre rapidement la température de dépôt souhaitée. Dans ce travail, nous avons effectué de dépôt de silicène à une température $T = 200^\circ\text{C}$, choisie pour reproduire les résultats de la littérature [41][42], qui montrent la formation d'une structure 2D ordonnée de Si, attribuée au silicène.

Concernant la croissance du silicium, nous préchauffons notre substrat pendant une durée de 30 min pour atteindre une température du substrat $T = \sim 200^\circ\text{C}$ et nous effectuons le dépôt de

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

Si à partir de la source Si pendant 60 min. L'étape la plus difficile pour la synthèse de silicène est de s'assurer que le dépôt s'effectue à une température du substrat constante tout au long du dépôt et qu'elle ne change pas. En effet, une augmentation de $\sim 50^\circ\text{C}$ de température est susceptible de provoquer la ségrégation des atomes d'argent en surface [42]. Après avoir effectué le dépôt de Si, une descente lente de température de 0.5A/30s est de même importante. La synthèse du silicène a été effectuée à des basses pressions à $P = 1.10^{-10}$ mbar. Nous avons analysé par la suite notre échantillon par LEED et AES.

La figure 4.18 présente deux clichés LEED ($E_P = 50$ eV) pris avant et après un dépôt de $\sim 1\text{MC}$ de Si sur un substrat $\text{Ag/Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ maintenu à $T \sim 200^\circ\text{C}$. Les images LEED présentent toutes les deux une reconstruction de surface $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Le cliché LEED obtenu avant dépôt Si résulte de l'interface formée par la monocouche d'Ag déposée à $\sim 500^\circ\text{C}$ sur $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ et celui après dépôt résulte de la monocouche de Si adsorbée sur $\text{Ag/Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Ce dernier présente des spots LEED nettement moins intenses ainsi qu'un fond diffus un peu plus important, dû à la surface moins ordonnée déjà observée par STM (figure 3.14.c et [41]).

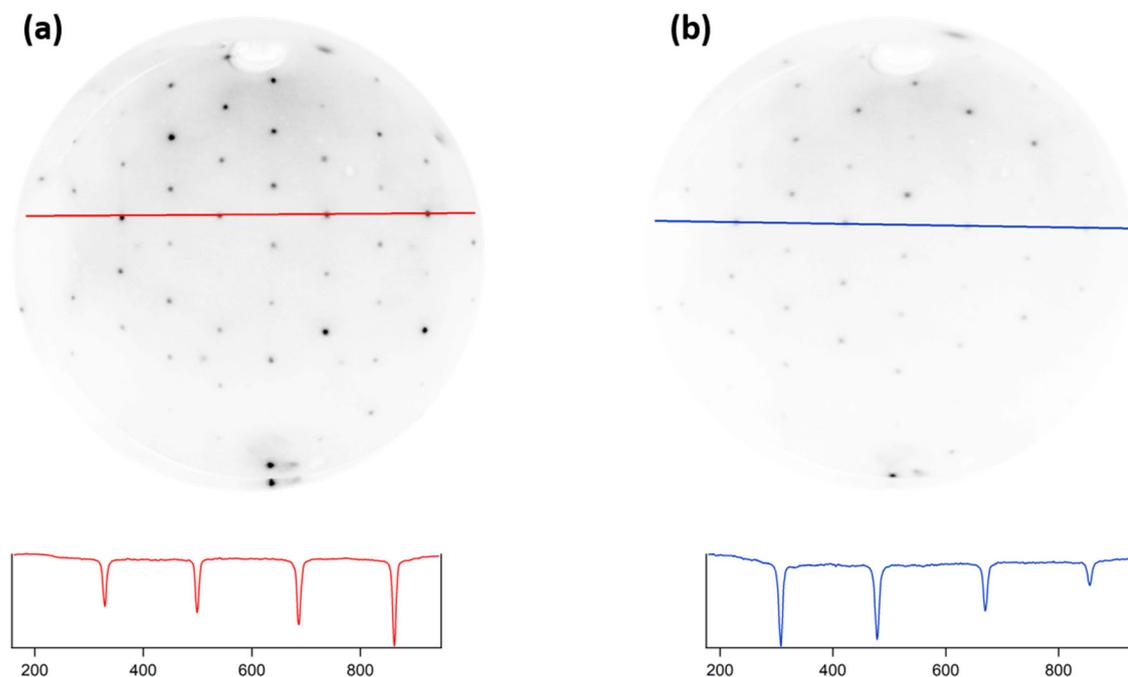


Figure 4.18 : Images LEED ($E_P = 50$ eV) et profils d'intensité le long des lignes bleues, (a) de la reconstruction $\text{Ag/Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ (avant dépôt Si), et (b) après dépôt de $\sim 1\text{MC}$ de Si sur $\text{Ag/Si}(111)$.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

Après l'étude par LEED, nous avons analysé la surface après dépôt de Si par la spectroscopie Auger. La figure 4.19 présente les deux spectres AES avant (rouge) et après le dépôt (bleu) d'environ ~ 1 MC de Si sur le substrat Ag/Si. Les deux spectres sont normalisés par rapport à l'intensité maximale du pic Si_{LVV} . Nous remarquons sur les deux spectres la présence du pic Si_{LVV} ainsi que celui d' Ag_{MNN} . Ce dernier présente après croissance d'1MC de Si une faible réduction attendue et cohérente avec la littérature [41]. Nous avons mesuré le rapport d'intensités entre les pics Ag_{MNN} et Si_{LVV} . Les valeurs des rapports $\frac{I_{Ag}}{I_{Si}}$ ($\sqrt{3} : Ag$) et $\frac{I_{Ag}}{I_{Si}}$ ($Si/\sqrt{3} : Ag$) avant et après le dépôt sont respectivement égales à 0.051 et 0.045. Comparé aux rapports d'intensités mesurés précédemment [41], les valeurs sont sensiblement plus petites, ce que nous attribuons aux différents dispositifs utilisés dans les deux expériences (RFA pour nous, CMA pour [41]). Cependant, la réduction relative des rapports après dépôt de Si est très semblable, ce qui confirme que nous sommes proches d'une monocouche de Si déposée.

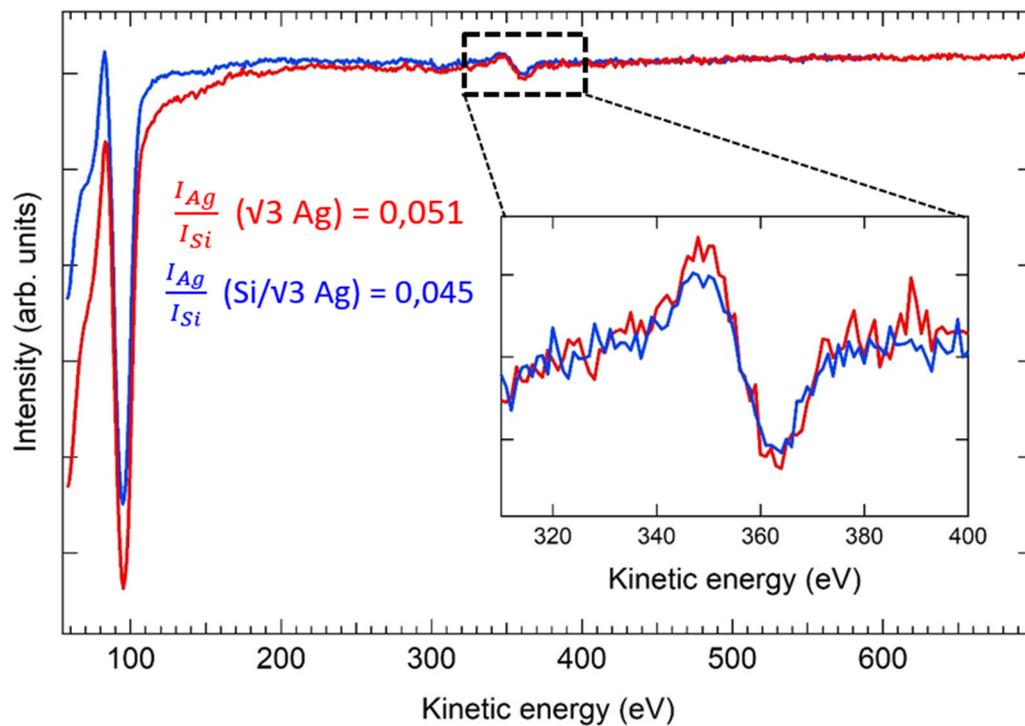


Figure 4.19 : (a) Spectre Auger de Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (en rouge), (b) Spectre Auger après dépôt de ~ 1 MC de Si sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (en bleu).

4.3.3 Etats électroniques inoccupés de la monocouche de Si/Ag/Si(111)

Nous avons analysé la couche ordonnée obtenue après le dépôt d'1MC de Si sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° à $T \sim 200^\circ\text{C}$ par spectroscopie de photoémission inverse. La figure 4.20 présente les spectres IPES avant (en rouge) et après (en bleu) dépôt en incidence normale ($\theta = 0^\circ$) dans une large gamme d'énergie. Le principal changement concerne la région proche du niveau de Fermi, avec une réduction de l'intensité au niveau de Fermi et à un déplacement apparent du pic attribué à l'état de surface S_1 vers de plus hautes énergies, voire même la disparition du pic attribué à S_1 au profit d'un nouvel état de surface. On constate également une légère atténuation de l'ensemble des intensités des pics des états inoccupés attribués à des transitions de volume vers les bandes Λ_1 et Λ_3 du Si, ainsi que du pic attribué à des transitions *Umklapp*, ainsi qu'un léger déplacement global de la position de ces pics de volume vers les faibles énergies. Le sens de ce déplacement et l'analyse de la dispersion du pic attribué à l'état de surface (voir plus loin) nous font pencher pour l'hypothèse la plus radicale, soit la disparition de l'état S_1 au profit d'un nouvel état, que nous nommerons U_0 , qui se situe à une énergie $E \sim 1\text{eV}$. Si la faible atténuation des pics attribués aux transitions de volume apparaît bien compatible avec la présence d'une monocouche de Si recouvrant le substrat Ag/Si, l'apparition d'un nouvel état U_0 prouve que cette monocouche de Si forme une structure 2D ordonnée avec des propriétés électroniques bien distinctes à la fois du substrat et de l'interface Ag/Si.

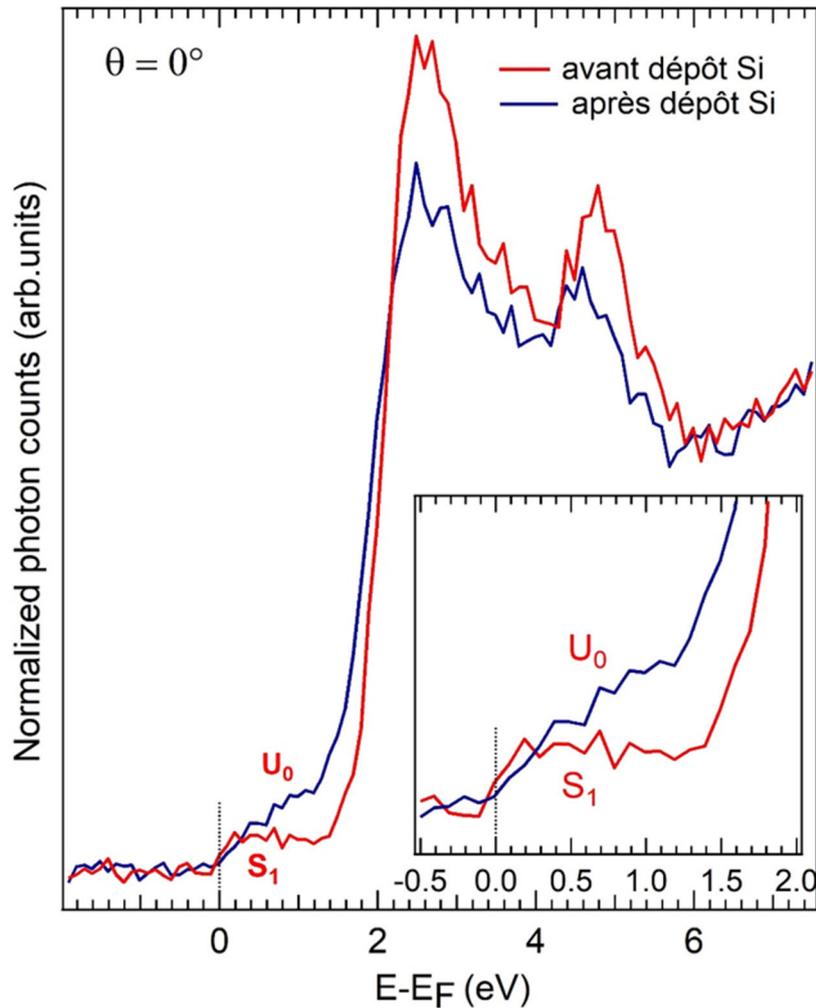


Figure 4.20 : Spectre IPES en incidence normale ($\theta = 0^\circ$) avant (en rouge) et après (en bleu) le dépôt d'une MC de Si sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$.

La figure 4.21 montre l'ajustement en termes de composantes gaussiennes des deux spectres IPES en incidence normale avant et après dépôt d'1 MC de Si/Ag/Si(111) à 200°C. La largeur à mi-hauteur des trois pics attribués à des transitions états dans le volume de Si (directes ou indirectes) a légèrement augmenté après dépôt suite à la présence de la surcouche de Si. L'état de surface S_1 est remplacé par un nouvel état U_0 plus intense que S_1 , qui comme nous l'avons vu se situe sous le niveau de Fermi au centre de zone (*cf* chapitre 3), et nettement éloigné de E_F . Contrairement à Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$, cette nouvelle structure 2D ordonnée apparaît donc isolante ; s'il s'agit du silicène, celui-ci aurait une bande interdite au moins égale à 1 eV, à moins que des états plus proches de E_F se manifestent en ARIPES au voisinage de K ou de M.

