

Etudes d'interfaces terre rare/semi-conducteur et réalisation de croissances nanostructurées: Er/Si, Sm/Si et Pb/Sm-Si

F. Palmino

▶ **To cite this version:**

F. Palmino. Etudes d'interfaces terre rare/semi-conducteur et réalisation de croissances nanostructurées: Er/Si, Sm/Si et Pb/Sm-Si. Physique [physics]. Université de Franche-Comté, 2003. tel-00091968

HAL Id: tel-00091968
https://theses.hal.science/tel-00091968

Submitted on 7 Sep 2006

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

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

THÈSE D'HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Etudes d'interfaces terre rare/semiconducteur et réalisation de croissances nanostructurées: Er/Si, Sm/Si et Pb/Sm-Si

Frank Palmino

24 novembre 2003

A MA FEMME
A MES ENFANTS
A MES PARENTS...

"Il y a plein de place en bas de l'échelle ! Considérons la possibilité de faire un objet très petit, à l'image des cellules, aussi petit et aussi fonctionnel, que nous puissions commander, et qui exerce une fonction à cette échelle !...Qu'est-ce que cela voudrait dire ? La chimie reviendrait alors à placer les atomes un par un exactement à la position voulue !... Mais actuellement, nous devons toujours accepter les arrangements atomiques que la nature nous impose. Je ne doute pas que, lorsque nous aurons quelque contrôle sur l'arrangement des objets à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède une gamme possible de propriétés énormement plus étendue, et qu'avec nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses."

Richard Feynman 1959, prix Nobel de Physique

Cette révolution, nous la vivons aujourd'hui. C'est ce qu'on appelle la "nanoscience" ou "nanotechnologie". Limitée, à ses débuts, au seul domaine de la physique des semi-conducteurs, cette nanoscience a rapidement envahi la quasi-totalité des domaines scientifiques (physique, chimique, biologique...). On pourrait pres que parler de "nano-mania"... Aujourd'hui on étudie, on observe, on manipule, on crée à l'échelle atomique et moléculaire. Les enjeux scientifiques et économiques pour les années à venir sont réellement énormes.

Nous avons la chance, en tant que scientifique, de suivre depuis quelques années tous ces bouleversements. Nous avons le privilège en tant que chercheur de pouvoir y contribuer.

Table des matières

Remerciements **3**

Introduction Générale **5**

1 Les interfaces Er/Si(111) et Er/SiB(111) **13**
1.1 L'interface Er/Si(111) : $ErSi_2$ et $ErSi_{1,7}$ . . . 13
1.1.1 Introduction . . . 13
1.1.2 Formation du siliciure . . . 13
1.1.3 Le siliciure d'erbium 2D : $ErSi_2$ . . . 15
1.1.4 Le siliciure d'erbium 3D $ErSi_{1,7}$ . . . 17
1.2 Le mode de croissance de l'interface Er/Si(111) . . . 20
1.2.1 Introduction . . . 20
1.2.2 Le mode de croissance par STM . . . 21
1.3 L'interface Er/SiB(111) . . . 25
1.3.1 Le Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\, R30°$ . . . 25
1.3.2 Les siliciures $ErSi_2/SiB$ et $ErSi_{1.7}/SiB$ . . . 26
1.3.2.1 Résultats ISS et photoémission . . . 26
1.3.2.2 Les résultats STM . . . 29
1.3.3 Le mode de croissance de l'interface Er/SiB . . . 29
1.4 Conclusion . . . 32

2 L'interface Sm/Si (111) **35**
2.1 Introduction . . . 35
2.2 Les structures de l'interface Sm/Si(111) . . . 36
2.2.1 La reconstruction (3x2) : modèle HCC . . . 37
2.2.1.1 STM (états vides) et LEED . . . 38
2.2.1.2 Dépendance en tension des images STM . . . 39
2.2.1.3 Modèle HCC et images STM simulées . . . 41
2.2.2 Les structures (n×1) et (n×2) . . . 45
2.2.2.1 La reconstruction (8×2) . . . 45
2.2.2.2 La reconstruction (5×1) . . . 47
2.2.2.3 La reconstruction (7×1) . . . 49
2.2.3 L'interface au-delà de 2/3 de monocouche . . . 51

2.2.4 Le siliciure de samarium 2D et 3D 51
2.3 Conclusion 53

3 Systèmes auto-organisés et Perspectives **57**
3.1 Introduction 57
3.2 L'interface Pb-Sm/Si 58
3.2.1 L'interface Pb-Sm/Si(111) (3×2) 59
3.2.2 L'interface Pb-Sm/Si(111)-(7×1) 60
3.2.3 L'interface Pb-Sm/Si(111)-(8×2) et (5×1) 62
3.3 Les champs de contraintes 62
3.4 Nanostructuration de l'interface SiB 65
3.5 Conclusion 66

Conclusion Générale **69**

Annexe : Liste des publications **71**

Remerciements

L'écriture de ce mémoire me donne l'occasion de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à mes travaux depuis ces dix dernières années.

*Le **Pr. Jean Claude Labrune** est le fondateur de l'équipe, qui comporte aujourd'hui trois Maîtres de Conférences et dont les recherches sont orientées vers l'étude des surfaces, des interfaces et des nanostructures. J'ai pu depuis sa création travailler à ses côtés et participer au développement de cette équipe en démarrant une thématique "nanoscience" dans l'université de Franche-Comté. Il a accepté de me confier le co-encadrement de deux thésards. Nos efforts ont été récompensés puisqu'en quelques années, l'équipe a intégré une unité mixte de recherche du CNRS. Nous avons entretenu depuis 10 ans d'excellents rapports, aussi bien sur un plan professionnel que personnel et je le remercie profondément de toute l'attention qu'il a portée à mon égard.*

*Je remercie également **le Pr. Bernard Cretin** d'avoir accepté de présider ce jury. Il a toujours eu un regard pertinent sur nos activités scientifiques. Les différentes discussions que j'ai pu avoir avec lui ont toujours été très enrichissantes.*

***Michel de Labachelerie**, directeur de recherche du CNRS, est spécialiste des microtechniques. Il a toujours montré un grand intérêt pour les activités de nanosciences et de nanotechnologies que nous développons au sein de l'équipe. Je suis très heureux qu'il ait accepté d'examiner mon travail et d'être membre du jury.*

*Je tiens à remercier particulièrement le **Pr. Guy LeLay**, **Jean Massies**, directeur de recherche du CNRS et le **Pr. Carmelo Pirri**, d'avoir accepté de participer à ce jury et de juger ce travail. Leurs connaissances dans le domaine des surfaces et interfaces métal/semiconducteur font références. Je suis très honoré de leur présence.*

***Daniel Courjon** et **Daniel Hauden**, respectivement directeurs de l'Institut des Microtechniques de Franche-Comté et du Laboratoire de Métrologie des Oscillateurs durant plusieurs années, ont toujours soutenu l'activité de l'équipe, pourtant originale au sein de l'université de Franche-Comté. Leurs encouragements sans failles ont été pour moi très motivants et je les en remercie vivement.*

L'orientation de mes travaux vers l'étude des siliciures de terres rares est due à une heureuse et fructueuse collaboration, dès 1994, entre notre jeune équipe et l'équipe du ***Pr. Gewinner*** *du LPSE de Mulhouse. En 1996, nous avons accueilli durant 6 mois et avec grand plaisir,* ***Carmelo Pirri*** *avec qui nous avons pu approfondir sa connaissance du STM et profiter de ses compétences dans le domaine de la physique du solide. Les personnels du LPSE ont toujours été d'une grande gentillesse et d'une compétence remarquable. Je les en remercie.*

Je tiens aussi à remercier ***Tina Patrick Roge****,* ***Sylvain Pelletier*** *et* ***Louay Mansour*** *qui durant leur travail doctoral ou post-doctoral ont grandement participé à l'obtention des résultats évoqués dans ce document.*

Je souhaite également remercier ***le Président****,* ***les élus*** *et* ***Jean-François Klopfenstein*** *de la Communauté d'Agglomération du Pays de Montbéliard. Cette collectivité locale a en effet largement contribué financièrement, tout au long de ces 10 années, aux équipements de l'équipe.*

Je tiens à remercier tout particulièrement ***Eric Ehret*** *qui, depuis sa nomination au sein du groupe, s'est toujours montré passionné par nos activités de recherche. Travailleur acharné, il a joué un rôle déterminant dans le développement de l'équipe. Notre entente a toujours été excellente et notre relation réellement amicale.*

Introduction Générale

Le contexte scientifique

Cela fait presque 20 ans que l'on est entré dans "l'ère de la microscopie en champ proche". Les microscopes n'ont cessé d'évoluer et de se diversifier. Les images sont toujours aussi spectaculaires : je pense notamment aux superbes expériences STM sur les ondes de densité de charge à basse température, aux images AFM non contact en résolution atomique, inimaginables il y a seulement quelques années, et aux manipulations d'atomes et de molécules. La microscopie en champ proche, et plus particulièrement la microscopie à effet tunnel, est devenue rapidement une des techniques "références" d'analyse de surface. Extrêmement performante pour l'observation des surfaces dans l'espace réel en haute résolution, la technique montre cependant des limites pour caractériser complètement un système. La nécessité de compléter ces analyses STM par des techniques de spectroscopie et des calculs théoriques est devenue une évidence [1]. C'est dans ce contexte là que nous étudions depuis 10 ans les surfaces, les interfaces et les nanostructures sur semi-conducteur. Ces études sont le fruit d'un travail d'équipe auquel je suis particulièrement attaché.

Depuis le renouveau de la physique des surfaces dans les années 1970, les siliciures ont toujours intéressé les chercheurs. Cet axe de recherche représentait, et représente toujours le système idéal puisqu'il permet d'appréhender aussi bien des problèmes de physique fondamentale que des problèmes de physique appliquée pour l'industrie de la micro-électronique. Depuis plus de trente ans et grâce aux techniques d'analyses qui évoluent sans cesse, la curiosité des chercheurs envers les siliciures est restée intacte.

Pour des raisons liées aux besoins industriels, les premiers siliciures étudiés ont été les siliciures de métaux nobles. Chronologiquement vinrent ensuite les siliciures de métaux de transition, de métaux alcalins, de métaux de terres alcalines puis de terres rares. Apparemment plus difficiles à appréhender, du fait de la structure électronique particulière des terres rares, ces siliciures sont particulièrement intéressants. Ils présentent des diagrammes de phase très variés, notamment à la sous mono-couche, et sont très différents, d'un point de vue électronique et cristallographique, des siliciures dits plus "classiques" de métaux nobles et de transition.

[1] *La difficulté de publier dans de grandes revues internationales uniquement avec des résultats STM prouve la fin du "tout STM"*

C’est grâce à une enrichissante collaboration avec le LPSE de Mulhouse et l’équipe de Pr. Gewinner que notre équipe a démarré son activité de recherche sur les siliciures de terres rares.

Les siliciures de terres rares (STR)

Avant de présenter plus en détail nos travaux, il me semble important de les situer dans le contexte scientifique international. Sans vouloir faire un état de l'art complet dans le domaine des siliciures de terres rares (STR) [1], voici un bref rappel des différents axes de recherche les concernant.

C'est au début des années 80, à IBM Yortown, que les études sur les interfaces terres rares sur silicium ont débuté [2]. Les chercheurs trouvèrent notamment que les films minces des éléments rares Y, Tb et Er réagissaient facilement avec le Si(111) et le Si(100). Ils montrèrent que pour des températures modérées ($\simeq 500°$C), il y avait formation d'un siliciure de type $TRSi_{2-x}$. Peu de temps après, Tu et al [3] ainsi que Norde et al [4], ont montré une hauteur de barrière de Schottky très faible de 0,3-0,4 eV sur Si dopé n et de 0,7-0,8 eV sur Si dopé p. Parallèlement, Thompson et al [5] établirent que les siliciures de terres rares étaient de bons conducteurs électriques (conductivité électrique de 1 à 6.10^4 $\Omega^{-1}cm^{-1}$). Comme on peut aisément le penser, l'ensemble de ces propriétés a suscité de réels intérêts technologiques. Les premières applications potentielles des siliciures de terres rares pour des détecteurs infrarouge et des contacts ohmiques ont été suggérées par Tu et al. [3] et al. [4]. On peut citer néanmoins trois freins à l'utilisation des STR :

- leur forte oxydation,
- leur forte réactivité vis à vis des autres couches [6],
- et l'inhomogénéité des couches formées [2, 7]

Les siliciures de terre rare (TR) cristallisent principalement sous trois stœchiométries différentes : $TR_5\ Si_3$, $TR_5\ Si_4$ et les di-siliciures $TRSi_{2-x}$

D'un point de vue *"croissance cristalline"*, les siliciures des terres rares décrits par la formule générale $TRSi_{2-x}$ sont les plus intéressants [8, 9]. Ces siliciures peuvent cristalliser suivant trois structures de type $ThSi_2$, $GdSi_2$ et AlB_2. Le type de structure cristallographique dépend principalement de la nature de la terre rare, de la stœchiométrie, mais aussi de la température de recuit. Lorsque le rayon covalent d'une terre rare décroît, on passe successivement d'une phase tétragonale ($ThSi_2$) à une phase orthorhombique ($GdSi_2$) puis hexagonale (AlB_2). Il est aussi important de noter que la chimie des terres rares est largement déterminée par les électrons de valence 5d6s. De plus, certaines terres rares (samarium, Europium et Ytterbium) voient leur valence modifiée en fonction de leur environnement. Dans l'état trivalent l'erbium, l'yttrium [10] (qui se comporte comme une terre rare) et le dysprosium [11], cristallisent en une structure AlB_2, structure que nous avons beaucoup étudiée.

Mises à part ces structures dites *"classiques"* qui sont énergétiquement plus favorables, les STR présentent de nombreuses sur-structures, essentiellement présentes entre 0 et 1 mono-couche atomique. On peut ainsi fréquemment observer entre 5 et 6 surstructures diffé-

rentes à la sous mono-couche, rendant les études de ces interfaces particulièrement difficiles[1]. A ce jour, les diagrammes de phase des STR ne sont pas complets. C'est en puisant dans ces structures un peu "exotiques" que nous réalisons des systèmes nano-structurés.

On peut classer actuellement les recherches sur les siliciures de terre rare en deux catégories :

1. L'étude du mode de croissance ainsi que des différentes reconstructions observées en fonction du taux de recouvrement. On s'intéresse alors aux propriétés électroniques et aux structures cristallines des siliciures formés. Ce type d'étude est assez conventionnel mais reste néanmoins difficile du fait du nombre important de techniques d'analyse qu'il nécessite. C'est le cas, par exemple, de l'interface erbium/silicium que nous avons étudiée avec le LPSE.
2. L'utilisation d'une surface nano-structurée sur Si(111) pour la réalisation d'auto-assemblages de nanofils métalliques. Ce thème a été initié au sein de l'équipe depuis quelques mois et nous sommes à ma connaissance les seuls à travailler dans ce domaine. Pour des raisons d'orientation cristalline et en utilisant des désaccords de maille importants dans une direction, il est relativement facile de réaliser des nanostructures 1D sur du Si(100). C'est le cas par exemple de fils métalliques ("nano" en épaisseur et "micro" en longueur), réalisés par Nogami et al. [13], sur les interfaces terre rare ou métal sur Si(100). En revanche la réalisation de ce type de croissance sur Si(111) est plus délicate car les siliciures ne présentent pas des désaccords de maille compatibles avec la symétrie du substrat. Pour cela, on doit réaliser une couche tampon qui possède ce caractère unidimensionnel mais qui ne doit surtout pas être détruit lors de dépôts ultérieurs. On les appele "surfaces pré-structurées". C'est le cas de l'interface samarium/silicium (111) où l'on peut former des structures 1D [12] et qui permet la réalisation de nanofils avec l'interface Pb/SmSi.