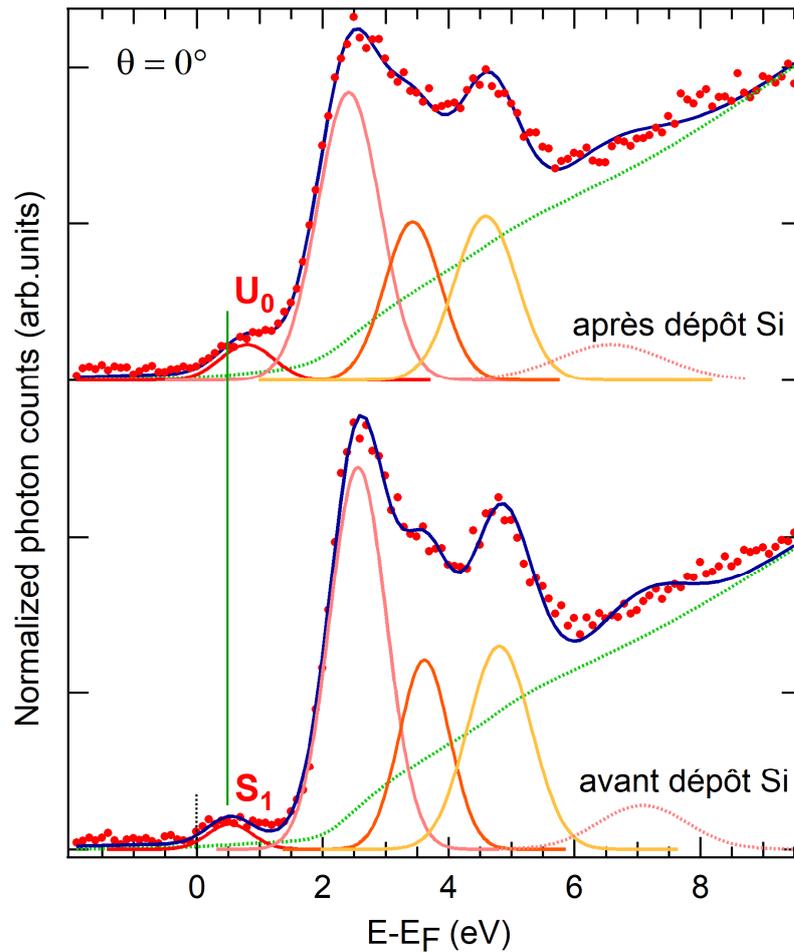


Figure 4.21 : Spectre IPES en incidence normale ($\theta=0^\circ$) avant et après le dépôt de ~ 1 MC de Si sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$.

La figure 4.19 présente l'influence de la température sur l'apparition du nouvel état de surface U_0 . Nous avons réalisé le dépôt de Si sur Ag/Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° à plusieurs températures du substrat allant de la température ambiante jusqu'à $\sim 300^\circ\text{C}$. Conformément à la littérature [41][42], nous n'observons ce nouvel état non métallique U_0 que sur les spectres des échantillons synthétisés à une température de dépôt proche de $T \sim 200^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$. Une différence de 50°C engendre vraisemblablement soit une couche de silicium amorphe (pour $T < 200^\circ\text{C}$), soit un autre type de surstructure à plus haute température.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

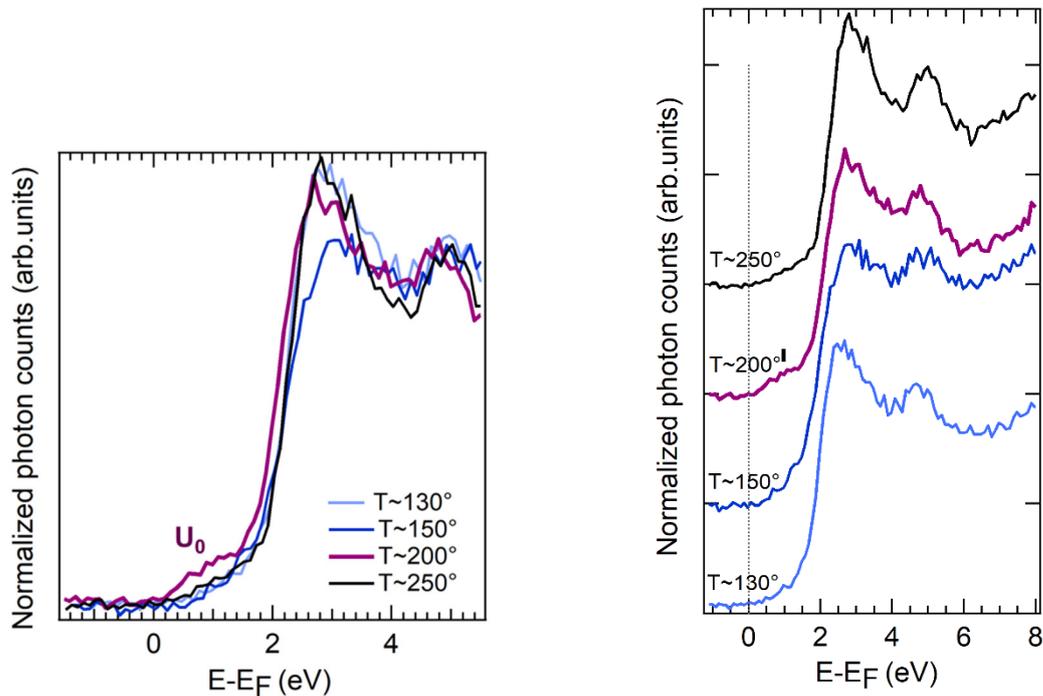


Figure 4.22 : Influence de la température de dépôt de ~ 1 MC de Si/Ag/Si(111) sur l'intensité du pic attribué à l'état de surface U_0 .

La figure 4.23 illustre la reproductibilité de la procédure d'obtention de l'état U_0 , observé pour différents échantillons à condition de maintenir le substrat à une température $T \sim 200^\circ\text{C}$ durant le dépôt.

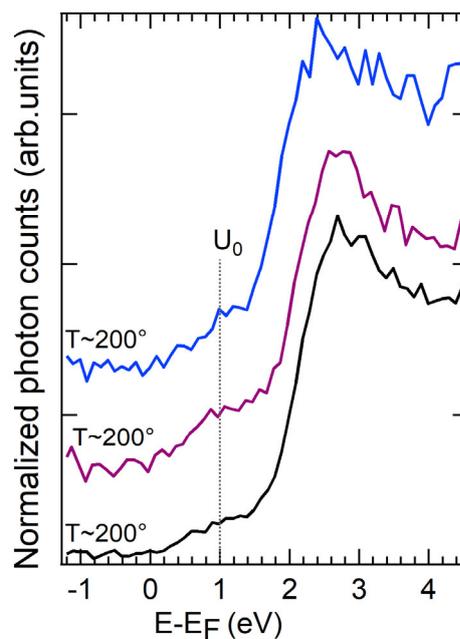


Figure 4.23 : Reproductibilité de l'état de surface U_0 pour trois échantillons après le dépôt de ~ 1 MC de Si/Ag/Si(111) à $T_{\text{Dépôt}} = \sim 200^\circ\text{C}$.

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

Nous avons également mesuré les spectres de courant absorbé (TCS) avant et après le dépôt de ~ 1 MC de Si sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Dans la figure 4.24.a, le spectre en rouge (pointillés) présente le spectre TCS du substrat Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, et le spectre en bleu présente celui après dépôt d'1 MC de Si à $T = \sim 200^\circ\text{C}$ (en pointillés), tandis que les spectres en trait plein présentent les dérivées premières correspondantes. Nous remarquons que le maximum de cette dérivée du spectre TCS après dépôt apparaît décalée par rapport à celle avant dépôt. Les valeurs du travail de sortie avant et après dépôt du Si sont respectivement égales à 6.50 eV et 6.07 eV. Après croissance d'1 MC du Si, le travail de sortie a donc diminué de 0.43 eV.

La littérature indique la présence sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° d'une couche de charge d'espace appauvrie en électrons (une couche d'accumulation pour un substrat de type-P), les bandes courbant vers le haut jusqu'à amener le haut de la bande de valence très proche du niveau de Fermi. Cette couche appauvrie avec une densité de charge Q_{sc} positive assure la compensation d'une charge de surface Q_{ss} négative, vraisemblablement associée à l'état de surface S_1 . Incidemment, cette configuration a le mérite d'amener l'ensemble de la bande interdite dans les états inoccupés, une configuration très favorable pour suivre l'évolution des états de surface avec la photoémission inverse ! La forte diminution du travail de sortie lors du dépôt de Si s'explique par l'action concomitante de (1) la disparition de l'état S_1 et de la charge négative qu'il immobilisait à la surface, entraînant une légère diminution de la courbure des bandes, et (2) de la réduction de l'affinité électronique de la surface (le facteur dominant) par réduction du dipôle de surface associée à la disparition de l'état S_1 , charge qui n'est plus présente dans le nouvel état U_0 puisque celui-ci est complètement inoccupé. On constate expérimentalement que l'affinité électronique diminue au-delà de cette limite pour faire apparaître un dipôle de surface $\Delta = -0.2$ eV, que nous associons à une localisation de la densité électronique du silicène (δQ^-) sur le sous-réseau de la bicouche le plus proche du substrat.

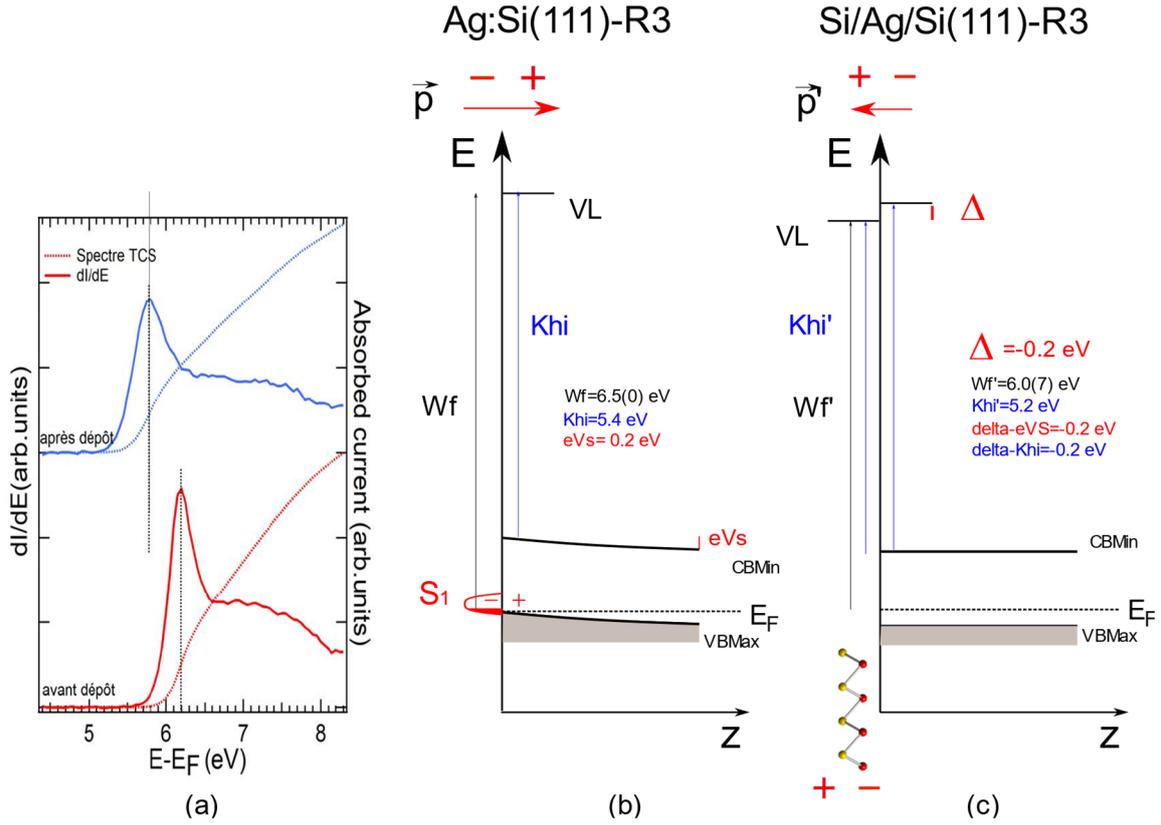


Figure 4.24 : (a) Spectres TCS (pointillés) et leur dérivée première (traits continus) avant (en rouge) et après dépôt (en bleu) d'une MC de Si sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$. Evolution schématique des principaux paramètres de la couche de charge d'espace (b) avant et (c) après dépôt d'1 MC de Si sur Ag/Si(111).

4.3.4 Etude de la structure électronique $E_n(k)$ du silicène sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$

Nous terminerons la caractérisation de la structure électronique du système ~ 1 MC Si déposée sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ par une étude ARIPES de la dispersion du nouvel état de surface inoccupé U_0 , probablement dû au silicène, ainsi que de l'état « *Umklapp* ». Dans les spectres ARIPES de la figure 4.25, nous avons varié l'angle d'incidence de $\theta = 0^\circ$ jusqu'à $\theta = 30^\circ$ suivant les deux directions de haute symétrie $\bar{\Gamma}-\bar{K}\sqrt{3}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}\sqrt{3}$, par pas de 2.5° . Nous remarquons que l'état U_0 , situé à une énergie de ~ 1 eV en incidence normale, disperse nettement en s'éloignant du niveau de Fermi lorsque l'angle d'incidence θ augmente, tout comme le pic attribué aux transitions indirectes « *Umklapp* », et ce dans les deux directions de haute symétrie de la zone de Brillouin.

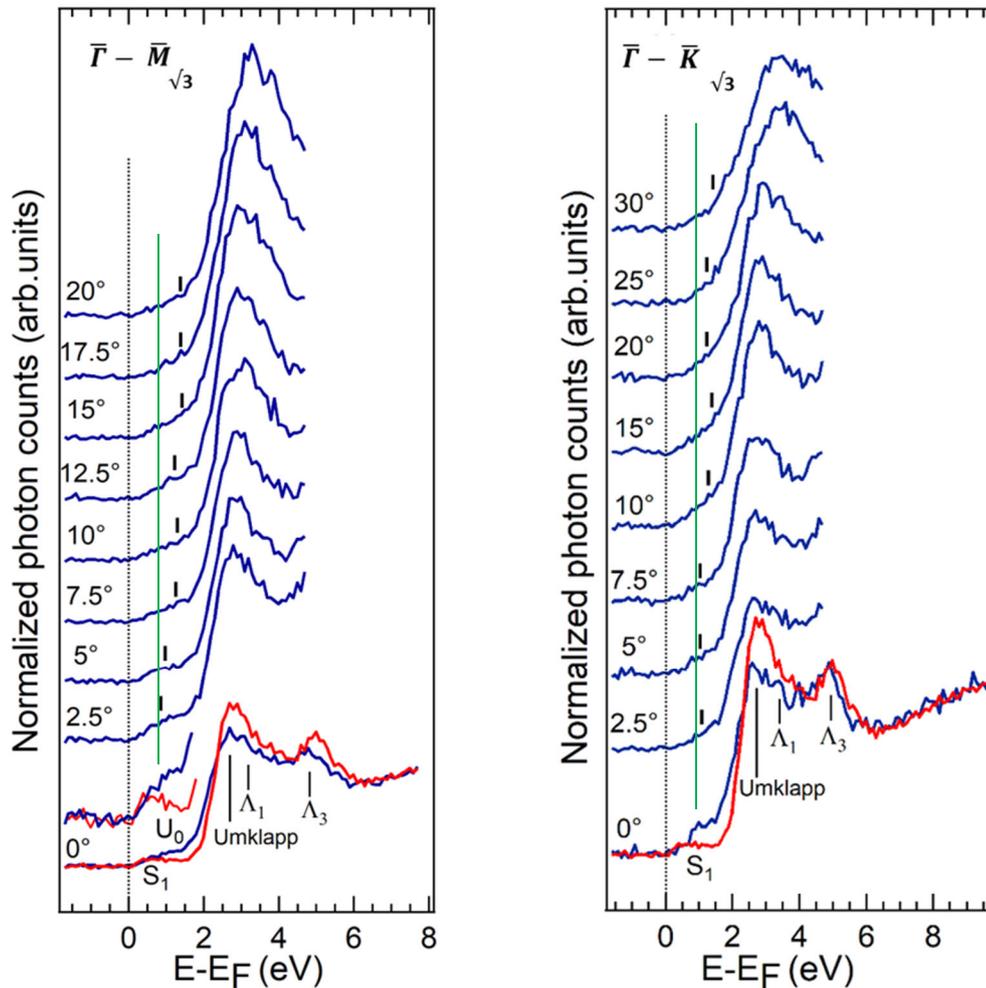


Figure 4.25 : Spectres ARIPES avant (en rouge) et après dépôt (en bleu) d'une MC de Si sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$.

Nous avons ensuite effectué un ajustement des spectres afin de déterminer plus précisément la position en énergie du pic de l'état de surface du silicène U_0 et du pic correspondant à la transition *Umklapp*. La figure 4.26 présente un exemple d'ajustement effectué sur l'état du silicène U_0 utilisé pour pouvoir calculer et suivre la composante k_{\parallel} tout au long de la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone du Brillouin de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Contrairement à l'état S_1 , il n'est plus nécessaire d'utiliser un modèle impliquant une distribution de Fermi-Dirac puisque le nouvel état U_0 ne croise plus le niveau de Fermi. Nous avons alors pu tracer la dispersion $E(k_{\parallel})$ de ces pics en calculant la norme du vecteur d'onde k_{\parallel} en fonction de l'angle d'incidence θ et de la position en énergie des pics (et du travail d'extraction de la surface).

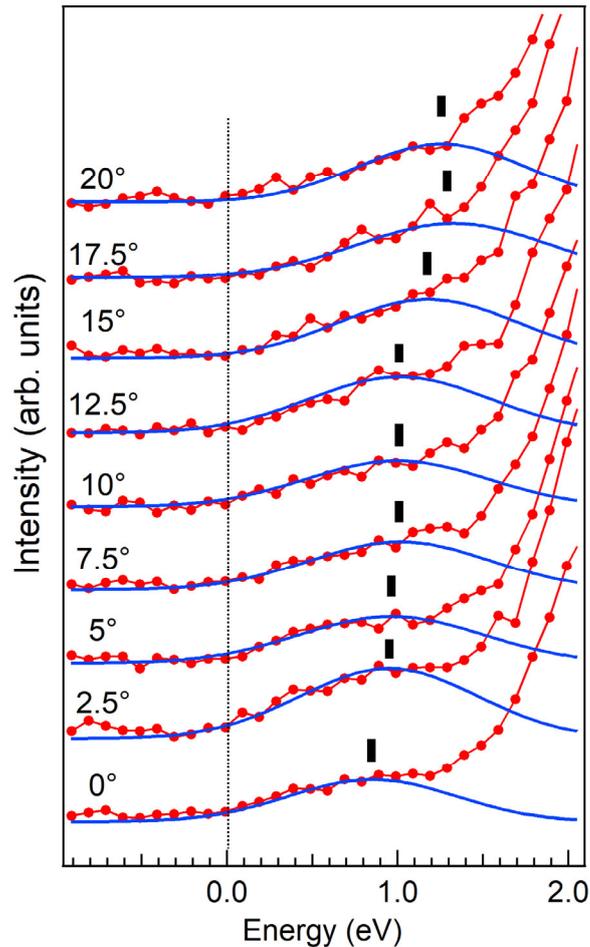


Figure 4.26 : Exemple d’ajustement du pic des spectres ARIPES correspondant à l’état U_0 attribué au silicène, ici selon la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$.

La figure 4.27 représente la dispersion de l’état de surface attribué au silicène U_0 ainsi que celle de l’état final des transitions *Umklapp* selon les directions de haute symétrie $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Les points en rouge gras présentent la dispersion après dépôt de ~ 1 MC de Si à $T = \sim 200^\circ\text{C}$, à comparer avec les points roses qui présentent la dispersion des états S_1 et *Umklapp* relatifs au substrat Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ non-recouvert. Nous remarquons que l’aspect de la dispersion de l’état du silicène U_0 est nettement différent de celui de l’état S_1 , spécialement dans la première moitié de la zone de Brillouin. L’état de surface S_1 du substrat disperse d’une façon parabolique le long des directions de haute symétrie $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. L’état U_0 attribué au silicène possède un minimum au centre de zone, à une énergie ~ 0.9 eV. Il disperse ensuite en s’éloignant du niveau de Fermi, avec un léger minimum local au voisinage de 0.2 \AA^{-1} (selon $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$) ou 0.3 \AA^{-1} (selon $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$), puis poursuit son ascension sans que l’on puisse détecter un maximum, ni en $\bar{M}_{\sqrt{3}}$, ni en $\bar{K}_{\sqrt{3}}$. Malheureusement, nous n’avons pas pu suivre la dispersion de l’état U_0 à de plus grands angles,

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

car le pic se confond avec le pic d'*Umklapp* qui est particulièrement intense. La largeur W_{U_0} caractérisant la dispersion totale de l'état est égale ou supérieure à ~ 0.4 eV (selon la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$, vs ~ 0.3 eV selon $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$). Enfin, nous constatons que la dispersion du pic attribué aux transitions *Umklapp* reste pratiquement inchangée après dépôt de Si, malgré son atténuation en intensité.

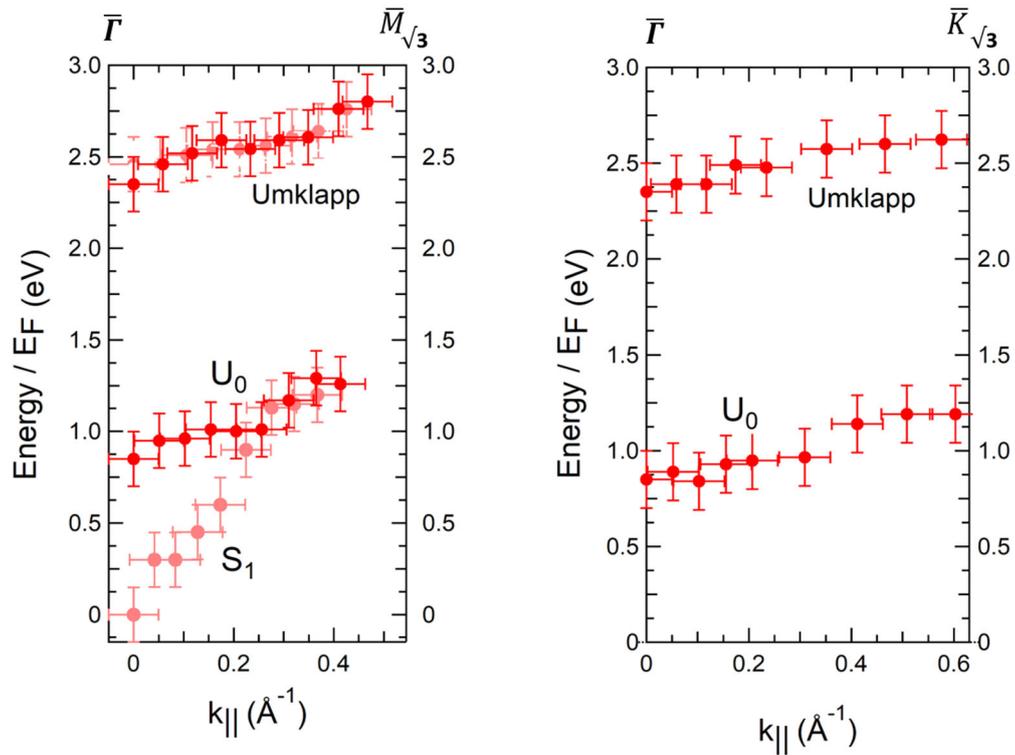


Figure 4.27 : Dispersion $E(\mathbf{k}_{||})$ selon $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\sqrt{3}}$ des états inoccupés de surface S_1 et U_0 , ainsi que du pic *Umklapp*, avant et après le dépôt à $T = \sim 200^\circ\text{C}$ d'une MC de Si sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$.

4.3.5 Synthèse du silicène sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° : Conclusions

Après le dépôt de ~ 1 MC de Si sur la reconstruction Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ maintenue à $T \sim 200^\circ\text{C}$, des spots LEED étroits et intenses indiquent la formation d'une couche de Si bidimensionnelle bien ordonnée, de même symétrie ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° que le substrat Ag/Si(111), avec toutefois des domaines moins étendus que le substrat non couvert.

L'atténuation limitée des pics constatée en IPES ainsi que les spectres Auger permettent de valider le dépôt d'une quantité de Si de l'ordre de la monocouche. L'évolution du travail d'extraction en TCS ainsi que les variations de la courbure des bandes en IPES reflètent des modifications importantes des propriétés électroniques de la surface, avec une diminution de la densité de charge en surface Q_{SS} et une réduction concomitante de l'affinité électronique κ de la surface, avec l'apparition d'un dipôle de surface $\Delta = -0.2$ eV. Ces évolutions manifestent une redistribution microscopique notable de la répartition de la charge dans les couches péri-superficielles.

Les mesures IPES/ARIPES montrent que l'état de surface à dispersion parabolique S_1 caractéristique de la reconstruction Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ est remplacé après dépôt par un état inoccupé U_0 caractérisé par une largeur totale W_{U_0} égale ou supérieure à ~ 0.4 eV, avec une forme de dispersion sans rapport ni avec la parabole isotrope caractérisant S_1 , ni avec la dispersion caractéristique d'un état inoccupé dérivant des orbitales p_z d'éventuels adatoms en sites T4. Cet état U_0 est obtenu de manière reproductible pour des dépôts de ~ 1 MC de Si sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ maintenu à environ 200°C , ce qui confirme les résultats obtenus par De Padova *et al.* [41][42]. Toutefois, la résolution limitée de nos outils ne nous permet pas de vérifier la valeur du paramètre de maille mesuré par STM et diffraction des rayons X (GIXRD) pour le silicène par ce même groupe [41][42].

L'influence du pic très intense attribué aux transitions indirectes dans le Si volumique ne nous a pas permis de suivre la dispersion de l'état U_0 jusqu'aux points remarquables de la zone de Brillouin du silicène non-reconstruit, par conséquent rien n'indique que la dispersion atteint un maximum en $\bar{M}_{\sqrt{3}}$ ou en $\bar{K}_{\sqrt{3}}$.

Pour comprendre ces résultats, nous choisissons de garder le modèle schématique de la figure 4.10.b, les deux substrats ayant la même symétrie ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Ce modèle représente une bicouche de silicium, qui peut être du silicène, avec des vecteurs de base de même orientation que ceux du réseau non-reconstruit Si(111)-(1 \times 1). Nous reprenons également l'hypothèse d'une

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

densité électronique modulée selon une maille $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, effectivement observée sur le diagramme LEED de l'hétérostructure, caractéristique d'une bicouche ordonnée de Si en interaction non-covalente avec le substrat Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ et d'un transfert de charges spatialement inhomogène (un δQ - sur le sous-réseau de Si le plus proche du substrat).