[1] *la plupart d'entre elles sont métastables et ne recouvrent pas entièrement la surface*

Dispositif expérimental

L'objet n'est pas ici de décrire les différentes techniques d'analyse que nous avons utilisées. Il s'agit plus d'évoquer le contexte dans lequel se déroulent nos études. L'équipe, du fait de son jeune âge, ne dispose pas de beaucoup de moyens d'investigation. Sa dotation de base, qui date d'une dizaine d'années, lui a permis d'acquérir un ensemble expérimental sous ultra-vide comprenant :

- un système de chauffage d'échantillons
- plusieurs évaporateurs
- un canon à ions
- une spectroscopie d'électrons Auger
- un diffracteur d'électrons lents
- un microscope AFM, STM

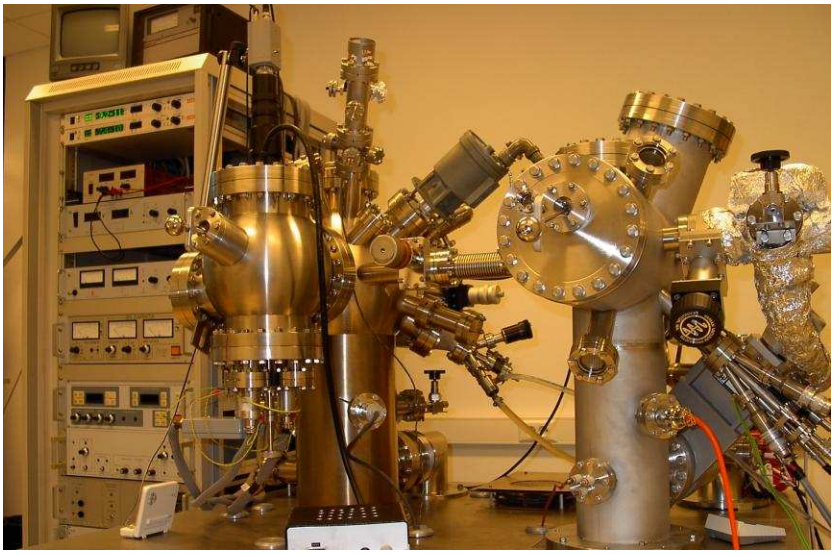


FIG. 1 : *Dispositif expérimental sous UHV*

Compte tenu des études que nous menons, l'essentiel des analyses faites *in situ* sont réalisées par microscopie STM.

Afin de compléter les informations apportées par cette technique, nous avons entrepris une série de collaborations. La première, effectuée avec le LPSE de Mulhouse nous a permis d'accéder aux très "précieuses" techniques de photo-émission directe UV et X (UPS et XPS) ainsi qu'à la spectroscopie de diffusion d'ions ISS. Alors que le STM donne une information locale (topographique et spectroscopique) dans l'espace réel, les photo-émissions XPS et UPS, résolues angulairement, permettent de sonder les états électroniques occupés du solide (de volume et de surface) et de déterminer la population électronique moyenne dans l'espace réciproque. Les rayonnements UV utilisés (He_I et Ne_I) ont permis de sonder jusqu'à 20 eV sous le niveau de Fermi alors que la source X autorise l'analyse des niveaux de coeur. L'ISS résolue angulairement permet, quant à elle, de déterminer les éléments chimiques en surface

dans une direction, fournissant par là-même de précieuses informations sur la structure des couches formées en surface.

Des expériences complémentaires sont également réalisées au LURE pour la photoémission et les X rasants (les résultats non pas encore été exploités), au PIIM (Marseille) pour l'HREELS, au GPEC (Marseille) pour la photoémission inverse et au KRISS (Corée) pour les calculs *ab initio* sur les structures 1D étudiées.

Plan du mémoire

Ce mémoire a pour objectif de faire le bilan de nos recherches dans le domaine des croissances des siliciures de terre rare. Ce sera pour moi l'occasion de mettre en avant notre démarche scientifique qui a permis après des études très fondamentales de s'orienter vers des thématiques plus "nanotechnologi ques", liées aux nanostructures et à l'auto-assemblage sur silicium.

⋆ Dans un premier chapitre je ferai la synthèse des résultats que nous avons obtenus sur l'interface erbium/semi-condu cteur et plus particulièrement sur les systèmes Er/Si(111), Er/SiB(111). Ce travail a fait l'objet de la thèse de S. Pelletier, soutenue en 1999, pour laquelle nous avons étudié les modes de croissances et les propriétés électroniques des différents siliciures formés.

⋆ Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de l'interface Sm/Si et principalement à la structure (3x2) et aux reconstructions observées jusqu'à 2/3 de monocouche. Cette interface présente des structures fondamentalement différentes de celles observées sur l'interface Er/Si, liées au modèle Honeycomb Chain Channel (HCC) et aux chaînes de Seiwatz qui possèdent une géométrie linéaire. Ces études font l'objet d'une thèse actuellement préparée par L. Mansour.

⋆ Le dernier chapitre qui concerne les études menées actuellement, me permettra de discuter des premiers résultats de croissance auto-organisée de fils de plomb sur une surface nano-structurée de Sm/Si(111). Il permettra également de présenter mes perspectives de recherches, en particulier sur les systèmes présentant des champs de contraintes à l'échelle nanométrique.

Bibliographie

[1] F.P Netzer, J. Phys. Consens., **7** 991 (1995)

[2] J.E. Baglin, F.M. d'Heuler and C.S. Petersson, Appl. Phys. Lett., **36** 594 (1980)

[3] K.N. Tu, R.D. Thompson and B.Y. Tsaur, Appl. Phys. Lett., **38** 626 (1981)

[4] H. Norde, J. Pires de Sousa, F.M. d'Heuler, F. Pesavento, S. Petersson and P.A. Tove, Appl. Phys. Lett. 865 (1981)

[5] R.D. Thompson, B.Y. Tsaur and K.N. Tu, Appl. Phys. Lett., **38** 535 (1981)

[6] M.H. Unewisse and J.W.V. Storey J. Appl. Phys., **72** 2367 (1992)

[7] S.S. Lau, C.S. Pai, C.S. Wu, T.F. Kuech and B.X. Liu, Appl. Phys. Lett., **41** 77 (1982)

[8] R.D. Thompson and K.N. Tu, Thin Solid Films, **93** 265 (1982)

[9] J.A. Knapp, S.T. Picraux, C.S. Wu and S.S. Lau, Appl. Phys. Lett., **44** 747 (1984)

[10] C.Polop, C. Rogero, J.L. Sacedon and J.A. Martin-Gaco, Surf. Sci., **482-485**, 1337-1342 (2001)

[11] S. Vandré, T. Kalka, C. Preinesberger, I. Manke, H. Eisele, M. Dähne-Prietsch, R. Meier, E. Weschke and G. Kaindl, App. Phys. Let., **123-124**, 100 (1998)

[12] F. Palmino, E. Ehret, L. Mansour, J.C. Labrune, G. Lee, H. Kim and J.M. Themlin, Phys. Rev. B **67** 195413 (2003)

[13] J. Nogami NATO to be published

Chapitre 1

Les interfaces Er/Si(111) et Er/SiB(111)

1.1 L'interface Er/Si(111) : $ErSi_2$ et $ErSi_{1,7}$

1.1.1 Introduction

L'étude de l'interface Er/Si(111) est la première étude effectuée au sein de l'équipe. Elle débuta en 1994 en collaboration étroite avec l'équipe du Pr. Gewinner et de théoriciens du LPSE de Mulhouse qui avaient déjà beaucoup travaillé sur cette interface. D'un point de vue fondamental, l'interface Er/Si(111) est un système modèle qui cristallise sous la forme (AlB_2) comme d'autres siliciures de terre rare à base de Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu [1]. L'atome d'erbium, trivalent, forme principalement avec le silicium deux siliciures stables, $ErSi_2$ bi-dimensionnel (2D) et $ErSi_{1,7}$ tridimensionnel (3D). Au début de notre étude, les structures électroniques avaient déjà été découvertes grâce à l'utilisation de nombreuses techniques spectroscopiques, complétées par des calculs théoriques [2]. Les structures cristallines avaient elles aussi, subi "l'assaut" de nombreuses techniques d'analyse. Il subsistait encore quelques controverses au niveau international quant au modèle structural de type (AlB_2) du siliciure 3D. C'est sur ce point précis que la collaboration a été initiée afin de lever définitivement ce doute par des expériences STM. Ce qui fut réalisé.

1.1.2 Formation du siliciure

Le siliciure d'erbium est formé sur une surface de Si(111) reconstruite (7×7). Cette reconstruction est probablement la plus connue et/ou "reconnue" des structures de surface. Directement liée à l'invention de la microscopie STM et au prestige du prix Nobel, la reconstruction (7×7) a été également l'une des reconstructions les plus étudiées au monde. Néanmoins et malgré tout l'intérêt que je porte à cette structure, il faut bien reconnaître que cette reconstruction n'est pas un des points essentiels à cette étude. En effet, la réactivité de l'erbium et du silicium est telle que la structure (7×7) est totalement détruite lors de la formation du siliciure. Il est cependant difficile de ne pas évoquer le substrat initial lorsqu'on étudie des interfaces avec des taux de recouvrement aussi faibles.

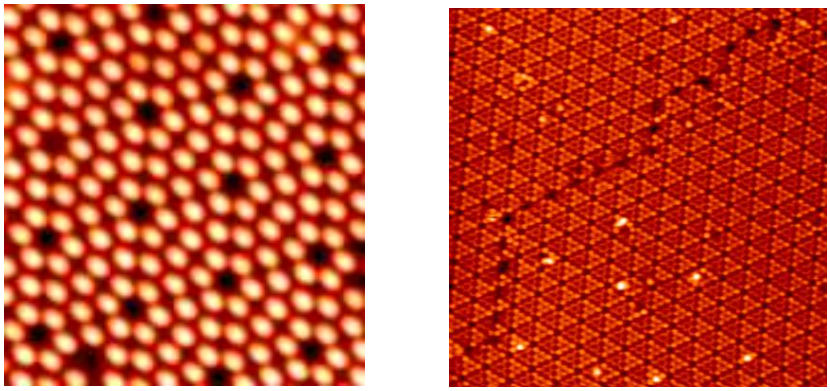


FIG. 1.1 : *Images STM de la reconstruction (7×7) à des échelles différentes, (12 nm x 12 nm) et (50 nm x 50 nm). A gauche, image des états vides. A droite, image des états pleins (une dislocation est visible)*

Le Si(111) reconstruit (7×7)

Cette reconstruction a été observée pour la première fois en 1959 en diffraction d'électrons lents [3]. Ce n'est que dans les années 80 que Takayanagi et al. [4] proposèrent le modèle DAS (Dimer Adatom Stacking fault) suite à des études en diffraction d'électrons par transmission. Ce modèle fut ensuite largement accepté par la communauté scientifique après les premières images STM publiées par Binnig et Rohrer [5].

Elément de la colonne IV du tableau périodique, l'atome de silicium présente une couche électronique externe contenant quatre électrons ($[Ne]\ 3s^2\ 3p^2$) et forme des liaisons de type sp_3 avec les atomes voisins. Il résulte de cette hybridation sp_3, une structure cristallographique de type diamant avec un paramètre de maille de 5,35 Å. Dans la direction [111], la structure correspond à un empilement de bicouches de silicium reconstruites (1×1) avec un paramètre de maille de 3,84 Å. Chauffé sous ultra-vide à plus de 900°C pour obtenir une désoxydation complète, le Si(111) minimise son énergie de surface et cristallise en une structure (7×7)[1].

Le modèle DAS de la reconstruction (7×7) est caractérisé par 12 adatomes (Fig. 1.2) arrangés en deux demi-cellules reconstruites (2×2), 6 "rest-atoms" et 1 "corner hole". Cette reconstruction comprend 102 atomes, ce qui en fait une des reconstructions de surface les plus complexes. La répartition de ces 102 atomes se fait comme suit :

- 48 atomes au dessus de la (1×1) du Si(111)
- 42 atomes (rest-atoms compris) dans la couche supérieure où se produit une dimérisation en bord de cellule
- et 12 adatomes.

Ainsi reconstruite, la surface de silicium passe de 49 liaisons pendantes pour le Si(111) non reconstruit à 19 pour une surface reconstruite (7×7) (12 adatomes + 6 rest-atoms + 1 corner hole). Le bilan énergétique étant beaucoup plus favorable, la surface se stabilise ainsi.

[1] *la plus stable des reconstructions basées sur le modèle DAS. Peuvent également exister les reconstructions (5×5), (9×9) et (11×11)*

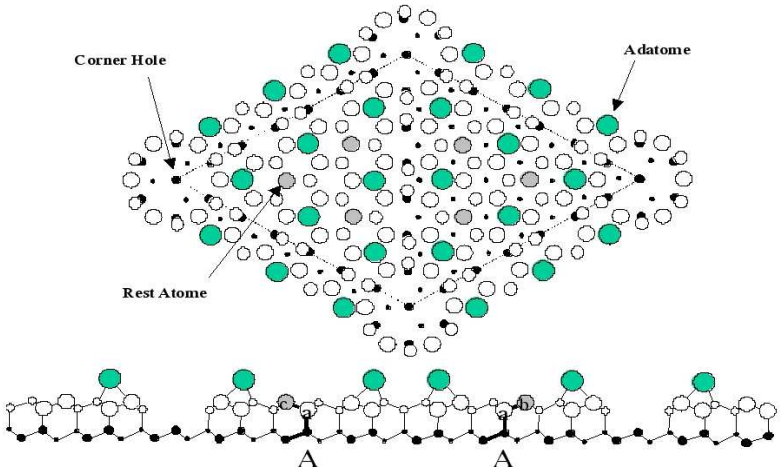


FIG. 1.2 : *Modèle structural DAS, de la reconstruction (7×7)*

L'erbium ($[Xe]\,4f^{12}\,6s^2$) est déposé par évaporation thermique, sous une pression voisine de 2.10^{-10} mbar, sur une surface homogène reconstruite (7×7). Le taux de recouvrement, exprimé en monocouche atomique, est défini par rapport à la densité d'atomes présents sur une surface de Si(111), soit $7,84.10^{14}$ atomes cm^{-2}. Le siliciure d'erbium est ensuite formé par un recuit à environ 500° C durant 20 minutes. Les analyses se font *in situ* à des pressions voisines de 5.10^{-11} mbar. La faible différence de paramètre de maille (-1,22 %) du siliciure d'erbium avec le silicium dans le plan (111) permet d'obtenir une croissance épitaxique.

1.1.3 Le siliciure d'erbium 2D : $ErSi_2$

Le siliciure de stœchiométrie $ErSi_2$ est obtenu pour des dépôts inférieurs à 2 monocouches. La Fig. 1.3 présente le modèle atomique de ce siliciure d'erbium 2D, déterminé à partir de données UPS,XPD, SEXAFS et DEL, complété par des calculs théoriques de structures de bandes [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Ce modèle atomique consiste en une structure de type

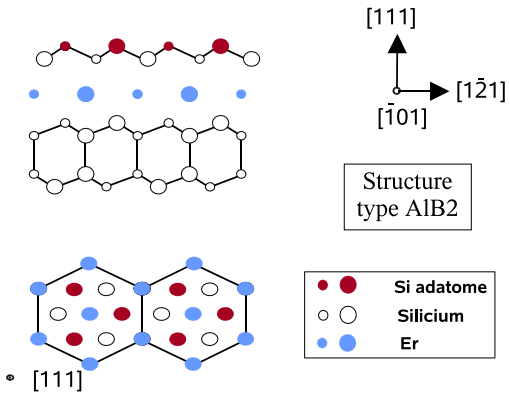


FIG. 1.3 : *Modèle structural du siliciure d'erbium 2D $ErSi_2$*

AlB_2 avec un plan hexagonal d'erbium intercalé entre le substrat Si(111) et une bicouche de silicium reconstruite (1×1). Les atomes d'erbium sont placés sur la surface de Si(111) en position T4 et la bicouche de silicium terminant le siliciure est tournée de 180° par rapport à celles du substrat (groupe d'espace P3m).

L'erbium, atome trivalent, est positionné sur un site T4 et se lie avec :

- 3 atomes de silicium du substrat (chaque liaison comptant pour 1/3)
- 3 atomes de la bicouche de silicium (chaque liaison comptant pour 1/3)
- alors que le troisième électron de valence de l'atome d'erbium est transféré vers la liaison pendante de l'adatome de silicum. Ce transfert stabilise la bicouche de silicium terminant le siliciure.

Cette organisation électronique rend la surface du siliciure 2D énergétiquement plus stable que la surface de silicium idéale (1×1) qui possède un électron dans chaque liaison pendante. *La Fig. 1.4 est la première image STM en résolution atomique d'un siliciure de terre rare 2D*. Elle montre un réseau hexagonal de protubérances d'égale intensité dont le paramètre de maille de 3,85 Å coïncide parfaitement avec celui de la surface idéale du Si(111) (1×1). *Ces résultats sont en parfait accord avec le modèle structural présenté dans la Fig. 1.3*. Les protubérances imagées en STM sont donc attribuées aux adatomes de silicium de la dernière bicouche. La rugosité mesurée le long d'une ligne de balayage est de 0,8 Å. *Nos images STM ont confirmé le modèle proposé pour le siliciure 2D $ErSi_2$.*

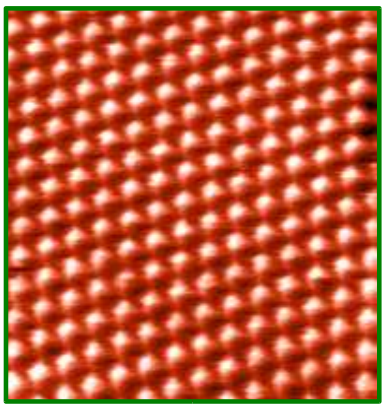


FIG. 1.4 : *Image STM de la reconstruction (1×1) du siliciure d'erbium 2D $ErSi_2$. (5 nm x 5 nm,Vs=6 mV, It=3 nA)*

Il est à noter que sur ce type de surface, la résolution atomique ne peut être obtenue que pour de faibles tensions variant de quelques mV à quelques dizaines de mV. Dans des conditions normales d'imagerie cela indique un caractère métallique de la surface. Une description plus fine des contributions électroniques au courant tunnel [12] nécessite la connaissance des structures de bandes électroniques. La Fig. 1.5 représente la structure de bandes expérimentale du siliciure d'erbium 2D $ErSi_2$ mesurée en photo-émission UV.

Les bandes, dans la gamme d'énergie de liaison 0-4 eV, reflètent des états de surface.

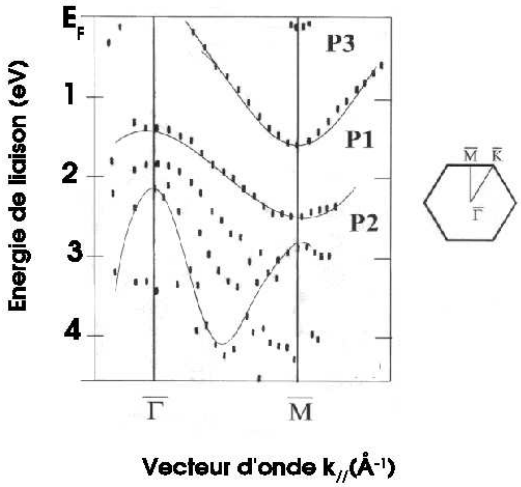


FIG. 1.5 : *Structure de bandes expérimentale du siliciure d'erbium 2D $ErSi_2$ mesurée dans la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}$ (radiation $Ne_I, h\nu = 16,8eV$) [13]*

Cette structure de bandes est caractérisée par une poche de trous en $\bar{\Gamma}$ et des poches d'électrons en $\bar{M}$. Dans les semi-métaux, le léger chevauchement des bandes de conduction et de valence conduit à l'apparition de trous dans la bande de valence et d'électrons dans la bande de conduction. *La surface de Fermi de ce siliciure est donc typiquement celle d'un semi-métal*. Dans la gamme d'énergie 0-2 eV, deux bandes présentent des minimums en $\bar{M}$ à 1,65 eV et 0,1 eV. La bande presque pleine coupe le niveau de Fermi à $k_{//} \approx 0,15$ Å^{-1}. Cet état de faible $k_{//}$, décroît lentement dans le vide et contribue donc principalement au courant tunnel. Une analyse théorique de la composition orbitale de la structure de bandes du siliciure 2D a révélé que cet état est attribué aux orbitales Si $3p_z$ des adatomes. *Les protubérances observées en STM en résolution atomique reflètent bien les adatomes de silicium*.

1.1.4 Le siliciure d'erbium 3D $ErSi_{1,7}$

Au-delà de la monocouche, le siliciure 2D disparaît progressivement au profit d'un siliciure tridimensionnel [1]. Ce siliciure 3D de stœchiométrie $ErSi_{1,7}$ est reconstruit $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°$. Le modèle proposé par Stauffer et al. [14] est présenté Fig. 1.6. Il fut également confirmé après nos études STM qui ont permis d'imager pour la première fois la $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°$ du siliciure 3D. Ces études ont fait référence pour toute une famille de siliciures de terre rare cristallisant de la même manière.

Cette structure est de type AlB_2 (a ≈ 3,84 Å, c ≈ 4,06 Å). Elle est formée par un empilement d'un plan graphitique de silicium, intercalé entre deux plans hexagonaux d'erbium. Ce siliciure possède une périodicité $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°$, en accord avec les observations DEL, attribuée à des lacunes ordonnées dans le plan de silicium. Ces lacunes sont de première im-

[1] *le mode de croissance du siliciure 2D sera étudié au paragraphe 1.2*

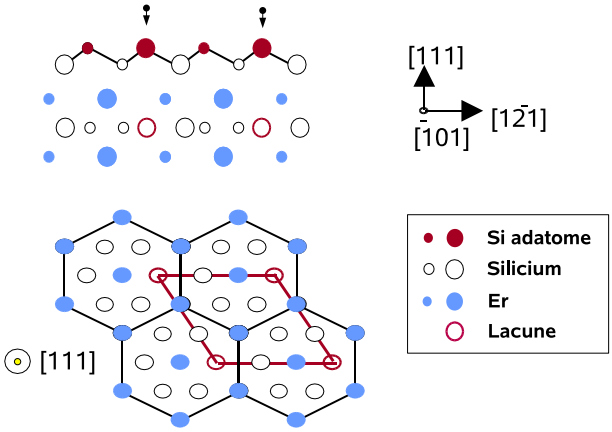


FIG. 1.6 : *Modèle structural du siliciure d'erbium 3D $ErSi_{1,7}$*

portance dans cette structure car elles permettent non seulement d'expliquer la stœchiométrie $ErSi_{1,7}$ (déficit de 15 % en atomes de Si par rapport au siliciure 2D) mais aussi la configuration en couches planes des atomes de Si. En effet, comme cela apparaît dans la Fig. 1.6, la couche de silicium en volume est en configuration plane, ce qui n'est pas son état naturel. La relaxation de la couche bouclée en couche plane est réalisée par le retrait toutes les $\sqrt{3}$ fois le paramètre de maille d'un atome de Si. On obtient ainsi la stœchiométrie $ErSi_{1,7}$ et la périodicité $\sqrt{3}$. A chaque couche supplémentaire de siliciure d'erbium, la couche de silicium contenant les lacunes tourne de 120°.

L'image STM en résolution atomique de cette structure est montrée Fig. 1.7. *Elle révèle une symétrie hexagonale avec une périodicité (1×1) (de rugosité $h_{1\times1} \approx$ 0,2 Å) modulée par une $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°$ (de rugosité $h_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}} \approx$ 0,2 Å)*[15].

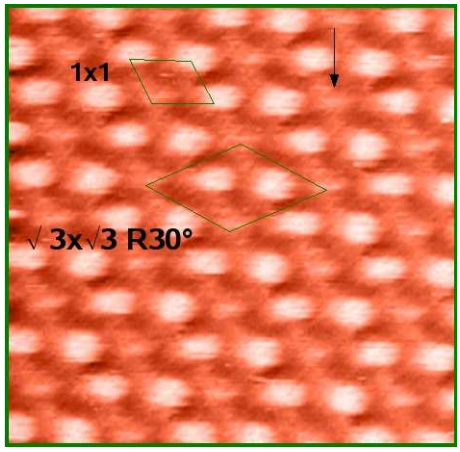


FIG. 1.7 : *Image STM de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°$ du siliciure d'erbium 3D $ErSi_{1,7}$. (3 nm x 3 nm,Vs=-74 mV, It=0,4 nA)*

Il est à noter que cette modulation $\sqrt{3}$ n'est visible en STM que pour des tensions relativement faibles et qu'elle disparaît, au profit d'une reconstruction (1×1), pour des tensions de quelques centaines de mV. Ce résultat essentiel montre que tous les adatomes de silicium

qui forment la bicouche sont présents en surface et que par conséquent aucune lacune ne s'y trouve. *Le modèle structural proposé Fig. 1.6 est donc confirmé. La surface est bien reconstruite (1×1) et la modulation est attribuée à un effet spectroscopique dû à la présence d'une lacune toutes les $\sqrt{3}$ fois le paramètre de maille à la verticale de l'adatome imagé en STM (indiqué par la flèche sur la Fig. 1.7).* On ne peut toutefois négliger l'effet d'une légère relaxation de ces adatomes de Si mais cet effet n'est pas quantifiable par STM.

Les structures électroniques des siliciures 3D et 2D ne sont pas très différentes. Elles sont détaillées dans l'annexe : "Surface reconstruction of $ErSi_{1,7}$ investigated by STM", T.P. et al., Phys. Rev. B (1995)

1.2 Le mode de croissance de l'interface Er/Si(111)

1.2.1 Introduction

La microscopie à effet tunnel est probablement la meilleure technique d'analyse de surface pour étudier un mode de croissance. Ce type d'étude a été réalisé au cours de la thèse de S. Pelletier sur l'interface Er/Si(111). Les résultats STM ont permis de découvrir de nombreuses surstructures et de détailler de manière très précise l'évolution de l'interface pour des taux de recouvrement allant de 0 à quelques monocouches atomiques. L'un des intérêts de cette étude a été de montrer la complémentarité du STM par rapport aux techniques d'analyse qui moyennent l'information. La Fig. 1.8 montre l'évolution de l'intensité d'un état de surface du siliciure 2D en fonction du taux de recouvrement [16].

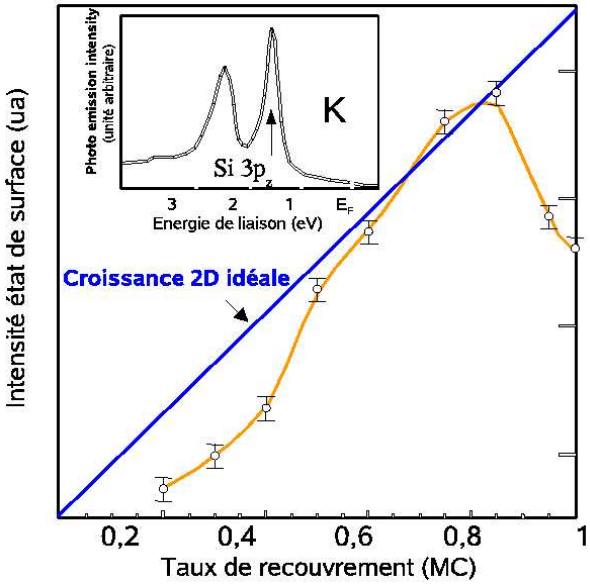


FIG. 1.8 : *Evolution de l'intensité d'un état de surface du siliciure 2D en fonction du taux de recouvrement. Encadré : spectre de photo-émission au point $\bar{K}$ de la zone de Brillouin de surface (1×1).*

La droite correspond à un mécanisme de croissance idéale, lié à l'évolution de l'intensité du signal du siliciure 2D. Pour une telle croissance, la surface de la couche de siliciure augmente proportionnellement en fonction du taux de recouvrement. Dans le cas du siliciure 2D, l'évolution de l'intensité du signal lié à l'état de surface n'est pas linéaire. Cela révèle un mode de croissance particulier qu'il convient d'étudier plus précisement. La Fig. 1.8 peut être découpée en trois zones :

- **Entre 0,2 et 0,5 monocouche :** La courbe n'est pas linéaire. On observe une nette réduction de l'intensité du signal par rapport à un mode de croissance idéale. La photoémission ne permet pas à elle seule de préciser d'avantage les choses. On peut sim-

plement supposer que l'erbium participe à un autre siliciure de signature électronique différente ou bien qu'une partie des atomes d'erbium diffuse en volume.

- **Entre 0,5 et 0,8 monocouche :** L'évolution de la courbe devient linéaire et suit la caractéristique d'une croissance 2D idéale.
- **Au delà de 0,8 monocouche :** L'intensité décroît de façon linéaire. Cette diminution est attribuée à la croissance d'une deuxième couche (le siliciure 3D) possédant des états de surface différents de ceux du siliciure 2D.

Voyons comment les informations dans l'espace réel en haute résolution fournies par le STM vont permettre de compléter l'ensemble de ces données.

1.2.2 Le mode de croissance par STM

Entre 0,2 et 0,5 monocouche :
C'est dans cette gamme de recouvrement que l'interface Er/Si est particulièrement complexe et originale. Comme le montre la Fig. 1.9, entre 0,2 et 0,5 monocouche de nombreuses reconstructions existent ((2×1), (5×2), (2$\sqrt{3}$ × 2$\sqrt{3}$ R30°), (7×7), (1×1)).

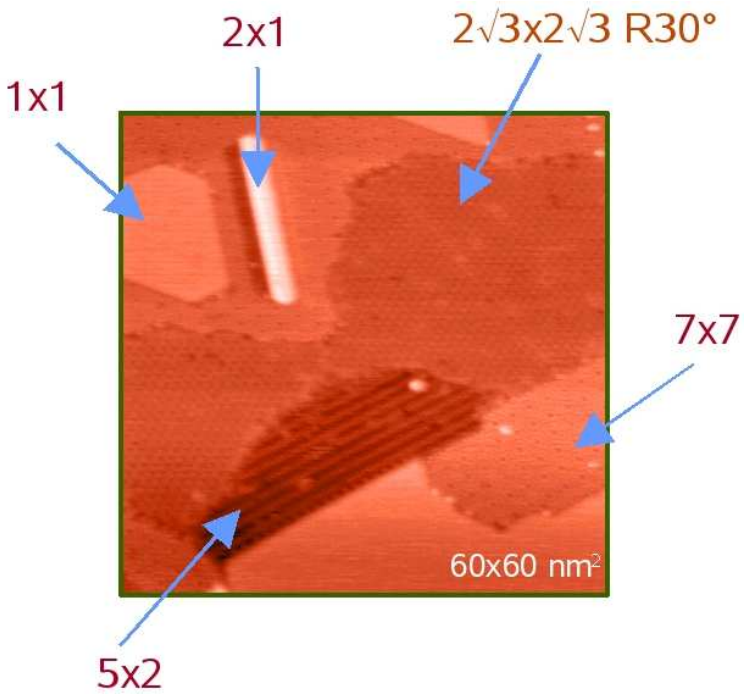


FIG. 1.9 : *Interface Er/Si(111) à 0,25 monocouche montrant l'existence de 5 phases cristallines.*

Comme l'avaient laissé supposer les spectres de photo-émission UV, seule une petite partie des atomes d'erbium participe à la formation de siliciure 2D reconstruit (1×1). Les atomes restants participent à des surstructures métastables ((2×1), (5×2), (2$\sqrt{3}$ × 2$\sqrt{3}$ R30°) qui

disparaissent avec l'augmentation du taux de recouvrement et/ou de la température. Parmi ces trois reconstructions, la $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30° est la plus stable (Fig. 1.10).