La figure 4.28 montre la structure de bandes calculée De Padova *et al.* [42] sur base d'un modèle structural optimisé comprenant ~ 4 MC de silicène reconstruit en $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ posé sur Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ (modèle « DP4 ») projetée sur les atomes de Si et sur les atomes d'Ag à l'interface Ag/Si(111). On identifie dans la zone définie par les deux lignes horizontales rouges l'état inoccupé le plus proche du niveau de Fermi, qui possède une largeur totale de l'ordre de 0.3 eV et des allures de dispersions pas très éloignées de celles que nous observons, avec un minimum en centre de zone et des points d'inflexion à mi-chemin des points remarquables \bar{K} et \bar{M} de la zone de Brillouin du silicène « reconstruit ». Par contre, nous ne détectons pas d'état métallique croisant le niveau de Fermi en milieu de zone de Brillouin.

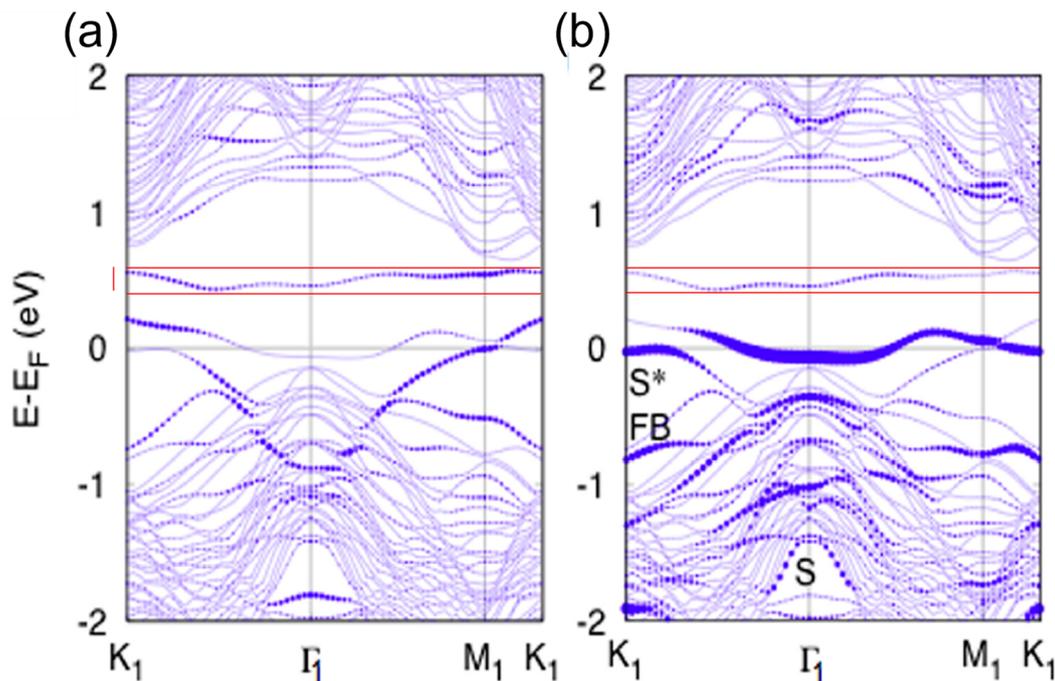


Figure 4.28 : Structure de bandes calculée de ~ 4 MC de silicène reconstruit en $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ suite à l'interaction avec Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ (modèle DP4), selon De Padova *et al.* [42], projetée (a) sur les atomes de Si et (b) sur les atomes d'Ag à l'interface Ag/Si(111).

En général, la surface de Ag/Si(111) est une surface moins réactive qu'Ag(111) ou Si(111), car les liaisons pendantes en surface sont passivées par les atomes d'argent. La reconstruction Ag/Si(111) est notamment utilisée pour l'hétéroépitaxie de couches ordonnées de molécules π -conjuguées (planes), qui forment généralement des réseaux ordonnés à large échelle [124][125],

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

où l'état de surface S_1 apparaît généralement préservé, ce qui témoigne d'une interaction relativement faible (transfert de charges).

D'autre part, l'adsorption d'atomes comme Ag ou Na sur la surface d'Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ révèle une reconstruction de surface ($\sqrt{21}\times\sqrt{21}$), qui affecte fortement la structure électronique [126]. L'état S_1 reçoit la charge électronique des adatoms adsorbés partiellement ionisés, ce qui fait descendre les bandes vers E_F de quelques dixièmes d'eV. Sous l'influence du potentiel de ces adatoms donneurs ionisés en surface, une bande interdite sépare l'état S_1 en deux bandes distinctes avec des dispersions caractéristiques de sections paraboliques qui manifestent le repliement de S_1 dans la ZB 2D de la nouvelle reconstruction [127]. Dans le cas de l'adsorption d'atomes de Si, un tel mécanisme n'a apparemment pas lieu, puisqu'on ne détecte ni une nouvelle reconstruction, ni un tel *splitting* des états inoccupés en (ARIPES).

Quelques études ont également montré que les atomes d'argent du substrat peuvent ségréger en surface pendant le dépôt de Si pour y jouer un rôle de surfactant. En effet, l'Ag du volume de Ag(111) est bien connu pour ségréger à travers une ou plusieurs monocouches de Si [110, 118]. Ces études ont suscité un débat acharné dans la littérature portant sur l'origine des cônes de Dirac observés dans les études du système silicène/Ag(111) par photoémission [128], ainsi que sur le rôle effectif de la température de croissance du silicène en multicouches. Yamagami *et al.* [122] ont montré que les atomes d'Ag jouaient effectivement le rôle de surfactant lors de la croissance de multicouches de silicène sur Ag/Si(111) comme sur Ag(111). Ceci nécessite une mobilité suffisante des atomes d'Ag, qui doivent surmonter une barrière de potentiel pour ségréger vers la surface. De Padova *et al.* retrouvent effectivement en ARPES [42] une signature des atomes d'Ag/Si(111), mais pour des dépôts effectués à des températures égales ou supérieures à 250°C (*cf* figure 4.16), qui n'apparaît donc pas suffisante pour provoquer une mobilité significative des atomes d'Ag.

Bien que nos résultats prouvent la présence d'une monocouche 2D ordonnée constituée d'atomes de Si, on peut se poser la question d'une origine autre que le silicène. La littérature plus ancienne évoque effectivement une reconstruction Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ stabilisée par des lacunes de Si [129][130]. Cependant, cette reconstruction apparemment métastable ne fut observée qu'après recuit à haute température ($\sim 1000^\circ\text{C}$) d'un silicium préalablement bombardé par des ions. De plus, cette reconstruction est métallique, alors que nous observons une monocouche de Si 2D nettement isolante. Plus récemment, une reconstruction Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ a été observée [131] après désorption d'une monocouche de Tl adsorbée lors d'un recuit à $T \sim 550^\circ\text{C}$, trop élevée pour qu'un tel scénario s'applique à notre cas. Enfin, une récente

4. Synthèse du silicène sur B:Si (111) et Ag/Si(111)

étude fait état d'une reconstruction Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ obtenue par croissance de plans (111) de Si sur Ag(111) [132] et caractérisée par des états de surface fortement dispersifs, peu compatibles avec ce que nous observons. A la lumière de ces éléments, l'hypothèse de la croissance d'une monocouche de silicène reconstruit sur Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ reste la plus naturelle.

4.4 Conclusions

Aux prémices de ce travail, nous avons espéré, comme pour le graphène, pouvoir détecter des états π^* caractéristiques d'un cône de Dirac aux points \bar{K} . Les spectres IPES/ARIPES ne montrant manifestement rien de tel, il est difficile de conclure définitivement et sans ambiguïté à la présence d'une couche de silicène sur ces deux surfaces passivées reconstruites en $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Nous devons néanmoins tenir compte de l'existence d'une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ intrinsèque à la bicouche, que nous associons à une modulation de la densité électronique dans la bicouche suite aux transferts de charge spatialement inhomogène avec l'un ou l'autre substrat. Comme le montrent les simulations numériques, une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ intrinsèque au silicène modifie drastiquement la structure électronique de l'assemblage par rapport à un silicène autosupporté, notamment en y introduisant une bande interdite, localisée au centre de zone, et en supprimant les cônes de Dirac aux points \bar{K} .

Dans un cas comme dans l'autre, si les dispersions des états U_B et U_0 apparaissent compatibles avec les résultats des structures électroniques simulées, les positions expérimentales des états suggèrent des bandes interdites largement plus élevées que les simulations. On sait néanmoins que les simulations DFT, qui décrivent bien les états occupés, sont loin d'être toujours fiables pour les états inoccupés. De plus, les dispersions de largeurs globales faibles permettent d'envisager des effets de corrélation électronique importants, qui pourraient mener à des bandes interdites élargies, plus importante d'ailleurs dans le cas silicène/Si-B ($E_{\text{gap}} \geq 2$ eV, largeur totale $W_{U_B} \approx 0.3$ eV) que pour silicène/Si-Ag ($E_{\text{gap}} \geq 1$ eV, $W_{U_0} \approx 0.45$ eV).

D'un autre côté, il est possible que des modèles plus élaborés, comme par exemple une double couche de silicène, puissent être envisagés pour mieux décrire la nature de la surcouche ordonnée de Si. Une telle double couche avec la symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ a été récemment postulée par A. Curcella *et al.* [133] pour expliquer les résultats STM de la croissance du silicène sur Ag(111). Leur modèle $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ - α pour décrire un recouvrement légèrement supérieur à 2 MC est néanmoins stabilisé en surface par des adatoms de Si en sites T₄, dont ne retrouvons pas du tout la dispersion caractéristique dans nos mesures ARIPES.

Chapitre 5

Conclusions générales

L'objet initial de ce travail était d'étudier la faisabilité de la croissance de silicène sur des substrats isolants, afin de perturber le moins possible les propriétés électroniques du matériau 2D et d'éviter une interaction covalente forte entre les atomes de la surface et le Si déposé, qui doivent être suffisamment libres de s'arranger pour former la structure 2D d'équilibre à la température de croissance qui convient.

Le premier substrat choisi pour réaliser la croissance de silicène est la reconstruction B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, obtenue par la ségrégation thermiquement assistée du bore dans du silicium fortement dopé. Bien connue des expérimentateurs, cette surface passivée est notamment très utilisée comme substrat de croissance de molécules π -conjuguées qui composent les semiconducteurs organiques, où les problématiques de l'hétéroépitaxie sont similaires. Le choix de cette surface passivée pour réaliser l'hétéroépitaxie du silicène est lié à l'absence de liaisons pendantes en surface, que corrobore l'observation en ARPES d'un état de surface éloigné du niveau de Fermi, caractéristique d'une surface isolante (chapitre 3). Les liaisons pendantes des surfaces des semiconducteurs, qui contiennent en effet une charge de surface particulièrement réactive, constituent des centres privilégiés de nucléation qui risquent d'immobiliser les atomes de Si déposés et d'induire une reprise d'épitaxie et la formation d'îlots 3D de Si adoptant le réseau du diamant.

Dans le cas de B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, un transfert de charge des adatoms de Si (distribués dans les sites T_4 et formant un réseau de symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ par rapport au substrat Si(111) non-reconstruit) vers les atomes de bore localisés dans les sites S_5 sous la lisière dépeuple les orbitales p_z de toutes les liaisons pendantes, qui sont ainsi largement « désactivées ». Ce sont d'ailleurs ces orbitales inoccupées qui constituent l'essentiel de l'état de surface inoccupé

5. Conclusions générales

détecté en (AR)IPES sur cette reconstruction vers 1.5 eV au centre de la première zone de Brillouin 2D de la surface, dont nous avons mesuré la dispersion $E(\mathbf{k}_{\parallel})$.

La seconde surface choisie pour hétéroépitaxier le silicène utilise des adatoms d'argent pour passiver de nouveau un substrat Si(111), cette fois-ci faiblement dopé au bore. Cette reconstruction Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, terminée par un réseau en nid d'abeilles de trimères d'atomes d'Ag décrits par les modèles IET et HCT, est une surface métallique, caractérisée par un état de surface S_1 essentiellement inoccupé, mais qui croise le niveau de Fermi au voisinage du centre de la zone de Brillouin 2D. Au cours de ce travail, nous avons d'ailleurs mesuré la dispersion parabolique et isotrope de cet état électronique bidimensionnel d'électron « quasi-libre », et ce pour la toute première fois par ARIPES. Incidemment, le faible rayon de la surface de Fermi (de l'ordre de $\sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) que nous avons détecté nous permet de valider *a posteriori* la quantité d'atomes d'Ag déposés sur la surface Si(111)- (7×7) lors de la préparation (par évaporation d'Ag sur Si(111)- (7×7) maintenue à $\sim 500^\circ\text{C}$). On sait en effet que des adatoms d'Ag « excédentaires » par rapport à une monocouche cèdent un électron à cet état, ce qui diminue la courbure des bandes et éloigne du niveau de Fermi le minimum de la parabole en Γ , ce que nous ne détectons pas.