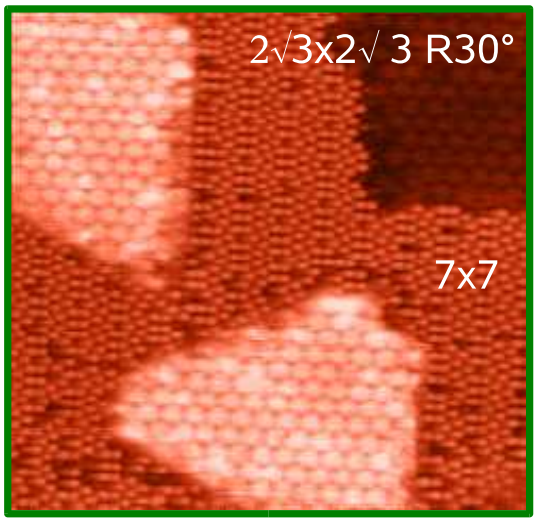


FIG. 1.10 : *Image STM de la reconstruction ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ R30°) (30 nm x 30 nm).*

Du fait de son étendue, elle est celle que nous avons le plus étudiée [1] [17]. *Les principaux résultats sont les suivants :*

- *la présence d'une maille dissymétrique formée de 6 atomes séparés de 3,8 Å placés aux sommets d'un hexagone contraint.*
- *la densité locale en atomes d'erbium nécessaire à la formation de cette $2\sqrt{3}$ a été estimée à 0,5 monocouche, soit la moitié de celle nécessaire à la formation du siliciure stable 2D reconstruit (1×1).*
- *les résultats complémentaires, en mode spectroscopique, ont montré un caractère semi-métallique pour cette surface ainsi reconstruite (Fig. 1.11).*

Entre 0,5 et 0,8 monocouche :

Comme le montre la Fig. 1.12, entre 0,5 et 2 monocouches, nous sommes typiquement dans le cas d'une croissance 2D idéale, comme l'avait suggéré l'étude en photo-émission présentée Fig. 1.8.

Pour les faibles taux de recouvrement, les bords de zones sont toujours orientés suivant les directions $[1\bar{1}0]$. Des études plus poussées sur ces interfaces ont permis d'expliquer plus précisément le mécanisme de formation du siliciure 2D. Des mesures réalistes de hauteur du siliciure 2D par rapport au substrat Si(111) (7×7) ont été effectuées dans des conditions de basse tension afin de réduire les effets spectroscopiques dus aux fortes différences entre les densités d'états de surface du siliciure 2D et de la (7×7). En travaillant à basse tension,

[1] *Les détails de cette structure sont décrits en annexe dans "Er-induced reconstruction of the Si(111) surface. Influence on the very low Er coverage silicide growth" d'après T.P. Roge et al. Surf. Sci. (1997)*

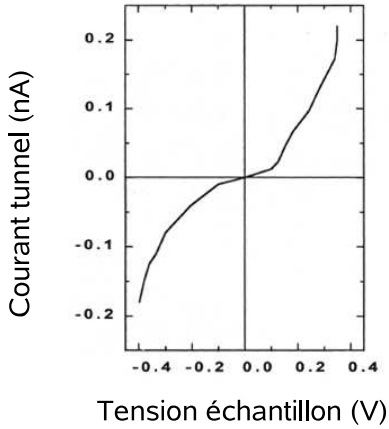


FIG. 1.11 : *Evolution du courant tunnel en fonction de la différence de potentiel V mesurée en mode spectroscopique sur une structure ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}\ R30°$). La faible pente près du niveau de Fermi est caractéristique d'un semi-métal*

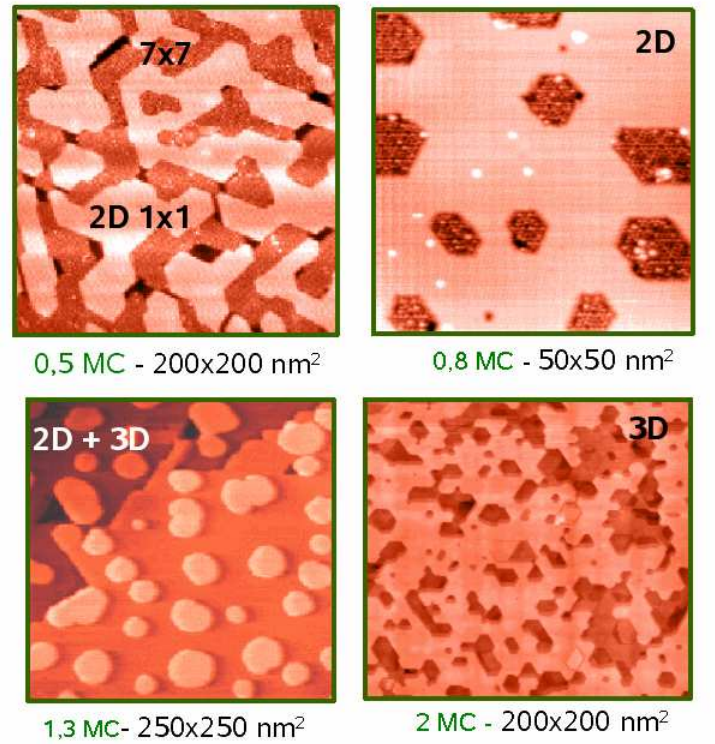


FIG. 1.12 : *Evolution de l'interface Er/Si, observée en STM, en fonction du taux de recouvrement dans la gamme allant de 0,5 à 2 monocouches.*

la densité d'états du siliciure 2D au niveau de Fermi est supposée comparable à celle de la (7×7). La différence de hauteur mesurée est inférieure à 1 Å pour des tensions $V \leq 100mV$. Compte tenu de la hauteur de 4,86 Å d'une monocouche de siliciure, ceci suggère que le siliciure 2D croît dans la surface comme nous le proposons sur la Fig. 1.13.

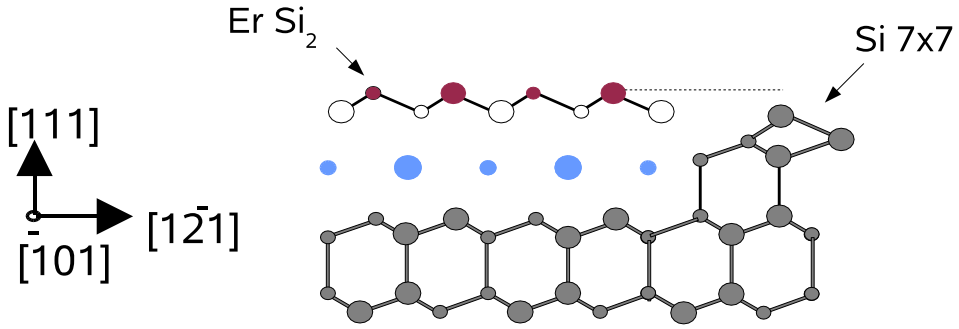


FIG. 1.13 : *Position du siliciure 2D par rapport à la (7×7).*

Ce modèle suppose que l'erbium réagit très fortement avec la surface et que la (7×7) est détruite. La réaction produit un excès de 4 atomes de silicium puisque la formation de 49 cellules de siliciure 2D nécessite 98 atomes de silicium contre 102 pour la (7×7).

Entre 1 et 2 monocouches :
Pour les dépôts supérieurs compris entre 1 et 2 monocouches, on remarque la présence d'îlots. La différence de hauteur entre les îlots et les terrasses est proche de 4 Å, ce qui est en accord avec le modèle de la Fig. 1.3.
Pour des taux de recouvrement voisins de 2 monocouches, la surface est quasiment recouverte de siliciure 3D conformément aux observations DEL et STM ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}\, R30°$).

De plus amples détails sont donnés dans l'annexe :"Critical adatom density in nucleation of 2-dimensional p(1×1)$ErSi_2$ on Si(111)", P. Wetzel et al., Phys. Rev. B. (1997)

1.3 L'interface Er/SiB(111)

Lorsqu'on étudie les formations d'interfaces, la diffusion de surface est un paramètre essentiel pour expliquer le mode de croissance. Cependant c'est aussi un point difficile à appréhender qui dépend de deux paramètres : la température et l'interaction adsorbat-surface. Il est possible de jouer sur la température du substrat durant le dépôt mais la plage est en général assez réduite puisque limitée par une température basse liée à la formation d'un cristal parfait et une température haute liée à la désorption des atomes adsorbés. En revanche il est beaucoup plus délicat de jouer sur l'interaction adsorbat-surface car il est dépendant directement des propriétés électroniques des atomes mis en jeu. Très peu de systèmes permettent de jouer sur la diffusion de surface et de modifier le mode de croissance sans perturber la formation d'un siliciure. Le système Er/SiB(111) est un de ceux-là.

1.3.1 Le Si(111)-B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\, R30°$

La reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\, R30°$ est une des caractéristiques des interfaces Si(111) avec les éléments de la colonne III. Cependant, alors que les atomes d'aluminun, de gallium et d'indium se positionnent en adatomes en site T4, l'atome de bore, plus petit, se positionne en site S5 en sub-surface. Il introduit alors des contraintes, du fait de liaisons électroniques plus courtes que les liaisons Si-Si. La découverte de cette structure très particulière du Si(111) date d'une quinzaine d'années [18, 19]. Elle est obtenue lorsqu'un silicium très dopé en bore, de résistivité de l'ordre de $10^{-2}\,\Omega$.cm, est chauffé durant une dizaine d'heures à 750°C. Ce processus thermique provoque la diffusion du bore vers la surface ou "exodiffusion" afin d'y réduire la tension superficielle. La concentration en atomes de bore dépend directement de la durée du recuit. On peut atteindre ainsi une très forte concentration en atomes de bore soit un maximum de 1/3 de monocouche. Une telle surface, notée SiB $\sqrt{3}$, est appelée δ dopée. Le modèle structural admis est décrit sur la Fig. 1.14.

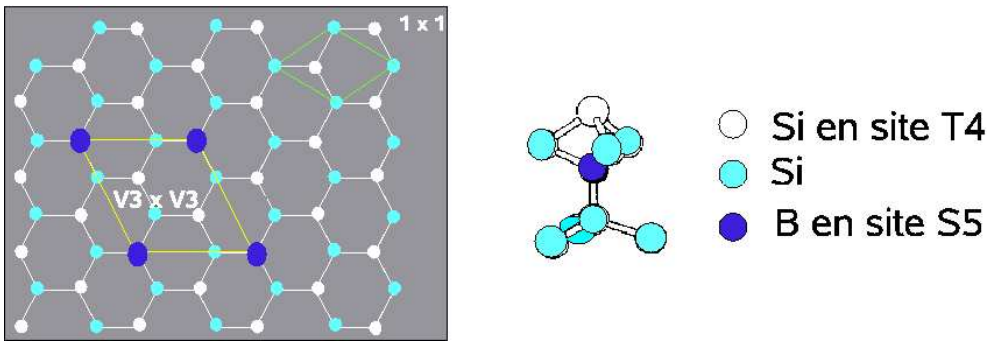


FIG. 1.14 : *Modèle structural de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\, R30°$ du SiB(111).*

Sur le modèle atomique, les atomes de bore sont situés en deuxième couche (position S5), toutes les $\sqrt{3}$ fois le paramètre de maille. Cette structure est tournée de 30° par rapport à la (1×1). D'un point de vue électronique elle est également très particulière. Le bore, de

structure électronique ($[He]\ 2s^2\ 2p$) forme 4 liaisons avec des atomes de silicium en proches voisins. Une de ses liaisons se fait avec l'adatome de silicium en position T4 par un transfert de charge qui compléte sa couche de valence et qui est responsable de la grande stabilité de cette reconstruction. Alors que la (7×7) possède 19 liaisons pendantes, la $SiB\ \sqrt{3}$ n'en possède aucune lorsque la concentration en atomes de bore est maximale, ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie de surface. L'image STM d'une telle reconstruction est présentée Fig. 1.15.

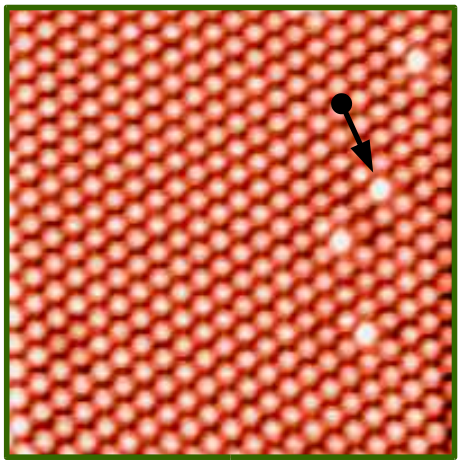


FIG. 1.15 : *Image STM de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°$ du SiB(111) (13 nm x 13 nm). V_s=1,7 V, I_t=0,7 nA.*

Cette image montre la surface pour une concentration maximale en atomes de bore. Seuls quelques atomes de bore sont manquants. Cela se traduit par l'absence du transfert de charge de l'adatome de silicium vers le volume. Cet état électronique accroît la densité d'état et se traduit par une augmentation du courant tunnel. Un tel effet s'observe en STM par une protubérance plus intense montrée par la flèche. On peut ainsi aisément déterminer avec une très grande précision le nombre de sites S5 occupés par un atome de bore. A titre de comparaison, l'image STM de la Fig. 1.16 montre la surface SiB pour une concentration en atomes de bore plus faible que celle observée pour la Fig. 1.15, soit 0,23 monocouche.

1.3.2 Les siliciures $ErSi_2/SiB$ et $ErSi_{1.7}/SiB$

1.3.2.1 Résultats ISS et photoémission

L'objectif était ici de montrer l'influence du bore dans la diffusion des atomes en surface lors de la formation du siliciure d'erbium. Pour appréhender ce phénomène et lui seul, il est indispensable de montrer que, quelle que soit l'interface utilisée (Er/Si ou Er/SiB), on aboutit à la formation d'un même siliciure d'erbium. Cela revient à montrer que le bore ne participe pas à la formation du siliciure dans sa phase finale ($ErSi_2$ ou $ErSi_{1,7}$), chose qui à priori n'est pas évidente lorsqu'on passe d'un système binaire (Er et Si) à un système ternaire (Er,

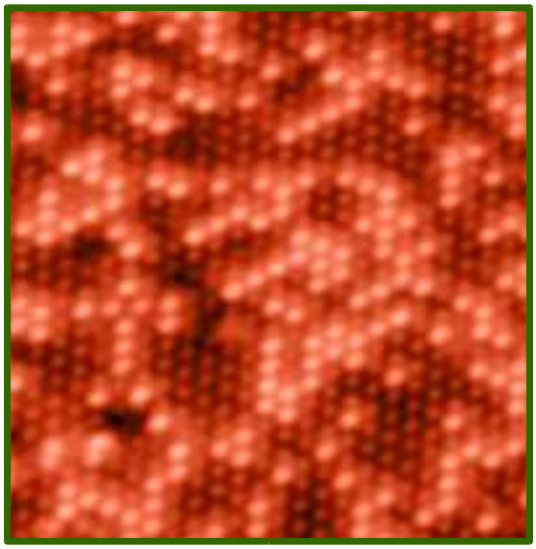


FIG. 1.16 : *Image STM de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\, R30^\circ$ du SiB(111) pour une concentration en atomes de bore de 0,23 monocouche (15 nm x 15 nm).*

Si et B). Pour cela, nous avons réalisé des analyses en spectroscopie ISS afin de déterminer la composition des siliciures formés. La Fig. 1.17 montre les spectres ISS pour plusieurs angles incidents sur un dépôt de 1 monocouche d'erbium. Chaque pic est caractéristique d'un élément présent en surface. De plus, le siliciure d'erbium étant une surface "ouverte", les deux premières couches sont sondées.