Le spectre IPES en incidence normale de la reconstruction Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ montre un profil très caractéristique dû à la présence de l'état de surface S_1 , mais aussi à des états peu sensibles à la contamination et attribués de ce fait à des transitions de volume, dont certaines sont très intenses. Pour élucider la provenance de ce profil singulier, qui n'est observé ni sur Si(111)- (7×7) ni sur Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, nous avons repris et approfondi l'interprétation initialement proposée par F.J. Himpsel, qui explique le pic de volume intense par l'existence de transitions de volume inélastiques de type « *Umklapp* ». Lors du franchissement de la barrière de surface, si l'électron incident conserve la composante $\hbar\mathbf{k}_{\parallel}$ de son impulsion lors de transitions directes, cette conservation se réalise modulo l'absorption ou l'émission de l'impulsion d'un phonon de surface de vecteur d'onde \mathbf{G} lors de transitions inélastiques (processus « *Umklapp* »). Le vecteur \mathbf{G} qui intervient ici est le vecteur (1,1) du réseau réciproque de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, qui coïncide dans l'espace des \mathbf{k} avec le point \bar{K} de la première zone de Brillouin 2D de Si(111) non-reconstruit (figure 3.27). De telles transitions indirectes vont donc amener, lors du franchissement de la surface, des électrons en

5. Conclusions générales

incidence normale ($\theta = 0^\circ$) vers des états inoccupés situés, dans l'espace des \mathbf{k} , sur une direction parallèle à $[1\ 1\ 1]$ passant par le point \bar{K} de la zone de Brillouin 2D de Si(111) non-reconstruit.

En calculant la structure de bandes de volume du silicium $E_n(\mathbf{k})$ le long d'une telle direction perpendiculaire à la surface, nous avons identifié une zone où la structure des états inoccupés est particulièrement favorable, avec une forte densité de transitions verticales permises entre des bandes inoccupées séparées de l'énergie des photons utilisée en IPES, soit ~ 9.7 eV. Bien que cette direction particulière ne se situe pas exactement à la verticale du point \bar{K} , elle n'en est pas très éloignée si l'on tient compte de la dispersion angulaire due à l'ouverture du faisceau électronique et aux effets de charge d'espace, qui limitent la précision $\Delta\mathbf{k}_\parallel$ du faisceau sonde.

Il reste à expliquer pourquoi ces transitions Umklapp sont si importantes dans le cas de Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, puisqu'elles ne semblent pas intervenir pour B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, alors qu'elles partagent le même réseau réciproque 2D, qui montre en IPES des transitions de volume très semblables à celles détectées sur Si(111)- (7×7) . Nous rappelons que le modèle HCT, qui décrit Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, postule une reconstruction très singulière, qualifiée de « dynamique » à température ambiante, faite de l'oscillation très rapide des trimères d'Ag entre les positions d'équilibre des modèles IET- et IET+ (figure 3.9). Une telle reconstruction dynamique implique vraisemblablement une densité de phonons particulièrement élevée par rapport à une reconstruction plus classique, comme B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, en particulier des phonons « mous » (*soft phonons*), qui sont associés à une augmentation du couplage phonons-électrons, nettement exacerbé dans les nanostructures [134]. Le transfert d'impulsion $\hbar\mathbf{G}$ apportée par les phonons, qu'implique les transitions inélastiques Umklapp, doit donc être particulièrement facilité sur cette reconstruction.

Dans le dernier chapitre de ce travail, nous avons montré que l'adsorption à température contrôlée d'une quantité de Si proche d'une monocouche sur deux reconstructions passivées de la terminaison Si(111), à base d'adatoms de Si et de trimères d'Ag, toutes deux de symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, mène à la formation, sur chaque substrat, d'une couche bidimensionnelle de Si, compacte et bien ordonnée, qui adopte la symétrie du substrat. Cette constatation est basée sur l'observation d'un diagramme LEED contrasté et sur l'existence d'états inoccupés caractéristiques U_B et U_0 , qui dispersent nettement en \mathbf{k}_\parallel , avec un profil de dispersion incompatible avec la symétrie vue en LEED.

En ce qui concerne les propriétés électroniques de ces interfaces, nous constatons à travers la mesure du courant absorbé (TCS) et du travail d'extraction une forte perturbation des propriétés

5. Conclusions générales

électroniques de la couche de charge d'espace après le dépôt à température contrôlée de ~ 1 MC sur Si(111) passivée par des atomes de bore ou d'argent. Dans les deux cas, les variations de l'affinité électronique font apparaître un dipôle de surface négatif (-0.4eV pour Si/B:Si et -0.2eV pour Si/Ag-Si) correspondant à la localisation d'une charge partielle négative δQ^- sur le sous-réseau de Si le plus proche du substrat. Ces fortes perturbations accompagnent la disparition des états de surface de chaque substrat, remplacés par de nouveaux états U_B et U_0 caractéristiques, aux profils de dispersion relativement similaires, sans rapport avec la symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ du substrat comme de la couche de Si bidimensionnelle révélée par LEED, et incompatibles avec une dispersion caractéristique d'adatoms en sites T_4 . Leurs positions énergétiques différentes, éloignées de E_F , indiquent cependant une interaction significative avec le substrat, impliquant probablement un transfert de charges spatialement inhomogène de la nanostructure 2D de Si avec le substrat. Sur Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, la disparition de l'état bidimensionnel S_1 d'électrons quasi-libres, à la dispersion parabolique, est responsable d'une transition métal/isolant. Dans un cas comme dans l'autre, les profils de la dispersion des états inoccupés U_B et U_0 caractéristiques de la couche 2D ordonnée de Si apparaissent compatibles avec la symétrie d'une monocouche de silicène orientée selon le modèle de la figure 4.10.b repris ci-dessous, qui fait correspondre la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ avec la direction $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\text{Silicene}}$ du silicène.

Pour les deux systèmes étudiés, les profils des dispersions $E_n(\mathbf{k}_{\parallel})$ des états U_B et U_0 apparaissent globalement compatibles avec les résultats des structures électroniques simulées, bien que celles-ci ne décrivent pas exactement nos systèmes. La dispersion $E_n(\mathbf{k}_{\parallel})$ des états inoccupés détectés en ARIPES ne montre pas de cône de Dirac aux points K de la zone de Brillouin 2D du silicène. Cette absence, décevante il faut bien le dire pour les habitués du graphène, se justifie notamment par le fait que le silicène adopte la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ des substrats, probablement suite à un transfert de charges spatialement inhomogène avec les substrats, transfert de charges détecté en TCS ainsi qu'en IPES, lié à la disparition des états de surface des deux substrats.

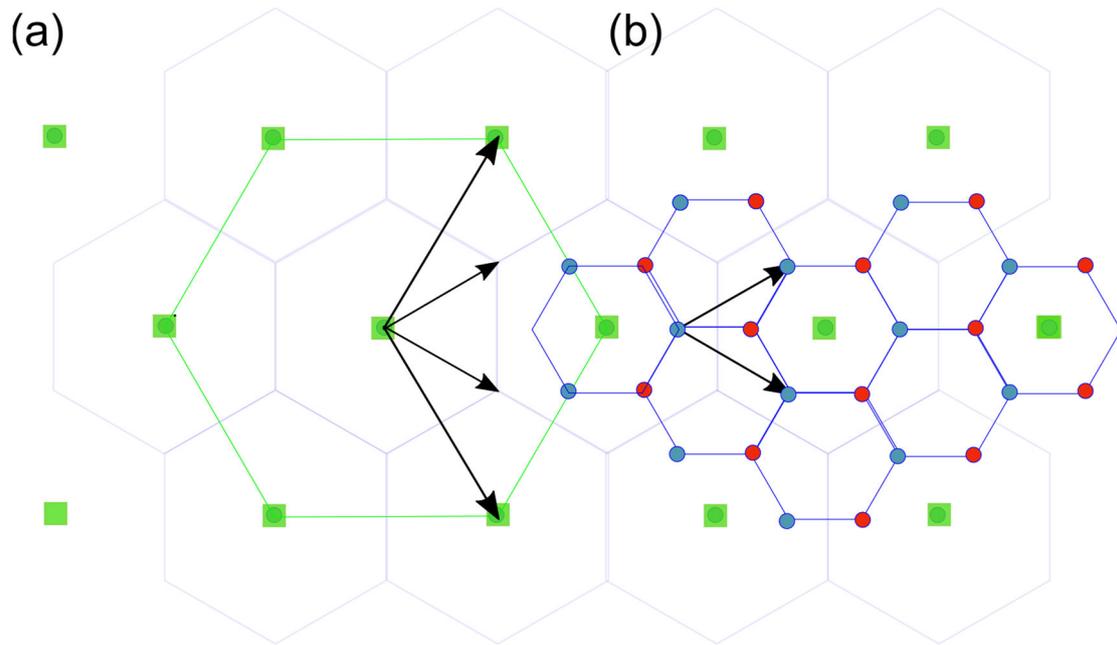


Figure 5.1 : (a) Maille conventionnelle (hexagone vert) et vecteurs de base d'une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de Si(111), superposés à la maille hexagonale du réseau de Si(111) non-reconstruite (hexagones gris clair).

(b) Superposition d'une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de Si(111) et d'une monocouche de silicène avec des vecteurs de base identiques à ceux du réseau non-reconstruit Si(111) (1×1) , l'ensemble conservant la symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ initiale.

Moins stable que le graphène, le silicène est donc nettement plus sensible aux interactions avec le substrat. *A contrario*, et de manière plus surprenante, les positions des premiers états inoccupés détectés en IPES, nettement écartées du niveau de Fermi, outre qu'elles confirment le caractère isolant des silicènes supportés, indiquent des bandes interdites importantes, de l'ordre de 1 eV pour silicène/Si-Ag, et jusqu'à 2 eV pour silicène/Si-B. Ces valeurs que d'aucuns pourraient juger iconoclastes dépassent évidemment les prévisions d'ouverture de gap basées sur la prise en compte du couplage spin-orbite (1.55 meV vs 24×10^{-3} meV pour le graphène). Outre le fait que les simulations DFT ne décrivent en général pas bien les états inoccupés, les faibles largeurs globales des états inoccupés ($W_{U_B} \approx 0.3$ eV pour silicène/Si-B, et $W_{U_0} \approx 0.45$ eV pour silicène/Si-Ag) nous permettent de suggérer que des effets de corrélation électronique, plus importants que l'interaction spin-orbite, pourraient contribuer à l'élargissement des bandes interdites expérimentales.

A l'issue de ce travail, nous pouvons confirmer que, si la synthèse du silicène est à juste titre réputée difficile, l'identification expérimentale des signatures d'une monocouche de Si sur un substrat de Si l'est encore plus. Nous avons cherché à optimiser la qualité des substrats utilisés, et nous nous sommes donnés les moyens de maîtriser les conditions de dépôt à très faible flux

5. Conclusions générales

d'une toute petite quantité de Si, à une température de substrat bien contrôlée dans une gamme intermédiaire (200 à 300°C), pour former une monocouche de Si ordonnée et de symétrie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Nos résultats, bien reproductibles, confirment la croissance d'une monocouche ordonnée sur Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ et permettent de préciser la nature de sa structure électronique, qui correspond à un isolant avec une bande interdite de l'ordre de ~ 1 eV.

Des résultats analogues, tout-à-fait originaux, obtenus sur le substrat B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ suggèrent que les atomes d'Ag avec leurs orbitales 3d très étendues ne jouent pas forcément un rôle fondamental pour stabiliser la monocouche de silicène, qui adopte dans ce cas la structure électronique d'un isolant avec une bande interdite encore plus grande, de l'ordre de 2 eV. Si elle se confirme, la présence de telles bandes interdites est probablement intéressante pour de potentielles applications en nanoélectronique, dans des dispositifs capables de fonctionner à température ambiante. En revanche, l'absence de cônes de Dirac aux points \bar{K} , inhérente à la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ du silicène, est une moins bonne nouvelle, mais les deux caractéristiques sont de toute façon antagonistes. D'un point de vue plus fondamental, il paraît absolument nécessaire de prendre en compte de potentiels effets de forte corrélation électronique pour comprendre et simuler l'énergie élevée des premières bandes de conduction, que notre travail met, pour la toute première fois, en évidence.

Enfin, comme nous l'avons indiqué au chapitre 4, la résolution limitée du LEED et de l'(AR)IPES ne nous permet pas de vérifier la valeur du paramètre de maille mesuré par STM et diffraction des rayons X (GIXRD) pour le silicène/Si-Ag par De Padova *et al.* [41][42]. Dans ces études, le paramètre de maille expérimental du silicène/Ag/Si vaut 6.40 ± 0.05 Å, à comparer avec la valeur de 6.65 ± 0.05 Å caractéristique du substrat Ag/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, soit moins de 4% de différence. En l'absence de mesures STM, il est sans doute présomptueux de conclure définitivement à la présence de silicène sur les deux substrats. Nous devrions évidemment réaliser ce type de mesures, en particulier sur B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ où elles pourraient être originales. Dans les perspectives ouvertes par ce travail, nous voudrions également tenter la synthèse du silicène sur du graphène hétéroépitaxié sur 6H-SiC(0001) ou 6H-SiC(000-1), les terminaisons Si et C de la face basale du carbure de silicium hexagonal. Le dépôt de Si sur ces surfaces est bien connu, puisqu'il est notamment utilisé, à haute température, pour reconstituer la bonne stoechiométrie d'un substrat appauvri en Si. Pour éviter le phénomène d'intercalation du Si sous le graphène, il s'agirait d'utiliser des températures de dépôt similaires à celles de ce travail, une plage de températures peu élevées (entre 200 et 300°C), que l'équipe « *Nanostructuration* » n'a pas forcément testée au cours de ses nombreux

5. Conclusions générales

travaux sur le sujet. Une difficulté potentielle en (AR)IPES sera d'extraire un éventuel signal du silicène dans un spectre du graphène riche en structures. D'autre part, la terminaison Si 6H-SiC(0001) enrichie en Si possède elle aussi une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, avec un paramètre de maille réduit par rapport à Si, qui permettrait de tester l'influence de ce paramètre sur la croissance de couches 2D ordonnées de Si. Il serait aussi très intéressant d'étudier l'évolution de la structure électronique du silicène synthétisé sur les substrats (Ag)B:Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ lors de l'adsorption de fullerènes, pour pouvoir comparer avec l'adsorption de ces molécules sur les reconstructions habituelles du Si [135][136].