On constate que quel que soit l'angle θ d'analyse, seuls les pics relatifs au silicium et à l'erbium sont visibles. Aucune information relative au bore n'apparaît ce qui exclut toute présence du bore dans le plan d'erbium et la bicouche de silicium. D'un point de vue stœchiométrique et cristallographique, le siliciure $ErSi_2$ obtenu sur Si et SiB est donc le même.

D'un point de vue électronique, les spectres de photoémission UV montrent sur du siliciure 2D des états P_1, P_2 et P_3 très similaires pour les deux interfaces Er/Si et Er/SiB (Fig. 1.18). Seul le pic P_3 possède une intensité plus faible mais à la même énergie.

Cette structure électronique quasi identique laisse penser, suite aux analyses ISS, que le siliciure formé est bien $ErSi_2$. Des études électroniques plus fines montrent la disparition de la poche d'électrons visible sur la Fig. 1.5. Cette poche d'électrons étant responsable du caractère semi-métallique du siliciure $ErSi_2$, son absence sur le SiB traduit *une transition semi-métal/métal. Cette différence de la réduction de la surface de Fermi constitue la différence majeure entre les deux interfaces*[1]. Elle a pu être expliquée par la présence du bore en substitution dans une couche de silicium. Dans ce cas, comme pour la surface SiB $\sqrt{3}$, une telle substitution peut produire un transfert de charges d'un électron de l'atome d'erbium vers le bore. Ainsi, le nombre d'électrons dans les bandes doit être plus petit pour le siliciure $ErSi_2$ sur SiB et doit être compatible avec la disparition avec la poche d'électrons.

[1] *voir en annexe l'article : "Two-dimensionnal epitaxial $ErSi_2$ grown on B-passivated Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ surfaces" S. Pelletier et al. (1999)*

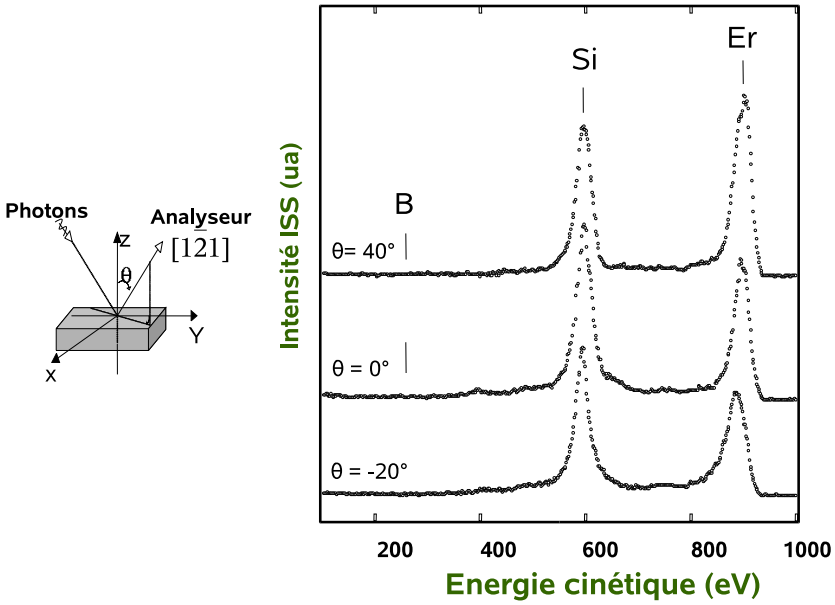


FIG. 1.17 : *Spectre ISS du siliciure $ErSi_2$ sur SiB en fonction de l'angle θ. Aucun pic relatif au bore n'est visible dans la couche de siliciure formée.*

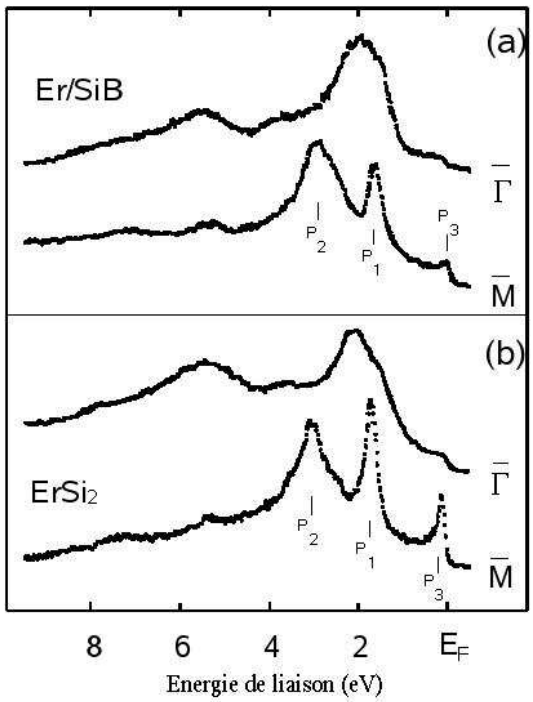


FIG. 1.18 : *Spectre de photoémission UPS enregistré pour 1 monocouche d'erbium en $\overline{\Gamma}$ et $\overline{M}$ (a) SiB $\sqrt{3}$ et (b) Si (7×7).*

1.3.2.2 Les résultats STM

Les résultats de spectroscopie ISS et de photoémission ont montré que les siliciures 2D et 3D formés sur le SiB étaient très similaires de ceux formés sur Si-(7×7). L'image STM montrée Fig. 1.19 confirme en grande partie ces résultats.

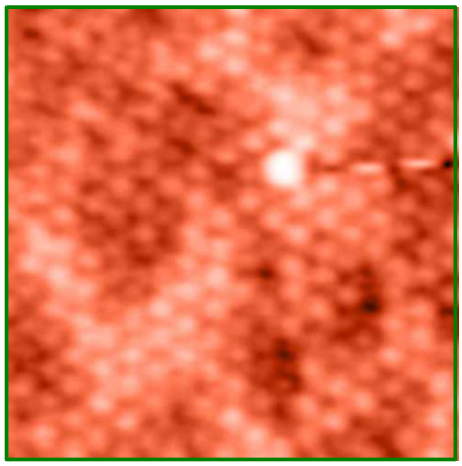


FIG. 1.19 : *Image STM du siliciure $ErSi_2/SiB$ (6 nm ×6 nm). La surface perturbée est due aux contraintes exercées par les liaisons Si-B.*

On observe clairement sur cette image de la structure $ErSi_2$ la reconstruction (1×1) déjà identifiée précédemment. En revanche, les images STM font apparaître une rugosité à grande échelle anormale, attribuée à la présence de contraintes dues aux liaisons Si-B plus courtes des atomes en sous couche.
La $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du siliciure $ErSi_{1.7}/SiB$ n'a, quant à elle, jamais pu être observée. Seules des images semblables à la Fig. 1.19 ont été obtenues, ce qui n'est pas étonnant compte tenu de la forte rugosité mesurée. En revanche les clichés LEED montrent nettement une $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°.

1.3.3 Le mode de croissance de l'interface Er/SiB

L'étude en photoémission de la Fig. 1.20 représente l'intensité de l'état de surface P1, caractéristique des liaisons pendantes des siliciures $ErSi_2/SiB$ et de $ErSi_2$ en fonction du taux de recouvrement. Sur la surface B$\sqrt{3}$, l'intensité croît de façon quasi-linéaire jusqu'à un maximum, atteint pour 1 monocouche. Au-delà elle décroît, indiquant la croissance d'une deuxième couche de nature différente, ici de type 3D. Cette évolution linéaire pour la B$\sqrt{3}$ suggère la formation d'une couche 2D homogène sans surstructure, contrairement à l'interface Er/Si(111) (7×7) où la réduction de l'intensité en dessous de 0,6 monocouche traduit la présence de structures métastables. Les résultats de photoémission semblent donc indiquer un mécanisme de croissance différent de celui observé sur la (7×7). La Fig. 1.21 montre l'évolution de l'interface observé en STM en fonction du taux de recouvrement. Comme le laissent supposer les données de photoémission UPS, le mode de croissance est parfait et

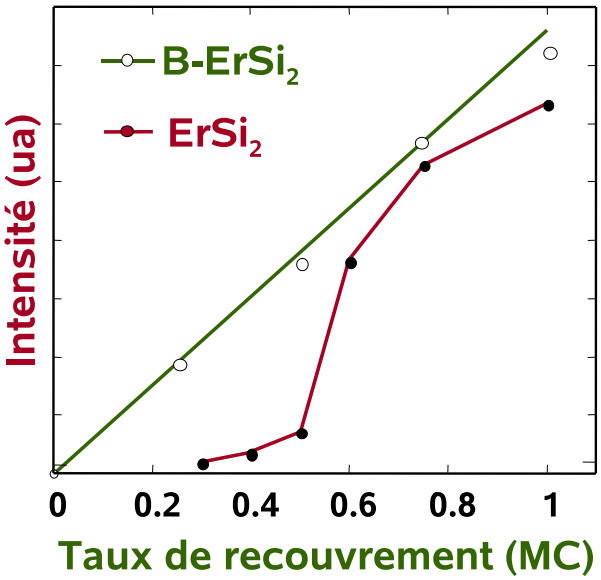


FIG. 1.20 : *Spectre de photoémission UPS de l'état de surface P1 à $k//$= 0,73 $Å^{-1}$ en fonction du taux de recouvrement au point $\overline{K}$ de la (1×1) pour les siliciures $ErSi_2$ obtenus sur Si(7×7) et sur SiB $\sqrt{3}$.*

aucune surstructure n'est visible. Seul le siliciure 2D $ErSi_2$ est formé en surface. On peut remarquer également que la densité d'îlots a augmenté d'un facteur 2 par rapport à l'interface Er/Si (7×7). Ceci peut sembler étonnant compte tenu de l'absence de liaisons pendantes sur la surface, ce qui aurait pu diminuer la réactivité de la surface. Les images STM montrent qu'il n'en est rien et que les atomes d'erbium restent très réactifs avec le silicium. Le rôle du bore se réduit à bloquer la diffusion des nucléï "erbium+silicium", augmentant ainsi le nombre d'îlots.

Des études complémentaires ont été effectuées sur l'interface Er/Si peu dopée bore. Les résultats concernant ce système sont disponibles dans l'annexe :"Er deposition in the sub-monolayer range weakly boron-doped Si(111) surface" d'après F. Palmino et al. J. Vac. Sci. Tech. A (2000)

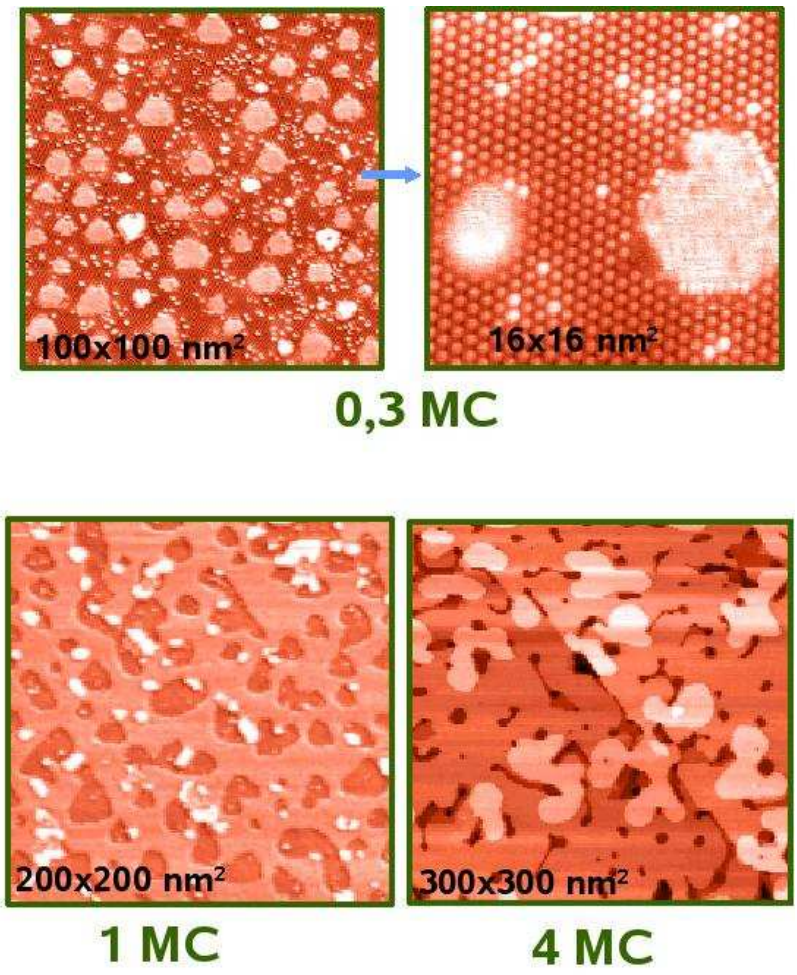


FIG. 1.21 : *Images STM montrant l'évolution du mode de croissance couche par couche idéal en fonction du taux de recouvrement de l'interface Er/SiB. Aucune surstructure n'est visible.*

1.4 Conclusion

L'étude des interfaces Er/Si et Er/SiB a été des plus enrichissantes. Grâce à l'utilisation de nombreuses techniques complémentaires d'analyse de surface, nous avons étudié avec beaucoup de précision ces systèmes très complexes. Utilisant alternativement des techniques spectroscopiques moyennant l'information et des techniques plus locales, nous avons pu identifier, d'un point de vue électronique et cristallographique, toutes les structures observées.

L'interface Er/Si s'est avérée être un système modèle d'un point de vue cristallographique, qui nous a permis d'être les premiers à publier les images STM en résolution atomique des structures stables de type AlB_2 des siliciures $ErSi_2$ et $ErSi_{1,7}$ et métasables comme la ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}\ R30°$). Nous avons détaillé toutes les étapes du mode de croissance type "couche par couche" et relié ces observations aux expériences de photo-émission effectuées au LPSE. Ces résultats font aujourd'hui références puisque d'autres interfaces terre-rare/silicium présentent des reconstructions similaires comme l'interface Dy/Si(111).

L'interface Er/SiB a, quant à elle, permis de mettre en évidence une transistion semi-métal/métal et d'étudier le rôle des phénomènes de diffusion dans le mode de croissance en jouant sur la concentration du bore en surface. Nous avons montré que le bore ne participe pas à la formation du siliciure d'erbium et que l'absence de liaisons pendantes en surface ne réduit pas la réactivité entre les atomes d'erbium et la surface. En revanche, nos études ont montré une augmentation importante du nombre d'îlots et une disparition des structures métastables traduisant un blocage de la diffusion par la présence des atomes de bore.

Des études ont également été effectuées sur l'interface Er/Ge (111) et ont montré la formation d'un "germaniure" 2D et 3D semblable, d'un point de vue cristallographique, à ceux observés sur silicium [20]. Ces résultats ont été publiés et sont dans l'annexe :"STM study of the Er/Ge(111) c(2x8) interface" d'après S. Pelletier et al., J. Vac. Sci. Tech. A. (2000)

Bibliographie

[1] F.P Netzer J. Phys. Consens. Matter. **7** 991 (1995)

[2] L. Stauffer, A. Mharchi, C. Pirri, P. Wetzel, D. Bolmont and G. Gewinner, Phys. Rev. B, **47**, 10555 (1993)

[3] R.E. Schlier and H.E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959)

[4] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985)

[5] G. Binnnig, H. Rohrer, C Gergber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983)

[6] M. H. Tuilier, P. Wetzel, C. Pirri, D. Bolmont and G. Gewinner, Phys. Rev. B, **50**, 2333 (1994)

[7] L. Stauffer, A. Mharchi, C. Pirri, P. Wetzel, D. Bolmont and G. Gewinner, Phys. Rev. B, **47**, 10555 (1993)

[8] G. Allan, I. Lefebvre and N. E. Christensen, Phys. Rev. B, **48**, 8572 (1993)

[9] P. Wetzel, C. Pirri, P. Paki, D. Bolmont and G. Gewinner, Phys. Rev. B, **47**, 3677 (1993)

[10] J.Y. Veuillen, T.A. Nguyen Tan, S. Ladas and S. Kenou, Phys. Rev. B, **52**, 10796 (1995)

[11] M. Lohmeier, W.J. Huisman, G. ter Horst, P.M. Zagwijn and E. Vlieg, Phys. Rev. B, **54**, 2004 (1996)

[12] P. Wetzel, S. Saintenoy, C. Pirri, D. Bolmont, G. Gewinner, T.P. Roge, F. Palmino, C. Savall and J.C. Labrune, Surf. Sci., **13**, 355 (1996)

[13] P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont and G. Gewinner, Solid. State Comm., **82**, 235 (1992)

[14] L. Stauffer, C. Pirri, P. Wetzel, A. Mharchi, P. Paki, D. Bolmont and G. Gewinner, Phys. Rev. B, **46**, 13201 (1992)

[15] T.P. Roge, F. Palmino, C. Savall, J.C. Labrune, P. Wetzel, C. Pirri and G. Gewinner, Phys. Rev. B, **51**, 510998 (1995)

[16] P. Wetzel, C. Pirri, G. Gewinner, S. Pelletier, T.P. Roge, F. Palmino and J.C. Labrune, Phys. Rev. B, **56**, 56 (1997)

[17] T.P. Roge, F. Palmino, C. Pirri, C. Savall and J.C. Labrune, Surf. Sci., **383**, 350-361 (1997)

[18] H. Hirayama, T. Tatsuni and N. Aizaki, Surf. Sci. **193**, L47 (1988)

[19] F. Thibaudau, Ph. Dumas, Ph. Mathiez, A. Humbert, D. Satti and F. Salvan, Surf. Sci, **211**, 148 (1989)

[20] S. Pelletier, E. Ehret, B. Gautier, F. Palmino and J.C. Labrune, JVST A, **18**, 2738-2741 (2000)

Chapitre 2

L'interface Sm/Si (111)

2.1 Introduction

L'étude des reconstructions de surface et plus particulièrement celle des semi-conducteurs, m'ont toujours fasciné. Une des raisons à cela est peut-être l'extrême difficulté à prévoir leur réorganisation cristalline. On le sait, seules subsistent en surface les structures présentant la plus basse énergie. Il est admis aujourd'hui que ce qui détermine la structure la plus stable, est le fruit d'une compétition entre la minimisation de l'énergie de liaison électronique (i.e. la saturation des liaisons pendantes) et l'énergie de contrainte élastique [1]. La solution du problème n'est à l'évidence pas triviale, d'autant plus que le second paramètre s'appréhende très difficilement. Pour la surface du silicium par exemple, et concernant la minimisation du nombre de liaisons pendantes, l'ensemble des études réalisées permettent de distinguer deux voies possibles :

- l'apparition de dimers comme pour la (2×1) du Si(100), la (7×7) du Si(111) ou la (2×1) du Si(5 5 12)
- et l'apparition de chaînes avec liaisons π comme pour les adatomes de la (7×7) du Si(111) ou la (3×2) du Si(113).

De même pour les siliciures, il est très intéressant de pouvoir tirer de grandes tendances sur les reconstructions de surface notamment pour la micro-électronique où, compte tenu de l'augmentation de l'intégration, la surface prend de plus en plus d'importance face au volume. L'enjeu est donc de taille car il ne faut pas oublier que les propriétés de transport électronique sont fortement liées aux propriétés cristallines et à la géométrie du système. Cela devient encore plus important si l'on s'intéresse à l'élaboration de systèmes auto-organisés et au confinement électronique qui dépendent directement de l'ordre en surface. La physique des surfaces et des nanostructures ont donc un bel avenir devant eux.
Cependant, l'objet de ce chapitre n'est pas d'évoquer l'ensemble des siliciures, le sujet serait beaucoup trop vaste. Il s'agit d'évoquer, plus modestement, le siliciure de samarium. Cela peut sembler à priori très restrictif mais il n'en est rien, car le système Sm/Si, aussi original soit-il, possède des similitudes avec bon nombre de siliciures.

L'étude de l'interface Sm/Si(111) fut pour nous la suite logique de la thèse de S. Pelletier sur l'interface Er/Si. Nous souhaitions poursuivre l'étude des siliciures de terres rares afin de bénéficier de notre expérience dans le domaine, tout en désirant étudier un nouveau système. Le siliciure de samarium qui avait été très peu étudié à cette époque s'est trouvé être un excellent candidat. En effet, le samarium ($[Xe]\ 4f^6\ 6s^2$)a la particularité de changer de valence en fonction du taux de recouvrement et de son environnement chimique [2] et cristallise avec le silicium sous forme de chaînes. D'un point de vue fondamental, il possède donc une propriété électronique très intéressante et ses caractéristiques cristallines 1D permettent d'envisager des applications pour la création de systèmes auto-organisés.

L'étude du système Sm/Si s'est avérée difficile. L'équipe a ressenti très rapidement la nécessité de compléter les données fournies par le STM par des informations de spectroscopies électroniques et de calculs théoriques sur les structures rencontrées. Le laboratoire ne disposant pas de ces possibilités, l'équipe à mis en route une série de collaborations pour disposer de techniques de photoémission directe (LURE et Institut de Physique à Neufchatel avec le Pr. P. Aebi) et inverse (GPEC à Marseille avec le Pr. J.M. Themlin), de spectroscopie électronique de perte d'énergie (PIIM à Marseille avec T. Angot), de calculs ab-initio (KRISS en Corée avec G. Lee) et de calculs sur les contraintes à l'échelle nanométrique (TECSEN à Marseille avec le Pr. O. Thomas). Ces collaborations ont été longues à mettre en place et la plupart d'entre elles n'en sont qu'à leur début. L'important travail que nous avons fait dans cette direction commence maintenant à porter ses fruits sur le plan des résultats scientifiques.

2.2 Les structures de l'interface Sm/Si(111)

Le diagramme de phase de l'interface Sm/Si à la sous monocouche est complexe. Aucune publication n'y fait référence de façon sérieuse. Nous y avons consacré plusieurs mois afin d'obtenir une vue globale du système (Fig. 2.1). Seule la structure entre 2/3 et 1 monocouche n'est pas clairement identifiée. Il est très difficile de réaliser un diagramme de phase qui comporte autant de structures à la sous monocouche. Cela nécessite une maîtrise et une reproductibilité du flux d'évaporation de premier ordre, d'autant plus que l'on retrouve des systèmes monophasés pour des taux de recouvrement très proches :

- (3×2) à 0,17 monocouche,
- (8×2) à 0,31 monocouche,
- (5×1) à 0,40 monocouche,
- (7×1) à 0,43 monocouche.

Entre chaque phase, on retrouve des surfaces présentant des zones mixtes. Au-delà de 0,43 monocouche, une phase défectueuse, pas très ordonnée, en ($n\sqrt{3} \times n\sqrt{3}\ R30°$) apparait, ainsi que des îlots montrant une (1×1). A l'heure actuelle nous ne l'avons pas encore étudiée. L'une des principales raisons est liée à notre objectif scientifique qui était de s'intéresser aux structures les plus stables et celles présentant des propriétés unidimensionnelles.

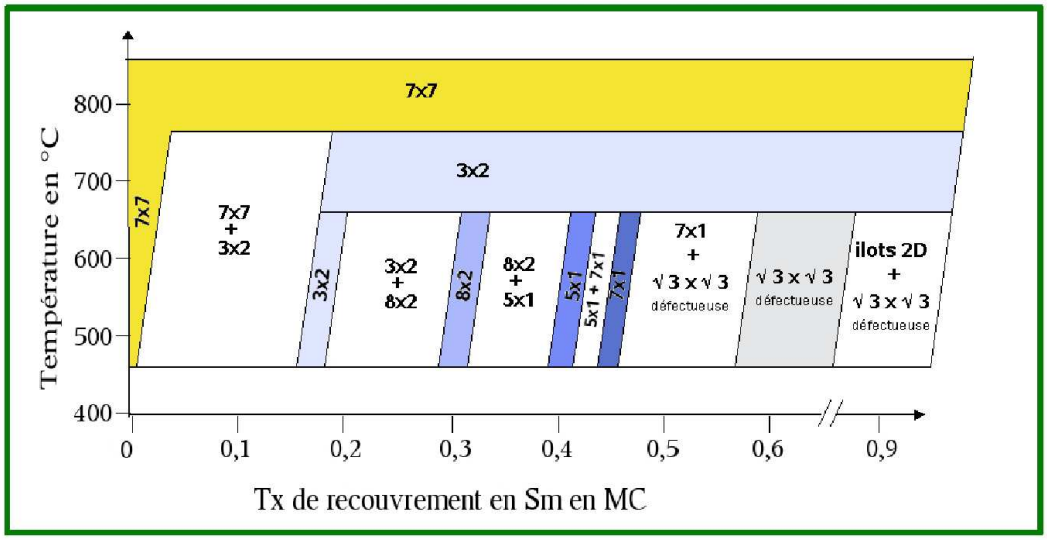


FIG. 2.1 : *Diagramme de phase de l'interface Sm/Si entre 0 et 1 monocouche.*

2.2.1 La reconstruction (3x2) : modèle HCC

Les reconstructions (3×2) ou (3×1) sont relativement répandues parmi les reconstructions de surface des siliciures. Elle ont été aussi très étudiées du fait de leur structure unidimensionnelle. A ce jour ces reconstructions peuvent être observées sur le Si(111) avec les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), les métaux de terres alcalines (Mg, Ca, Sr, Ba) et 2 terres rares (Yb, Sm) [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Pour des raisons liées aux similitudes de leurs propriétés électroniques, les systèmes métaux alcalins et métaux de terres alcalines sur silicium ont été les plus étudiés ; les données sur les systèmes Terre Rare sur silicium étant très peu répandues. Malgré toutes ces études, la confusion sur ces systèmes fut telle que durant des années, et jusqu'à un passé très récent, des controverses ont eu lieu sur l'appellation même de la structure (3×1) ou (3×2) et sur leur taux de recouvrement respectif à savoir 1/6 et 1/3 de monocouche[1].

Pour l'interface Sm/Si(111), la problématique a été la même, à savoir :
- Comment expliquer des LEED (3×1) alors que les images STM montrent une strucure (3×2) ?
- Comment contrôler de façon suffisamment précise des taux de recouvrement aussi proches que 1/6 et 1/3 de monocouche pour déterminer le nombre d'atomes de samarium par maille ?

Il est à noter que pour des raisons liées aux répartitions électroniques à l'intérieur de la cellule, les conditions d'imagerie STM de cette reconstruction ont été "épouvantables". Je ne compte plus le nombre d'expériences tentées et les jours passés pour obtenir quelques

[1] *Je ne suis pas persuadé qu'à ce jour les choses soient encore figées pour toutes ces interfaces*

images en résolution atomique, sans parler des images en polarité négative qui détruisaient systématiquement la pointe et la surface. Mais heureusement l'acharnement de l'équipe fut récompensé par quelques images "exceptionnelles" qui nous ont permis d'attirer l'attention des plus grands spécialistes du domaine lors de congrès internationaux. De telles images n'ont jamais été observées sur l'ensemble des siliciures montrant les reconstructions (3×1) ou (3×2). Ce sont ces images que je vous propose de commenter pour l'étude de la (3×2) du système Sm/Si(111).

2.2.1.1 STM (états vides) et LEED

La Fig. 2.2 montre une image STM, prise pour une tension de l'échantillon positive, représentative de l'interface pour un faible taux de recouvrement en samarium.

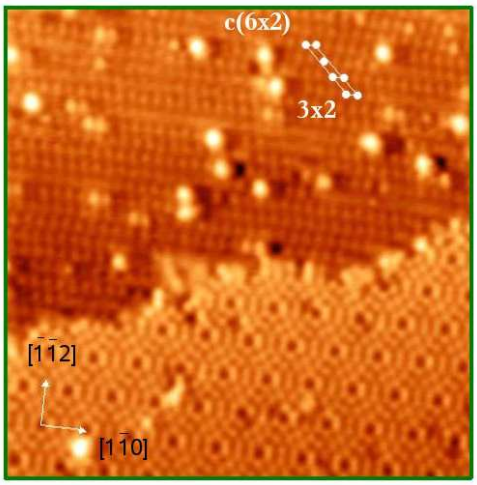


FIG. 2.2 : *Image STM des états vides (V_s= +2V) montrant la coexistence entre les structures (7×7) et (3×2). Les reconstructions (3×2) et c(6×2) sont dessinées en haut de l'image.*

Cette image permet d'observer la coexistence entre le Si(111)-(7×7) et la structure induite par le samarium. Dans la partie supérieure de l'image, où la surface est reconstruite par le samarium, il apparaît des lignes formées de protubérances suivant la direction $[1\bar{1}0]$. La séparation entre les lignes est de $3a$ où $a = (\sqrt{3}/2)a_0 = 3,32$ Å [$a_0 = 3,84$ Å, étant le paramètre de maille du Si(111)] et l'espacement entre les protubérances est de $2a_0$. La reconstruction induite par le samarium est donc une (3×2) même si quelques décalages entre les lignes laissent apparaître localement des reconstructions c(6×2). Lorsque la surface est entièrement recouverte par cette reconstruction, les clichés de diffraction d'électrons lents donnent une (3×1) multi-domaines (Fig. 2.3).

Des taches ou des lignes d'ordre 1/2, relatifs à une reconstruction (3×2), ne sont pas toujours visibles. En revanche, les images STM montrent bien la présence de domaines de (3×2) tournés de $120\,°$. De telles contradictions ont également été observées sur les systèmes Ca et Mg/Si où la structure à été incorrectement identifiée en LEED [4, 8, 12]. L'hypothèse

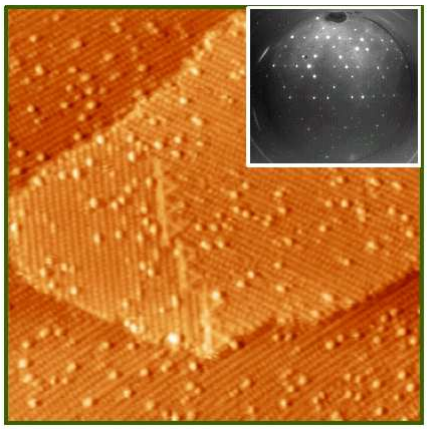


FIG. 2.3 : *Image STM à grande échelle (100 nm×100 nm) montrant les multi-domaines de l'interface Sm/Si-(3×2) à 1/6 de monocouche. L'insert correspond au LEED de (3×1) multi-domaines au lieu de la (3×2).*

selon laquelle l'adsorbat ne possède pas d'ordre à grande distance semble être généralement admise. *Pour les systèmes, (3×1)-Li, (3×1)-Na et (3×1)-Ag, il a été admis que le LEED ne reflète que la structure du silicium en surface et non celle de l'adsorbat*[13]. S'il en était de même pour notre système, les images STM seraient représentatives des atomes de samarium, sans ordre à grande distance (présence des reconstructions (3×2) et c(6×2)), et le LEED révélerait la structure des adatomes de silicium.