Bibliographie

- [1] L. Zhang, P. Bampoulis, A. N. Rudenko, Q. Yao, A. van Houselt, B. Poelsema, M. I. Katsnelson, "**Structural and Electronic Properties of Germanene on MoS₂**", Phys. Rev. Lett., **116**, 256804, (2016).
- [2] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, R. Thomale, J. Schäfer, R. Claessen "**Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material**" Science, **357**, 6348, (2017).
- [3] N. Barrett, E. E. Krasovskii, J.-M. Themlin and V. N. Strocov "**Elastic scattering effects in the electron mean free path in a graphite overlayer studied by photoelectron spectroscopy and LEED**", Phys. Rev. B, 035427 , **71**, (2005).
- [4] K. Takeda and K. Shiraishi, "**Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite**", Phys. Rev. B, **50**, 14916, (1994).
- [5] G. G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon, "**Electronic structure of silicon-based nanostructures**", Phys. Rev. B, **76**, 075131, (2007).
- [6] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, "**Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium**", Phys. Rev. Lett., **102**, 236804, (2009).
- [7] M. R. Tchalala, M. A. Ali, H. Enriquez, A. Kara, A. Lachgar, S. Yagoubi, E. Foy, E. Vega, A. Bendounan and M. G Silly, "**Silicon sheets by redox assisted chemical exfoliation**", J. Phys. Condens. Matter, **25**, 442001, (2013)
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "**Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**" Science, **306**, 5696, (2004).
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov "**Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene**", Nature, **438**, 7065, (2005).
- [10] J. A. Yan, W. Y. Ruan, and M. Y. Chou, "**Electron-phonon interactions for optical-**

- phonon modes in few-layer graphene: First-principles calculations**", Phys. Rev. B - Condens. Matter, **79**, 115443, (2009).
- [11] Y.P. Lin, "**Functionalization of two-dimensional nanomaterials based on graphene**", thèse, Aix Marseille Université, (2015).
- [12] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, "**Graphene-like two-dimensional materials**", Chem. Rev, **113**, 5, (2013).
- [13] A. Molle, C. Grazianetti, L. Tao, D. Taneja, M. H. Alam, and D. Akinwande, "**Silicene, silicene derivatives, and their device applications**", Chem. Soc. Rev., **47**, 16, (2018).
- [14] V. Ongun Özçelik, D. Kecik, E. Durgun, and S. Ciraci, "**Adsorption of group IV elements on graphene, silicene, germanene, and stanene: dumbbell formation**", J. Phys. Chem. C, **119**,1, (2015).
- [15] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet and G. Le Lay, "**Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon**", Phys. Rev. Lett., **108**, 15, pp. 1–5, (2012).
- [16] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak and A. K. Geim, "**Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer**", Phys. Rev. Lett., **100**, 1, (2008).
- [17] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klimac, G. Fudenberg, J. Honec, P. Kima, H. L. Stormer, "**Ultrahigh electron mobility in suspended graphene**", **146**, 9-10, (2008).
- [18] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, "**Fine Structure Constant Defines visual transparency of graphene**", Science, **320**, 5881, (2008).
- [19] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "**Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene**," Science, **321**, 5887, (2008).
- [20] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, "**Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene**", Nano Lett, **8**, 3, (2008).
- [21] Yu-Pu. Lin, Y. Ksari, D. Aubel, S. Hajjar-Garreau, G. Borvon, Y. Spiegel, L. Roux, L. Simon, J. -M. Themlin, "**Efficient and low-damage nitrogen doping of graphene via plasma-based methods**" Carbon, **100**, 337–344, (2016).

- [22] Y. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, and C. Laubschat, "**Rashba effect in the graphene/Ni(111) system**", Phys. Rev. Lett., **100**, 10, (2008).
- [23] L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger, "**Epitaxial graphene on Cu(111)**", Nano Lett., **10**, 9, (2010).
- [24] J. Coraux, A. T. N. Diaye, C. Busse, T. Michely, "**Structural Coherency of Graphene on Ir (111)**", 8, 2 , (2008).
- [25] M. Gao, Y. Pan, L. Huang, H. Hu, L. Z. Zhang, H. M. Guo, S. X. Du and H.-J. Gao "**Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111)**", Appl. Phys. Lett., **98**, 033101, (2011).
- [26] M. Scarselli, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, "**Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes**", J. Phys. Condens. Matter, **24**, 31, (2012).
- [27] P. C. Hohenberg, "**Existence of long-range order in one and two dimensions**", Phys. Rev., **158**, 383, (1967).
- [28] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "**The rise of graphene**", Nat. Mater., **6**, 183-191, (2007).
- [29] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "**The electronic properties of graphene**", Rev. Mod. Phys., **81**, 109, (2009).
- [30] M. Omidian, N. Néel, E. Manske, J. Pezoldt, Y. Lei, and J. Kröger, "**Structural and local electronic properties of clean and Li-intercalated graphene on SiC(0001)**", Surf. Sci., **699**, 121638, (2020).
- [31] T. Iwasaki, A. A. zakharov, T. Eelbo, M. Wasniowska, R. Wiesendanger, J. H. Smet, U. Starke "**Formation and structural analysis of twisted bilayer graphene on Ni(111) thin films**", Surf. Sci., **625**, 44, (2014).
- [32] D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, and V. K. Adamchuk, "**Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties**" Nano Lett, **11**, 12 , (2011).
- [33] I. N. Yakovkin, "**Spin-orbit band gaps and destruction of Dirac cones**", Surf. Sci., **662**, 1-5, (2017).
- [34] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, and M. Bhaskaran, "**Elemental analogues**

- of graphene: Silicene, germanene, stanene, and phosphorene"**, *Small*, **11**, 6,(2015).
- [35] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet and G. Le Lay, "**Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene**", *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 183102,(2010).
- [36] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet and B. Aufray "**Epitaxial growth of a silicene sheet,**" *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 22, (2010).
- [37] A A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, "**Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films**", *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 245501, (2012).
- [38] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wil. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W. A. Hofer and H. J. Gao, "**Buckled silicene formation on Ir(111)**", *Nano Lett.*, **13**, 2, (2013).
- [39] T. Aizawa, S. Suehara, and S. Otani, "**Silicene on zirconium carbide (111),**" *J. Phys. Chem. C*, **118**, 40, (2014).
- [40] M. De Crescenzi, I. Berbezier , M. Scarselli , P. Castrucci , M. Abbarchi , A. Ronda , F. Jardali , J. Park and H. Vach "**Formation of Silicene Nanosheets on Graphite,**" *ACS Nano*,**10**, 12, (2016).
- [41] P. De Padova, H. Feng , J. Zhuang , Z. Li, A. Generosi , B. Paci , C. Ottaviani, C. Quaresima, B. Olivieri, M. Krawiec and Y. Du, "**Synthesis of Multilayer Silicene on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag**", *J. Phys. Chem. C*, **121**, 48, (2017).
- [42] P. De Padova, A. Generosi, B. Paci, C. Ottaviani, C. Quaresima, B. Olivieri, M. Kopciuszynski, L. Zurawek, R. Zdyb and M. Krawiec, "**New findings on multilayer silicene on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Ag template**", *Materials*, **12**, 2258, (2019).
- [43] C. C. Liu, W. Feng, and Y. Yao, "**Quantum spin Hall effect in silicene and two-dimensional germanium**", *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 076802, (2011).
- [44] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu and J. Lu, "**Tunable Bandgap in Silicene and Germanene**", **12**, 1, (2012).
- [45] N. D. Drummond, V. Zólyomi, and V. I. Fal'Ko, "**Electrically tunable band gap in silicene**", *Phys. Rev. B - Condens. Matter.*, **85**, 075423, (2012).
- [46] A. Kara, H. Enriquez , A. P. Seitsonen , L. C. Lew Yan Voon , S. Vizzini, B. Aufray, H.

- Oughaddou, "**A review on silicene - New candidate for electronics**", Surf. Sci., **67**, 1, (2012)
- [47] R. Arafune, C. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, "**Structural transition of silicene on Ag(111)**", Surf. Sci., **608**, 300, (2013).
- [48] H. X. Zhong, R. G. Quhe, Y. Y. Wang, J. J. Shi, and J. Lü, "**Silicene on substrates: A theoretical perspective**," Chinese Phys. B, **24**, 8, (2015)
- [49] L. Chen, C. Liu, B. Feng, X. He, P. Cheng, Z. Ding, S. Meng and K. Wu, "**Evidence for Dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon**", Phys. Rev. Lett., **109**, 5, (2012).
- [50] C. L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, N. Takagi, "**Substrate-induced symmetry breaking in silicene**", Phys. Rev. Lett., **110**, 7, (2013)..
- [51] L. Feng, K. Yabuoshi, Y. Sugimoto, J. Onoda, M. Fukuda, and T. Ozaki, "**Structural identification of silicene on the Ag(111) surface by atomic force microscopy**", Phys. Rev. B, **98**, 19, (2018).
- [52] H. Liu, H. Feng, Y. Du, J. Chen, K. Wu, and J. Zhao, "**Point defects in epitaxial silicene on Ag(111) surfaces**", 2D Mater., **3**, 2, (2016).
- [53] S. Cahangirov, M. Audiffred, P. Tang, A. Iacomino, W. Duan, G. Merino and A. Rubio, "**Electronic structure of silicene on Ag (111): Strong hybridization effects**", Phys. Rev. B, **88**, 035432, (2013).
- [54] S. Sadeddine, H. Enriquez, A. Bendounan, P. K. Das, I. Vobornik, A. Kara, A. J. Mayne, F. Sirotti, G. Dujardin and H. Oughaddou, "**Compelling experimental evidence of a Dirac cone in the electronic structure of a 2D Silicon layer**" Sci. Rep., **7**, 44400, (2017).
- [55] M. Švec, P. Hapala, M. Ondráček, P. Merino, M. Blanco-Rey, P. Mutombo, M. Vondráček, Y. Polyak, V. Cháb, J. A. Martín Gago and P. Jelínek, "**Silicene versus two-dimensional ordered silicide: Atomic and electronic structure of Si- (19 × 19)R23.4°/Pt(111)**" Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., **89**, 201412, (2014).
- [56] P. Reinke and P. Oelhafen, "**In situ photoelectron spectroscopy investigation of silicon cluster growth on fullerene surfaces**", Phys. Rev. B, **71**, 4, (2005).

- [57] F. C. Bocquet, "**Du fullerène au graphène : Etudes spectroscopiques de l'interaction de systèmes π -conjugués avec des surfaces solides**", Thèse, Aix Marseille Université, (2012).
- [58] C. Burggraf, B. Carrière, S. Goldsztaub, "**Spectrométrie des électrons Auger**", **11**, 13, (1976).
- [59] N. V. Smith and D. P. Woodruff, "**Inverse photoemission from metal surfaces**", Prog. Surf. Sci., **21**, 4, (1986).
- [60] P. W. Erdman and E. C. Zipf, "**Low-voltage, high-current electron gun**," Rev. Sci. Instrum., **53**, 225, (1982).
- [61] V. Dose, "**Momentum-resolved inverse photoemission**", Surf. Sci. Rep., **5**, 8, (1985).
- [62] C. L. Kane and E. J. Mele, "**Z₂ topological order and the quantum spin hall effect**" Phys. Rev. Lett., **95**, 146802, (2005).
- [63] C. L. Kane and E. J. Mele, "**Quantum Spin hall effect in graphene**", Phys. Rev. Lett., **95**, 226801, (2005).
- [64] A. Molle, J. Goldberger, M. Houssa, Y. Xu, S. C. Zhang, and D. Akinwande, "**Buckled two-dimensional Xene sheets**", Nat. Mater., **16**, 163, (2017).
- [65] C. R. Hubbard, H. E. Swanson, and F. A. Mauer, "**A silicon powder diffraction standard reference material**", J. Appl. Cryst, **8**, 45–48, (1975).
- [66] S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, and T. Nagao, "**Structures and electronic transport on silicon surfaces**", Prog. Surf. Sci., **60**, 5, (1999).
- [67] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, "**Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon**", J. Chem. Phys., **30**, 917, (1959).
- [68] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, "**7 × 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space**", Phys. Rev. Lett., **50**, 120, (1983).
- [69] K. Takayanagi and Y. Tanishiro, "**Dimer-chain model for the 7×7 and the 2×8 reconstructed surfaces of Si (111) and Ge(111)**", Phys. Rev. B, **34**, 2, (1986).
- [70] Y. L. Wang, H. M. Guo, H. Huang, Z. H. Qin, H. F. Ma and H. J. Gao "**Toward a detailed understanding of Si(111)-7×7 surface and adsorbed ge nanostructures: Fabrications, structures, and calculations**", J. Nanomater., 18, 874213, (2008).