L'estimation précise du taux de recouvrement en atomes de samarium pourrait confirmer cette hypothèse. Cette démarche a été effectuée par des mesures AFM [1]. *Nos mesures ont donné un taux de recouvrement de 1/5 ± 1/25 de monocouche c'est à dire proche de 1/6 de monocouche. Dans ce cas là, on obtient bien une protubérance par cellule de (3×2), ce qui est compatible avec nos images STM. Les protubérances, observées dans les états vides en STM, sont donc assimilées aux atomes de samarium.*

2.2.1.2 Dépendance en tension des images STM

La dépendance en tension des images STM est l'une des principales caractéristiques du système Sm/Si-(3×2). Ces effets que l'on ne retrouve sur aucune autre interface présentant la structure (3×2), ont permis d'obtenir des résultats spectaculaires quant à l'identification des différents atomes présents en surface. La dépendance en tension, dans les états vides, des images STM de la reconstruction (3×2) est montrée sur la Fig. 2.4.

Les Fig. 2.4 a) et b) représentent des images en résolution atomique respectivement pour V_s= +2 V et V_s= +1.7 V. La figure 3a) est identique à la Fig. 2.2 montrant des lignes de protubérances et la figure 3b) laisse apparaître des doubles lignes formées de protubérances

[1] *Méthode détaillée dans l'annexe : "(3×2) reconstruction of Sm/Si(111) interface" F. Palmino et al. Phys. Rev. B (2003)*

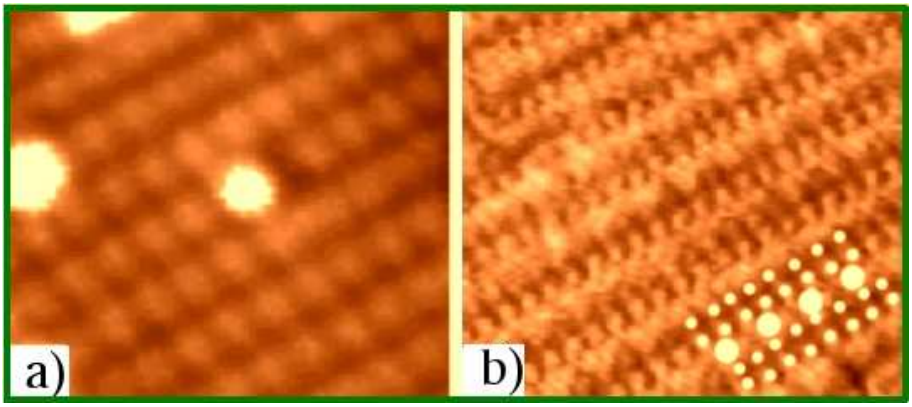


FIG. 2.4 : *Images STM montrant la dépendance en tension dans les états vides et en résolution atomique de la reconstruction (3×2) : a) V_s= +2 V et b) V_s= +1.7 V*

plus petites et parallèles à celles observées en 3a). Alors que les protubérances principales sont séparées d'une distance de $2a_0$, les plus petites sont séparées d'une distance de $1 \times a_0$.

Afin de mieux définir cette dépendance, nous avons enregistré une image (Fig. 2.5) en abaissant la tension au cours du balayage. On passe ainsi de V_s= +3 V en haut de l'image à V_s= +1,5 V en bas.

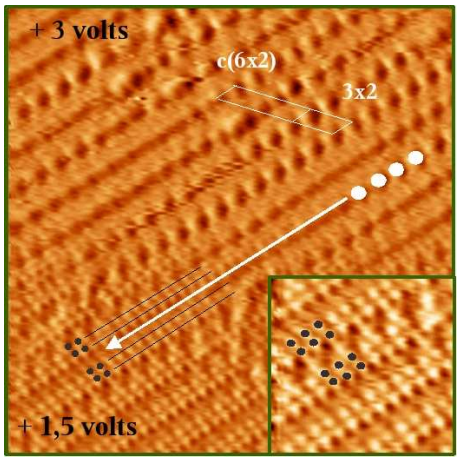


FIG. 2.5 : *Image STM (15 nm×15 nm) en résolution atomique de la reconstruction (3×2) où la tension est augmentée progressivement au cours du balayage : V_s= +1,5 V en bas et V_s= +3 V en haut (Zoom en insert). Différentes lignes d'atomes sont visibles entre le haut et le bas de l'image.*

Les larges protubérances attribuées aux atomes de samarium, clairement visibles au haut de l'image (dessinées en blanc) et de périodicité ×2, disparaissent progressivement au profit de doubles rangées de protubérances de périodicité ×1 (le zoom est montré en insert). Il est à noter que les lignes visibles en haut de l'image ne sont pas dans le prolongement des lignes visibles au bas de l'image (cf. flèche blanche). Ceci permet de supposer que ces lignes

correspondent à des atomes différents. *Les plus grosses protubérances étant attribuées aux atomes de samarium, on peut raisonnablement penser que les lignes du bas de l'image correspondent à des atomes de silicium.*

Les images en résolution atomique montrant les états pleins diffèrent des images précédentes (Fig. 2.6). Elles montrent en effet, des doubles rangées de protubérances, toujours alignées suivant la direction $[1\bar{1}0]$, mais contrairement à la Fig. 2.5, les chaînes forment des "zigzags".

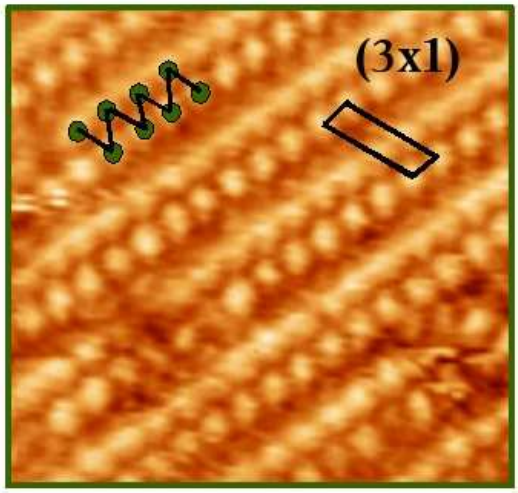


FIG. 2.6 : *Image STM en résolution atomique de la reconstruction (3×2) dans les états pleins V_s = -1,5 V. Des chaines en "zigzag" sont visibles.*

A l'intérieur de ces chaînes les protubérances ont une périodicité de $\times 1$ et l'ensemble de la structure forme une (3×1) ((3×1) déja identifiée en LEED). Le même raisonnement que précédemment permet de supposer que ces protubérances correspondent à des atomes de silicium. Leurs réponses en tension et leur alignement étant différents de ceux observés en polarité positive, *on peut aussi supposer que ces atomes de silicium ne sont pas identiques à ceux observés en haut de la Fig. 2.4*. Malheureusement il nous a été impossible d'obtenir une image en résolution atomique avec un changement de polarité. Cela aurait pu définitivement confirmer notre hypothèse. Quoiqu'il en soit, ces images invalident le modèle proposé par Wigren et al. [2, 14] dans lequel les atomes de samarium sont adsorbés en pont au dessus d'une surface de Si(111)-(1×1). *Notre étude a pour objectif de proposer un autre modèle pour le système (3×2)-Sm/Si(111).*

2.2.1.3 Modèle HCC et images STM simulées

Comme le laissent supposer nos images STM, les atomes de samarium se reconstruisent (3×2) alors que les atomes de silicium le font en (3×1). Or cette structure (3×1) est commune à de nombreux siliciures de métaux alcalins et de métaux de terres alcalines. Globalement, le système Sm/Si(111)-(3×2) est très proche du système Ba/Si(111)-(3×2) [7]. De

nombreux modèles ont été proposés pour cette structure, mais il y a quelques années Erwin et al. [15] ont trouvé un modèle énergétiquement très favorable : le HCC (Honeycomb Chain Channel). Depuis, ce modèle semble être admis par l'ensemble de la communauté travaillant dans le domaine. Pour déterminer le seuil de compatibilité de ce modèle avec notre interface, nous avons démarré une collaboration avec G. Lee et K. Hanchul du "Korea Research Institute of Standards and Science", spécialisés dans les structures unidimensionnelles et les calculs théoriques. Le code de calculs utilisé est le VASP (Vienna *ab initio* simulation package), basé sur un calcul de pseudopotentiel [16, 17, 18, 19]. Les atomes de samarium sont représentés par un potentiel dit PAW (Projector Augmented Wave) et les atomes de silicium par un "ultrasoft potential" généré par VASP [20, 21]. Les images STM simulées à courant constant sont, quant à elles, issues de la théorie de Tersoff-Hamann [22, 23].

La structure (3×2) est présentée sur la Fig. 2.7. *Toute la structure est basée sur le modèle HCC, formé par quatre atomes de silicium inéquivalents (a, b, c et d en jaune dans la figure).*

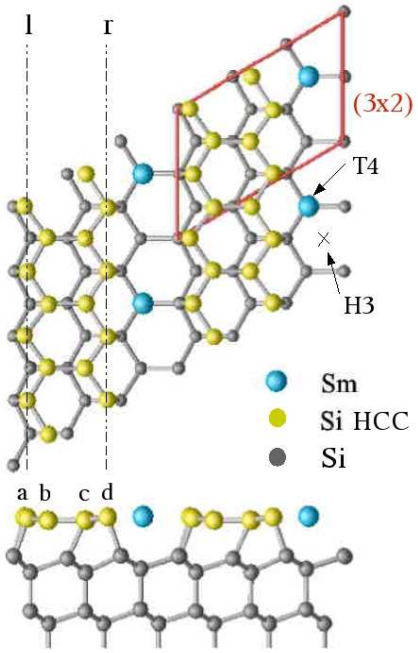


FIG. 2.7 : *Modèle HCC pour la reconstruction (3×2) de l'interface Sm/Si(111).*

Ces atomes de silicium forment des nids d'abeille en chaînes, séparés par un canal et parallèles au plan (111). Les atomes notés a et d sont en position tétraédrique alors que les atomes b et c, doublement liés (2,28 Å), sont en configuration plane. Les atomes de samarium se positionnent dans le canal en site T4 [1] et 0,23 Å plus haut que les atomes b et c. L'influence de l'atome de samarium dans la structure (3×1) du HCC n'est pas nulle ; il la déforme. Les calculs montrent en effet que le nid d'abeille est allongé dans la direction $[11\bar{2}]$,

[1] *le site T4 est légèrement plus favorable de 0,07 eV par rapport au site H3*

perpendiculaire à la chaîne. Ceci a pour effet que les atomes de silicium extérieurs au nid d'abeille, à droite et à gauche (notés r et l), ne sont plus équivalents.

Les images STM simulées reproduisent parfaitement les images expérimentales aussi bien pour les états vides que pour les états pleins. La Fig. 2.8 montre une simulation dans les états pleins.

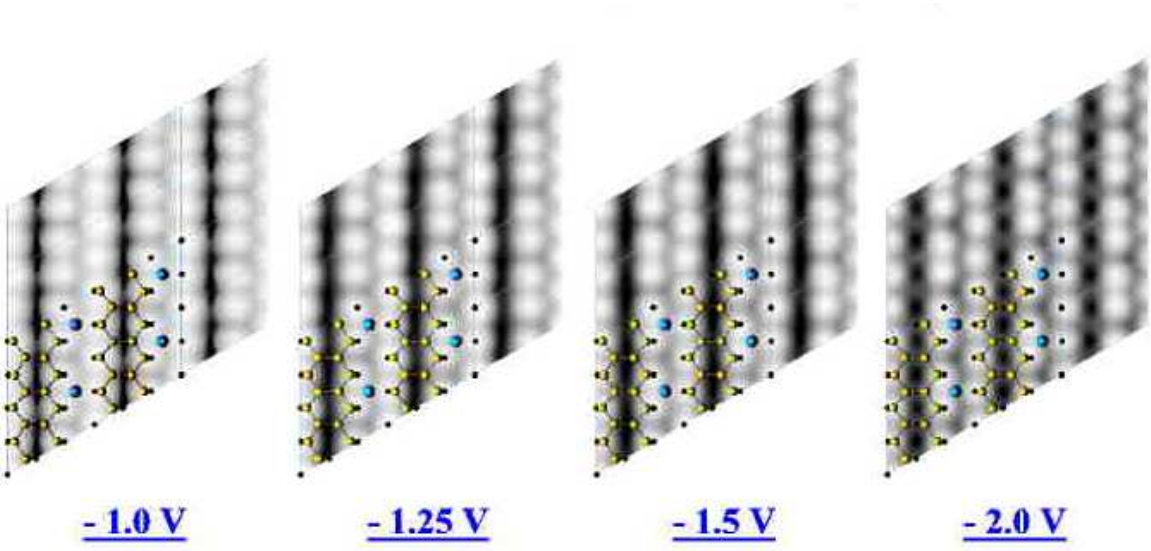


FIG. 2.8 : *Images STM simulées de la reconstruction (3×2) de l'interface Sm/Si dans les états pleins pour différentes tensions. Réalisées par K. Hanchul (Corée).*

On peut y voir les protubérances en zigzag formées par les atomes de silicium extérieurs au nid d'abeille. Cela s'explique d'un point de vue électronique puisque l'atome de samarium, divalent, est doublement ionisé dans la structure. Il donne ainsi 2 électrons aux atomes de silicium externes au nid d'abeille, saturant alors leur liaison pendante. Le troisième atome de silicium plus proche voisin est aussi saturé mais par le transfert d'un électron dû à la double liaison des atomes de silicium internes. *In fine* tous les atomes de silicium externes sont saturés et seuls ces atomes peuvent être observés dans les états pleins. Aucune variation n'est observée en fonction de la tension. Une analyse plus fine des images simulées montre que les atomes de silicium sont appariés ceci est plus visible pour V_s= -1,5 V et V_s= -2 V). L'explication réside dans une attraction électrostatique entre l'ion Sm positif et les électrons des atomes de silicium voisins.

Dans les états vides, et cela conformément aux images expérimentales, les images simulées de la Fig. 2.9 montrent une forte dépendance en tension qui n'existe pas dans les états pleins.

Les atomes de samarium apparaissent de façon prédominante. Il faut néanmoins remarquer, avec l'abaissement de la tension, l'apparition des atomes de silicium internes au HCC. Les atomes de samarium étant ionisés, ils sont donc nettement visibles dans cette polarité.