- [71] H. Huang, S. Y. Tong, J. Quinn and F. Jona "Atomic structure of Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-B by dynamical low-energy electron diffraction", Phys. Rev. B, vol. **41**, 3276, (1990).
- [72] H. Q. Shi, M. W. Radny, and P. V. Smith, "Atomic and electronic structure of the K/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-B chemisorption system", Phys. Rev. B, **70**, 23, (2004).
- [73] E. Kaxiras, K. C. Pandey, F. J. Himpsel, and R. M. Tromp, "Electronic states due to surface doping: Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ B" Phys. Rev. B, **41**, 2, (1990).
- [74] T. M. Grehk, P. Mårtensson, and J. M. Nicholls, "Occupied and unoccupied surface states on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:B surface," Phys. Rev. B, **46**, 4, (1992).
- [75] K. J. Wan, X. F. Lin, and J. Nogami, "Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system" Phys. Rev. B, **47**, 20, (1993).
- [76] I. Matsuda, H. Morikawa, C. Liu, S. Ohuchi, S. Hasegawa, T. Okuda, T. Kinoshita, C. Ottaviani, A. Cricenti, M. D'angelo, P. Soukiassian, G. Le Lay "Electronic evidence of asymmetry in the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag structure" Phys. Rev. B, **68**, 085407, (2003).
- [77] H. M. Zhang, J. B. Gustafsson, and L. S. O. Johansson, "Surface atomic structure of Ag/Si (111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ", Phys. Rev. B, **74**, 201304, (2006).
- [78] H. Jeong, H. W. Yeom, and S. Jeong, "Adatom-induced variations of the atomic and electronic structures of Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag: A first-principles study", Phys. Rev. B, **77**, 235425, (2008).
- [79] J. M. Nicholls, F. Salvan, and B. Reihl, "Surface states of ordered Au, Ag, and Cu overlayers on Si(111) studied by inverse photoemission," Phys. Rev. B, **34**, 4295, (1986).
- [80] S. Menzli, A. Laribi, H. Mrezguia, I. Arbi, A. Akremi, C. Chefî, F. Chérioux, F. Palmino, "Photoelectron spectroscopic studies of ultra-thin CuPc layers on a Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-B surface", Surf. Sci., **654**, 39, (2016).
- [81] L. A. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, L. Moreau, B. Kierren, and D. Malterre, "Novel Bipolaronic ground state in K/Si(111):B", e-J. Surf. Sci. Nanotech., **7**, 259, (2009).
- [82] A. Novikov, "Experimental measurement of work function in doped silicon surfaces," Solid. State. Electron., **54**, 1, (2010).
- [83] J. -M. Themlin, I. Forbeaux, V. Langlais, H. Belkhir, and J. -M. Debever, "Unoccupied

- surface state on the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ of 6H-SiC(0001),** Europhys. Lett., **39**, 1, (1997).
- [84] S. Bouzidi, T. Angot, F. Coletti, J.-M. Debever, J. L. Guyaux, P. Thiry, "**Electronic structure of the prototypical As:Si(111)- 1×1 surface investigated by inverse photoemission spectroscopy**", Phys. Rev. B, **49**, 23, 1994.
- [85] K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto, T. Sato, M. Iwatsuki, M. Suzuki, T. Fukuda, "**Real-time observation of the Si(111):(7 \times 7)-(1 \times 1) phase transition by scanning tunneling microscopy**", Ultramicroscopy, **42–44**, 851, (1992).
- [86] J. Viernow, M. Henzler, W. L. O'Brien, F. K. Men, F. M. Leibsle, D. Y. Petrovykh, J. L. Lin, and F. J. Himpsel "**Unoccupied surface states on Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag**", Phys. Rev. B, **57**, 4, (1998).
- [87] I. Matsuda, T. Hirahara, M. Konishi, C. Liu, H. Morikawa, M. D'angelo and S. Hasegawa "**Evolution of Fermi surface by electron filling into a free-electronlike surface state**", Phys. Rev. B, **20**, 23, (2005).
- [88] N. Sato and S. Takeda, T. Nagao and S. Hasegawa, "**Electron standing waves on the si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface**", Phys. Rev. B, **59**, 3, (1999).
- [89] T. Hirahara, I. Matsuda, M. Ueno, and S. Hasegawa, "**The effective mass of a free-electron-like surface state of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface investigated by photoemission and scanning tunneling spectroscopies**", Surf. Sci., **563**, 1–3, (2004).
- [90] J. N. Crain, M. C. Gallagher, J. L. McChesney, M. Bissen, and F. J. Himpsel, "**Doping of a surface band on Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag**" Phys. Rev. B, **72**, 045312, (2005).
- [91] J. N. Crain, K. N. Altmann, C. Bromberger, and F. J. Himpsel, "**Fermi surfaces of surface states on Si(111)+Ag, Au**", Phys. Rev. B, **66**, (2002).
- [92] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "**Van der Waals heterostructures**", Nature, **499**, 419, (2013).
- [93] H. Oughaddou, H. Enriquez, M. Tchalala, H. Yildirim, A. J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M.A. Ali, A. Kara, "**Silicene, a promising new 2D material**", Surf. Sci., **90**, 1, (2015).
- [94] M. Houssa, A. Dimoulas, and A. Molle, "**Silicene: A review of recent experimental and theoretical investigations**", J. Phys. Condens. Matter, **27**, 25, (2015).

- [95] C. Léandri, H. Oughaddou, B. Aufray, J. M. Gay, G. Le Lay, A. Ranguis and Y. Garreau, "**Growth of Si nanostructures on Ag(0 0 1)**", Surf. Sci., **601**, 1,(2007).
- [96] C. Leandri, G. Le Lay, B. Aufray, C. Girardeaux, J. Avila, M. E. Davila, M. C. Asensio, C. Ottaviani, A. Cricenti, "**Self-aligned silicon quantum wires on Ag(1 1 0)**", Surf. Sci., **574**, 1, (2005).
- [97] G. Prévot, C. Hogan, T. Leoni, R. Bernard, E. Moyen, and L. Masson, "**Si Nanoribbons on Ag(110) Studied by Grazing-Incidence X-Ray Diffraction, Scanning Tunneling Microscopy, and Density-Functional Theory: Evidence of a Pentamer Chain Structure**", Phys. Rev. Lett., **117**, 276102, (2016).
- [98] R. Bernard, Y. Borensztein, H. Cruguel, M. Lazzeri, and G. Prévot, "**Growth mechanism of silicene on Ag(111) determined by scanning tunneling microscopy measurements and ab initio calculations**" Phys. Rev. B, **92**, 045415, (2015).
- [99] K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C. -L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai and N. Takagi, "**Determination of atomic positions in silicene on Ag(111) by low-energy electron diffraction**", Surf. Sci., **623**, 25–28, (2014).
- [100] P. M. Sheverdyeva, S. Kr. Mahatha, P. Moras, L. Petaccia, G. Fratesi, G. Onida and C. Carbone, "**Electronic States of Silicene Allotropes on Ag(111)**," ACS Nano, **11**, 975, (2017).
- [101] J. Zhuang, X. Xu, H. Feng, Z. Li, X. Wang, and Y. Du, "**Honeycomb silicon: a review of silicene**", Sci. Bull., **60**, 18, (2015).
- [102] P. De Padova ,P. Vogt, A. Resta, J. AvilaI. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. BruhnT. Hirahara, T. Shira, S. Hasegawa, M. C. Asensio, G. Le Lay "**Evidence of Dirac fermions in multilayer silicene**", Appl. Phys. Lett., **102**, 163106, (2013).
- [103] E. Salomon, R. El Ajjouri, G. Le Lay, and T. Angot, "**Growth and structural properties of silicene at multilayer coverage**", J. Phys. Condens. Matter, **26**, 185003, (2014).
- [104] K. Yabuoshi and Y. Sugimoto, "**Evidence for honeycomb-chained trimer structure of multilayer silicene on Ag(111) with noncontact atomic force microscopy**" Jpn. J. Appl. Phys., **58**, 2, (2019).

- [105] C. Kamal, A. Chakrabarti, A. Banerjee, and S. K. Deb, "**Silicene beyond mono-layers - Different stacking configurations and their properties**", *J. Phys. Condens. Matter*, **25**, 085508, (2013).
- [106] H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J Y. Hoarau, B. Aufray and J. P. Bibérian, "**Growth of silicene layers on Ag(111): Unexpected effect of the substrate temperature**", *J. Phys. Condens. Matter*, **24**, 17,(2012).
- [107] P. Vogt, P. Capiod, M. Berthe, A. Resta, P. De Padova, T. Bruhn, G. Le Lay and B. Grandidier "**Synthesis and electrical conductivity of multilayer silicene**", *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 021602, (2014).
- [108] L. Chen, H. Li, B. Feng, Z. Ding, J. Qiu, P. Cheng, K. Wu, S. Meng, "**Spontaneous symmetry breaking and dynamic phase transition in monolayer silicene**", *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 085504, (2013).
- [109] A. Curcella, R. Bernard, Y. Borensztein, A. Resta, M. Lazzeri, and G. Prévot, "**Determining the atomic structure of the (4×4) silicene layer on Ag(111) by combined grazing-incidence x-ray diffraction measurements and first-principles calculations**" *Phys. Rev. B*, **94**, 165438, (2016).
- [110] E. Cinquanta, "**Getting through the nature of silicene: An sp²-sp³ two-dimensional silicon nanosheet**", *J. Phys. Chem. C*, **117**, 32, (2013).
- [111] D. Chiappe, E. Scalise, E. Cinquanta, C. Grazianetti, B. van den Broek, M. Fanciulli, M. Houssa and A. Molle, "**Two-dimensional Si nanosheets with local hexagonal structure on a MoS₂ surface**", *Adv. Mater.*, **26**, 2096, (2014).
- [112] T. Aizawa, S. Suehara, and S. Otani, "**Silicene on Zirconium Carbide (111)**", *Phys. Chem, C*, **118**, 40, (2014).
- [113] S. K. Mahatha, P. Moras, P. M. Sheverdyayeva, V. Bellini, T. O. Montes, A. Locatelli, R. Flammioni, K. Horn, C. Carbone, "**Absence of Dirac cones in monolayer silicene and multilayer Si films on Ag (111)**", *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **219**, 2–8, (2017).
- [114] S. K. Mahatha, P. Moras , V. Bellini , , P. M. Sheverdyayeva , C. Struzzi , L. Petaccia and C. Carbone, "**Silicene on Ag(111): A honeycomb lattice without Dirac bands**", *Phys. Rev. B.*, **89**, 201416, (2014).

- [115] M. R. Tchalala, H. Enriquez, A. J. Mayne, A. Kara, G. Dujardin, M. A. Ali, H. Oughaddou "Atomic structure of silicene nanoribbons on Ag(110)" J. Phys. Conf. Ser., **491**, IMS-3, (2014).
- [116] A. Curcella, R. Bernard, Y. Borensztein, A. Resta, M. Lazzeri, and G. Prévot, "Structure and stability of silicene on Ag(111) reconstructions from grazing incidence x-ray diffraction and density functional theory", Phys. Rev. B, **99**, 20, (2019).
- [117] G. Kukucska, V. Zólyomi, and J. Koltai, "Characterization of epitaxial silicene with Raman spectroscopy", Phys. Rev. B, **98**, 075437, (2018).
- [118] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen and K. Wu "Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111)", Nano Lett., **12**, 7, (2012).
- [119] Y. Makoudi, J. Jeannoutot, F. Palmino, F. Chérioux, G. Copie, C. Krzeminski, F. Cleri and B. Grandidier, "Supramolecular self-assembly on the B-Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° surface: From single molecules to multicomponent networks", Surf. Sci. Rep., **72**, 316–349, (2017).
- [120] P. J. Boddy, "Semiconductor Surfaces" Surf. Sci., **4**, 320, (1966).
- [121] T. Shirai, T. Shirasawa, T. Hirahara, N. Fukui, T. Takahashi, and S. Hasegawa, "Structure determination of multilayer silicene grown on Ag(111) films by electron diffraction: Evidence for Ag segregation at the surface," Phys. Rev. B, **90**, 039902, (2014).
- [122] T. Yamagami, J. Sone, K. Nakatsuji, and H. Hirayama, "Surfactant role of Ag atoms in the growth of Si layers on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag substrates", Appl. Phys. Lett., **105**, 151603, (2014).
- [123] H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato, and S. Hasegawa, "Asymmetric structure of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface", Surf. Sci., **429**, 509, (1999).
- [124] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, and M. A. Phillips, "Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies", Nature, **424**, 1029, (2003).
- [125] E. Annese, A. Rosi, J. Fujii, and K. Sakamoto, "FePc / Metal Interfaces Driven by the Electronic States of Different Low-Dimensional Ag Structures Formed on Si(111)", J. Phys. Chem. C, **119**, 34, (2015).

- [126] G. H. Kim and S. Jeong, “**Adsorption and electronic structures of Na adatoms on the Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface,**” J. Korean Phys. Soc., **60**, 1390, (2012).
- [127] H. M. Zhang, K. Sakamoto, R.I. G. Uhrberg, " **Surface electronic structure of K- and Cs-induced $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ phases on Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$,** Phys. Rev. B., **70**, 245301, (2004).
- [128] M. Chen and M. Weinert, "**Layer k-projection and unfolding electronic bands at interfaces**", Phys. Rev. B, vol. **98**, 245421, (2018).
- [129] W. C. Fan, A. Ignatiev, H. Huang, and S. Y. Tong, “**Observation and structural determination of ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° reconstruction of the Si(111) surface,**” Phys. Rev. Lett., **62**, 13,(1989).
- [130] F. Ancilotto, A. Selloni and E. Tosatti "**Theory of vacancy-stabilized ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) displacive reconstruction of the clean Si(111) surface**", Phys. Rev. B, **43**, 14726, (1991)
- [131] P. Kocán, O. Krejčí, and H. Tochihara, “**Anomalous structural evolution and 3×3 reconstruction of a clean Si(111) surface observed after thermal desorption of thallium,**” J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., **33**, 021408, (2015).
- [132] J. Chen, Y. Du, Z. Li, W. Li, B. Feng, J. Qiu, P. Cheng, S. X. Dou, L. Chen, K. Wu, "**Delocalized Surface State in Epitaxial Si (111) Film Superstructure with Spontaneous $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Superstructure**", Scientific Reports, **5**, 13590, (2015).
- [133] A. Curcella, R. Bernard, Y. Borensztein, M. Lazzeri, and G. Prévot, “**The mechanism for the stabilization and surfactant properties of epitaxial silicene,**” Nanoscale, **10**, 5, (2018).
- [134] D. Bozyigit, N. Yazdani, M. Yarema, O. Yarema, W. Matteo, M. Lin, S. VolkK. Vuttivorakulchai, M. Luisier, F. JuranyiV. Wood "**Soft surfaces of nanomaterials enable strong phonon interactions**", Nature, **531**, 618, (2016).
- [135] P. J. Moriarty, “**Fullerene adsorption on semiconductor surfaces,**” Surf. Sci. Rep., **65**, 7, (2010).
- [136] F. C. Bocquet, L. Giovanelli, Y. Ksari, T. Ovrachenko, A. J. Mayne, G. Dujardin, F Spillebout, P. Sonnet, F. Bondino, E Magnano "**Peculiar covalent bonding of C₆₀/6H-SiC(0001)-(3 × 3) probed by photoelectron spectroscopy**", J. Phys. Condens. Matter, **30**, 50, (2018).

Annexe 1 :

Le siliciumEspace direct et espace réciproque

Le silicium est un élément chimique de structure cristallographique diamant de groupe formé de deux structures cubiques à faces centrés décalé l'un par rapport à l'autre de $\frac{1}{4}$ de la diagonale (figure 3). Son paramètre de maille est égal à 5.43\AA .

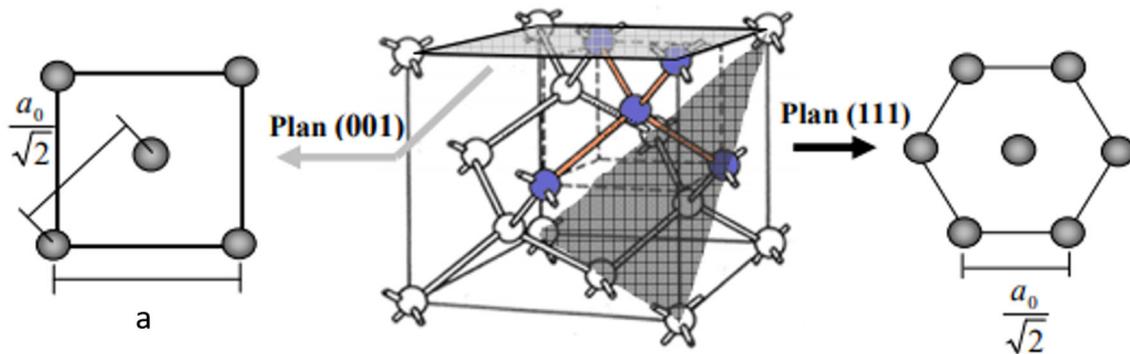


Figure 1 : structure cristalline du silicium et plan (111)

Le plan Si(111) est un plan constitué d'atomes de Si possédant un arrangement hexagonal. La densité d'atomes de Si en surface est égale à $d_{\text{Si}(111)} = 7,83 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Les vecteurs de base du réseau direct du plan Si(111) présentés dans la figure 2 sont donnés par :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3})$$

Avec a est la distance entre deux atomes du silicium $d_{\text{Si-Si}}$ dans le plan Si(111), d'où $a_{(111)} = 3.84\text{\AA}$

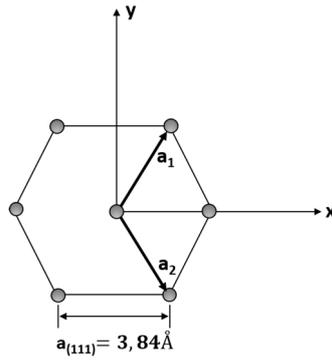


Figure 2 : Réseau direct et vecteurs de base du plan Si(111)

Le réseau réciproque du plan (111) du silicium est déterminé par les relations suivantes :

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi$$

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = 0$$

$$\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = 2\pi$$

$$\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 = 0$$

D'où, les deux vecteurs du réseau réciproque du plan Si(111) sont donnés par

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$$

La valeur du vecteur du réciproque b_1 ainsi que celle du vecteur b_2 est donnée par l'expression suivante :

$$|b_1| = |b_2| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$$

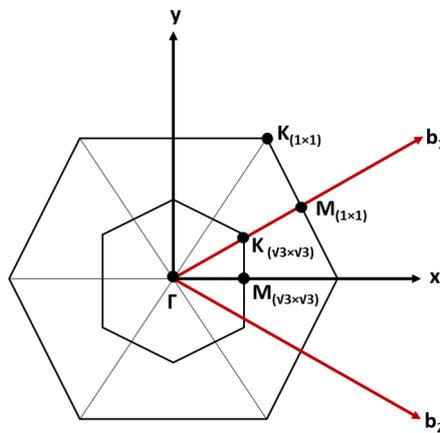


Figure 3 : représentation du vecteurs du réseau réciproque di Si(111), première zone du Brillouin de la (1×1) et celle de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$

La première zone du Brillouin de la Si(1×1) est définie à partir des vecteurs du réseau réciproque. Elle a une forme hexagonale de points de hautes symétrie $\bar{\Gamma}$, \bar{M} , \bar{K} . la zone de Brillouin de la ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) est de même hexagonale tournée de 30° par rapport à celle de la (1×1). Nous avons déterminé les bords de la zone selon les directions de hautes symétries de la première zone de Brillouin de la (1×1) ainsi que celle de la ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). Les valeurs correspondantes sont :

$$\bar{\Gamma} - \bar{M}_{(1\times 1)} = \frac{\|\vec{b}_1\|}{2} = 0.945 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\bar{\Gamma} - \bar{K}_{(1\times 1)} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Gamma M_{(1\times 1)} = 1.091 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\bar{\Gamma} - \bar{M}_{\sqrt{3}} = \frac{\Gamma k_{(1\times 1)}}{2} = 0.545 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\bar{\Gamma} - \bar{K}_{\sqrt{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Gamma M_{(\sqrt{3}\times\sqrt{3})} = 0.630 \text{ \AA}^{-1}$$

Annexe 2 :

Pour l'ajustement du pic de l'état de surface S_1 de la surface $\text{Ag/Si}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, nous avons utilisé une gaussienne multipliée par une distribution de Fermi-Dirac centrée sur l'énergie de Fermi E_F , le tout affecté d'un bruit de fond de type intégral comme présenté dans la figure 4.

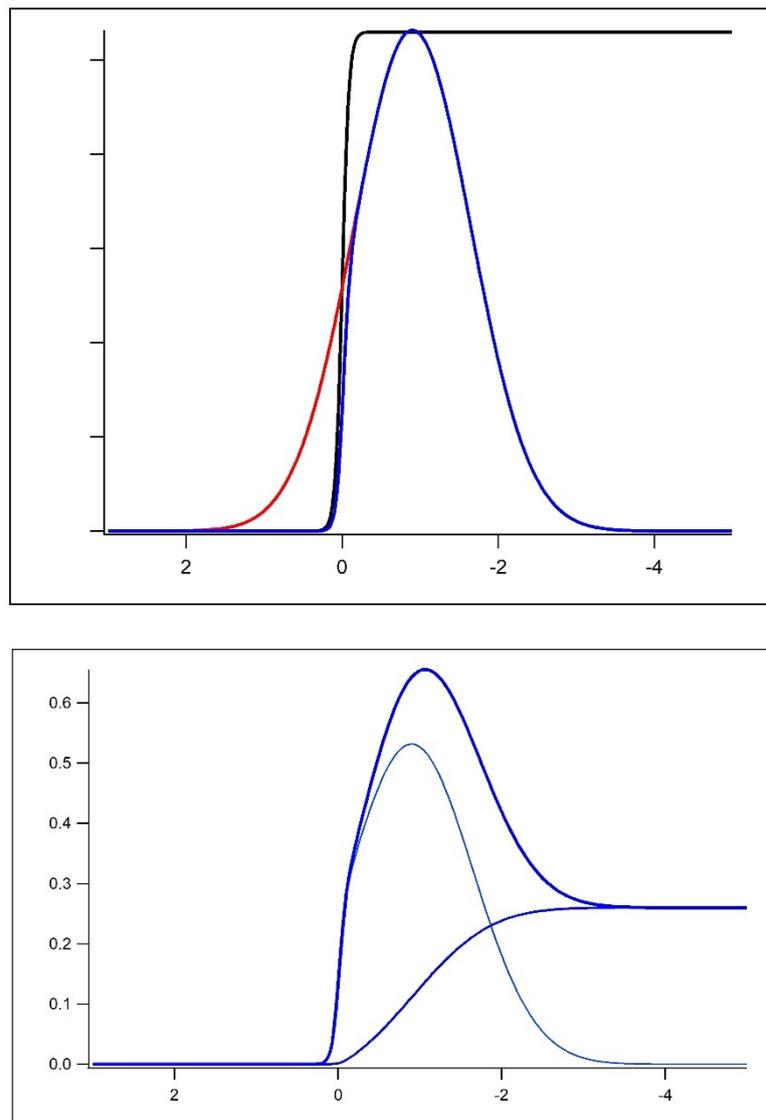


Figure 4 : Représentation d'une gaussienne multipliée par une distribution de Fermi-Dirac.

Croissance et propriétés électroniques du silicène hétéroépitaxié sur B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°

Résumé : Ce travail expérimental porte sur la synthèse du silicène hétéroépitaxié sur des substrats Si(111) passivés par des atomes de bore ou d'argent. Nous avons déposé des atomes de Si sur les substrats B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° préparés sous ultra-vide et maintenus à température contrôlée (respectivement ~ 300 et $\sim 200^\circ\text{C}$). L'adsorption à température contrôlée d'une quantité de Si proche d'une monocouche sur les substrats B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° préparés sous ultra-vide, à base d'adatoms de Si et de trimères d'Ag, mène à la formation, sur chaque substrat, d'une couche bidimensionnelle de Si, compacte et bien ordonnée, qui adopte la symétrie du substrat, que nous attribuons au silicène hétéroépitaxié.

Nous avons étudié les propriétés structurales, chimiques et électroniques du silicène hétéroépitaxié par la diffraction des électrons lents (LEED), la spectroscopie des électrons Auger (AES) et la spectroscopie de photoémission inverse résolue angulairement (IPES/ARIPES). Cette technique très sensible à l'extrême surface des matériaux permet la détection d'états électroniques inoccupés proches du niveau de Fermi, ainsi que la détermination de leur dispersion $E_n(\mathbf{k})$ le long de directions de haute symétrie.

La mesure du courant absorbé (TCS) et l'évolution du travail d'extraction indiquent de fortes perturbations des propriétés électroniques de la couche de charge d'espace du substrat, dont l'apparition de dipôles de surface. On constate la disparition des états de surface de chaque substrat, remplacés par de nouveaux états électroniques U_B et U_0 caractéristiques, aux profils de dispersion sans rapport avec la symétrie ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Sur Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, la disparition de l'état bidimensionnel S_1 d'électrons quasi-libres, à la dispersion parabolique, provoque une transition métal/isolant. Les positions énergétiques des états U_B et U_0 , éloignées de E_F , indiquent une interaction significative avec le substrat, bien que non-covalente, impliquant une répartition de la charge de valence spatialement inhomogène sur les deux sous-réseaux Si du silicène « bucklé » considéré comme une bicouche de Si. Mesurés par ARIPES, les profils de la dispersion des états inoccupés U_B et U_0 caractéristiques de la couche 2D ordonnée de Si apparaissent compatibles avec la symétrie d'une monocouche de silicène orientée, qui fait correspondre la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ de la première zone de Brillouin de la reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° avec la direction $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\text{Silicene}}$ du silicène. La largeur limitée de la dispersion de ces états (resp. ~ 0.3 et ~ 0.45 eV) indique de fortes masses effectives pour les électrons, et suggèrent que des effets de fortes corrélations électroniques puissent expliquer les larges bandes interdites mesurées dans ce travail (resp. 2 eV et ~ 1 eV).

Mots-clés : silicène, matériaux 2D, photoémission inverse, hétéroépitaxie, structure électronique, spectroscopies électroniques.

Synthesis and electronic properties of silicene grown on B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° and Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° by heteroepitaxy

Abstract : We realized the heteroepitaxy of silicene on Si(111) substrates passivated in two ways, either by B or Ag atoms. We deposited Si atoms on the UHV-prepared substrates B:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° and Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° kept at controlled temperatures of resp. ~ 300 and 200°C . We investigated the structural, chemical and electronic properties of heteroepitaxial silicene using LEED, AES and (angular-resolved) inverse photoemission spectroscopy (IPES/ARIPES). This surface-sensitive technique allows to detect unoccupied electronic states close to the Fermi level, and to follow their dispersion $E(\mathbf{k})$ along high-symmetry directions.

According to LEED, the adsorption of roughly one monolayer of Si on both substrates at controlled temperatures leads to the formation of a compact Si bidimensional layer which adopts the ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° symmetry of the substrates. Target current spectroscopy and the evolution of the work function indicate strong perturbations of the substrate space-charge layer, while IPES reveals the disappearance of the surface states characteristic of each substrate. On Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, the disappearance of the well-known S_1 « free-electron-like » surface state induces a metal/insulator transition. Instead of these surface states, new unoccupied electronic states U_B and U_0 appear which are associated to silicene on each substrate, with dispersions profiles which do not show the characteristics of a ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° symmetry. Their limited overall bandwidths (resp. ~ 0.3 and ~ 0.45 eV) indicate rather large effective masses for electrons and suggest possible correlation effects which could justify the rather large values of the measured bandgaps (resp. 2 eV and ~ 1 eV).

The positions of U_B and U_0 , far from the Fermi level, manifest a non-covalent but sizable silicene/substrate interaction, with a partial localization of the valence electronic charge on one of the Si sublattices. The dispersion profiles of U_B and U_0 measured by ARIPES are compatible with the symmetry of a silicene layer with the $\bar{\Gamma}-\bar{K}_{\text{Silicene}}$ direction oriented along the $\bar{\Gamma}-\bar{M}_{\sqrt{3}}$ direction of the reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°.

Keywords : silicene, 2D materials, inverse photoemission, heteroepitaxy, electronic structure, electron spectroscopies.