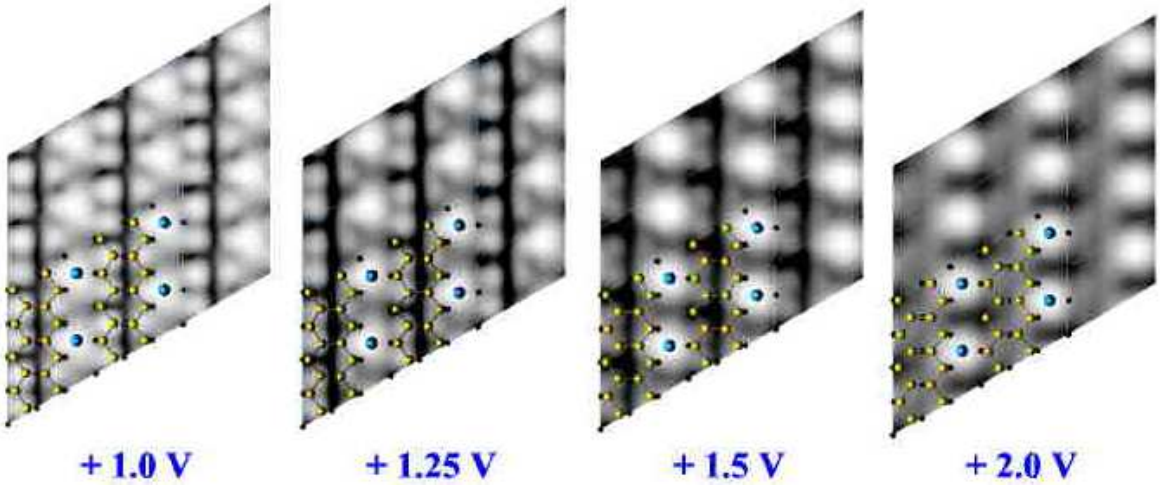


FIG. 2.9 : *Images STM simulées de la reconstruction (3×2) de l'interface Sm/Si dans les états vides. Réalisées par K. Hanchul (Corée).*

L'observation des atomes de silicium internes est attribuée à l'orbitale vide anti-liante $\pi^\star$ de la double liaison.

Compte tenu du parfait accord entre les images STM expérimentales et les images simulées, nous avons proposé pour la structure (3×2) de l'interface Sm/Si(111) le modèle HCC avec 1 atome de samarium par maille. Seule la structure HCC, de périodicité (3×1), formée par les atomes de silicium est observée en LEED. Il est intéressant de noter que, théoriquement (calculs effectués par K. Hanchul du KRISS), le système (3×2)-Sm/Si à 1/6 de monocouche doit donner une (3×1)-Sm/Si à 1/3 de monocouche (phénomène que l'on ne retrouve pas avec les autres siliciures). En effet, pour les autres systèmes l'adatome supplémentaire se positionnerait non pas dans le canal entre 2 HCC mais à l'intérieur du nid d'abeille, brisant ainsi la périodicité du système. S'il en était ainsi, la surface passerait d'un état semi-conducteur pour la (3×2) à un état métallique pour la (3×1), tout en gardant la même structure HCC de base. Cet effet serait alors particulièrement spectaculaire à mettre en évidence. Cependant nos expériences n'ont pu confirmer ce calcul puisque la reconstruction (3×1) n'a pu être obtenue qu'une seule fois et de plus très localement.

Nous avons effectué des mesures de photoémission au LURE. Elles sont actuellement en cours d'exploitation. Malheureusement, il est probable que la ligne utilisée, la SA73, manque de résolution pour pouvoir raisonnablement déterminer les différents sites des atomes de silicium en analysant les niveaux de cœur [24]. Les principaux problèmes de cette structure sont l'absence d'ordre à grande distance des atomes de samarium et la présence de (3×2) multi-domaines.
Le premier problème ne pouvant être résolu, nous avons essayé de résoudre celui des multi-domaines pour l'étude de mesure angulaire en UPS. Pour ce faire nous avons réalisé des dépôts sur des surfaces vicinales de Si(111) désorientées de 1°. Le résultat est très promet-

teur puisque les premières images montrent des reconstructions (3×2) parallèles au bord de marche et donc mono-domaine comme le montre la Fig. 2.10.

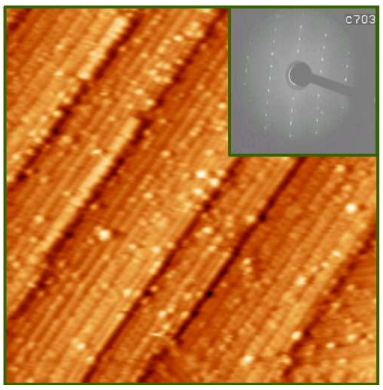


FIG. 2.10 : *Image STM (50 nm×50 nm) et LEED d'une surface vicinale reconstruite (3×2) mono-domaine.*

Depuis Août 2003, nous avons démarré une collaboration sur ce type d'interface, avec l'équipe du Pr. Aebi de l'Institut de Physique de Neuchâtel, spécialisée dans l'étude des surfaces par photoémission. Leur système expérimental devrait permettre d'obtenir, par UPS, la structure de bandes du système. Des mesures à basse température devraient également être réalisées.

2.2.2 Les structures (n×1) et (n×2)

Au-delà de 1/6 de monocouche, l'interface Sm/Si présente des reconstructions (n×1) et (n×2). Elles peuvent être relativement nombreuses. On peut trouver par exemple des structures (8×2), (5×1) et (7×1) présentes entre 0,3 et 0,43 monocouche. Compte tenu de cette faible plage, l'obtention de surfaces monophasées est très délicate. L'ensemble de ces reconstructions possède, comme nous allons le voir, le caractère unidimensionnel qui nous intéresse. Quelques unes se retrouvent, comme la (3×2), (5×2), (7×2), sur d'autres interfaces telle Ca/Si(111) [3, 25]. Elles sont toutes très semblables dans leur constitution et après avoir discuté de la reconstruction (3×2) il sera relativement simple de détailler les deux autres.

2.2.2.1 La reconstruction (8×2)

La validation du modèle HCC a été une étape importante dans l'étude de l'interface Sm/Si(111) car elle a permis de classer définitivement cette interface avec les siliciures de métaux alcalins et de métaux de terres alcalines pour des taux de recouvrement inférieurs à la monocouche. Si l'interface est très semblable pour la structure (3×2), on peut espérer qu'elle le soit pour les autres reconstructions. Notre démarche a été de comparer nos images STM avec les structures communément admises pour ces reconstructions. La reconstruction (8×2) est présentée Fig. 2.11.

Elle est formée par une combinaison de 2 HCC et d'une chaîne de Seiwatz.

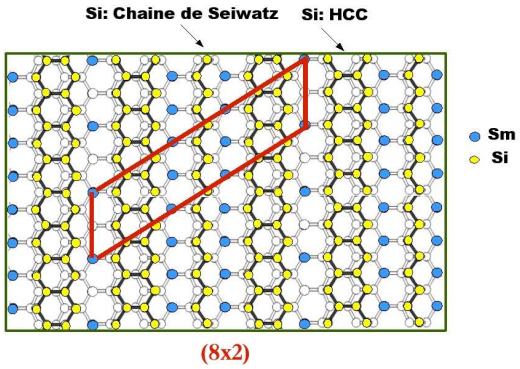


FIG. 2.11 : *Modèle structural de la reconstruction (8×2) formé par 2 HCC et 1 chaîne de Seiwatz.*

La structure HCC présente dans ce modèle est en tout point identique à celle présentée précédemment. La chaîne de Seiwatz a été proposée pour la première fois par Seiwatz en 1964 [26]. Elle est constituée d'atomes de silicium dans une configuration "relativement" proche [1] de celle des atomes de volume. Les distances et les angles sont quasiment conservés mais seule la moitié de l'hexagone est préservée [2]. Les atomes de samarium, représentés en bleu dans le modèle, se placent de part et d'autre de ces 2 structures. La reconstruction (8×2) est dessinée en rouge.

Les images STM relatives à cette interface sont présentées dans la Fig. 2.12. Mise à part la partie supérieure droite sur laquelle apparaît une autre reconstruction beaucoup plus rare, la (11×2), la surface est reconstruite de manière homogène en (8×2).

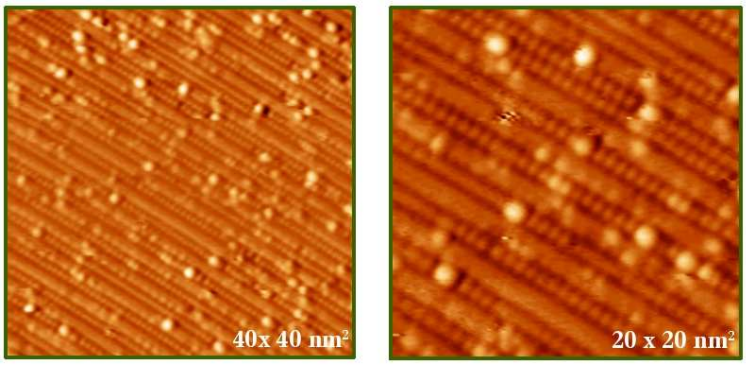


FIG. 2.12 : *Images STM de la reconstruction (8×2) obtenues en polarité positive (états vides) et observées à deux échelles différentes (40 nm x 40 nm) et (20 nm x 20 nm).*

La surface se présente comme une succession de rangées parallèles alternativement ré-

[1] *le mot est un peu exagéré…*
[2] *c'est pour ça que j'ai un peu exagéré …*

solues et non résolues. Les lignes résolues ont une périodicité $\times 2$ le long de ces lignes, semblables à celles observées dans la structure (3×2). Afin de positionner le modèle structural présenté Fig. 2.11, un zoom dans l'image a) de la Fig. 2.13 a été réalisé.

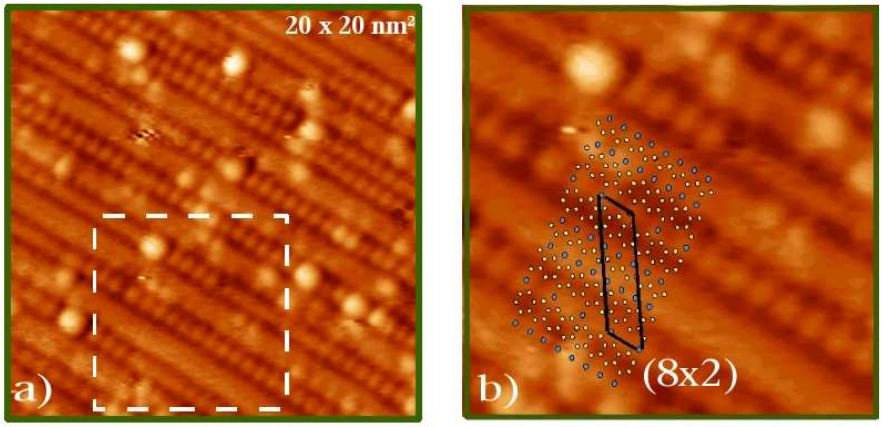


FIG. 2.13 : *a) Image STM de la reconstruction (8×2) dans les états vides (20 nm x 20 nm) et b) Zoom de l'image STM (pointillés) superposée au modèle (10 nm x 10 nm).*

Par identification aux images de la reconstruction (3×2) dans les états vides, *les protubérances avec une périodicité $\times 2$ ont été attribuées aux atomes de samarium situés dans un canal entre 2 HCC.* Les lignes sombres sont, quant à elles, attribuées aux canaux formés par les HCC. En positionnant ainsi le modèle par rapport aux images, les lignes non résolues correspondent aux chaînes de Seiwatz de silicium entourés d'atomes de samarium de périodicité $\times 1$. *La méthode utilisée fait correspondre parfaitement les images STM et les différents modèles.*

2.2.2.2 La reconstruction (5×1)

La reconstruction (5×1) apparaît à 0,4 monocouche. Conformément aux hypothèses que nous nous sommes fixées, elle serait constituée d'une HCC et d'une chaîne de Seiwatz comme le montre le modèle de la Fig. 2.14.

Les atomes de samarium sont positionnés de part et d'autre de la chaîne de Seiwatz.

Ils sont très difficiles à imager en résolution atomique compte tenu de leur périodicité $\times 1$. En tension positive, seules les deux lignes de samarium de part et d'autre de la chaîne de Seiwatz peuvent être imagées comme le montre la Fig. 2.15.

Les canaux, plus sombres, correspondent comme pour la (3×2), aux HCC. La superposition de la (5×1) et du modèle structural est montrée sur une image à très petite échelle dans la Fig. 2.16. Les atomes de samarium, en bleu sur le modèle, sont superposés aux lignes claires.

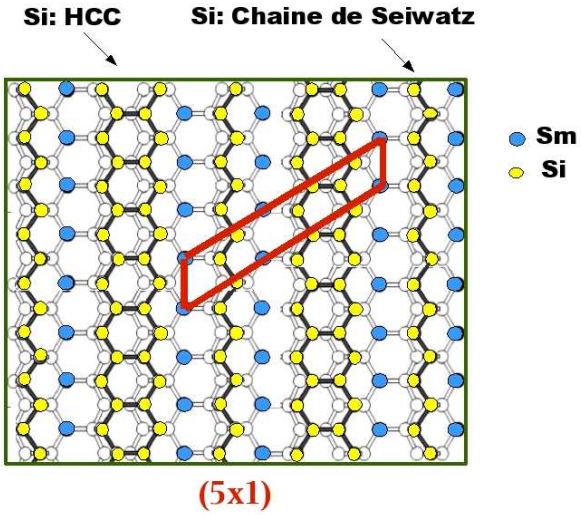


FIG. 2.14 : *Modèle structural de la reconstruction (5×1) formé par 1 HCC et 1 chaîne de Seiwatz.*

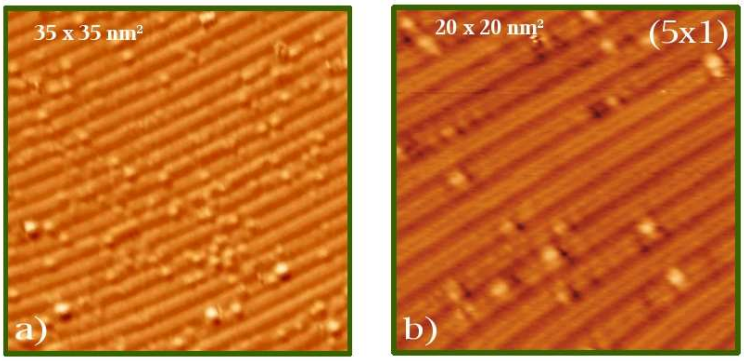


FIG. 2.15 : *Images STM dans les états vides (V_s = +1,9 V) de la reconstruction (5×1) de l'interface Sm/Si(111) pour deux échelles différentes : (35 nm x 35 nm) et (20 nm x 20 nm).*

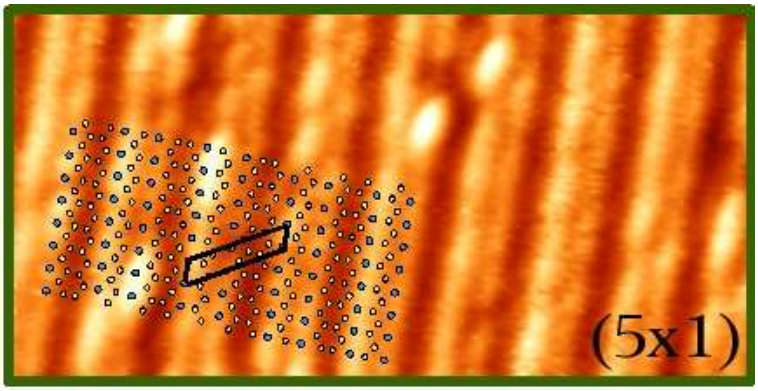


FIG. 2.16 : *Image STM dans les états vides et modèle structural de la (5×1).*

2.2.2.3 La reconstruction (7×1)

La reconstruction (7×1) est également une structure stable à caractère 1D de l'interface Sm/Si(111). Elle peut recouvrir l'ensemble de la surface à 0,43 monocouche, ce qui en fait une structure de choix pour l'étude des systèmes auto-assemblés. Cette reconstruction est constituée de blocs élémentaires de HCC et de chaînes de Seiwatz comme pour les structures (8×2) et (5×1). La périodicité ×7 est ici obtenue par 1 bloc de périodicité ×3 (le HCC) et de 2 blocs de périodicité ×2 (la chaîne de Seiwatz). Le modèle structural est présenté dans la Fig. 2.17.

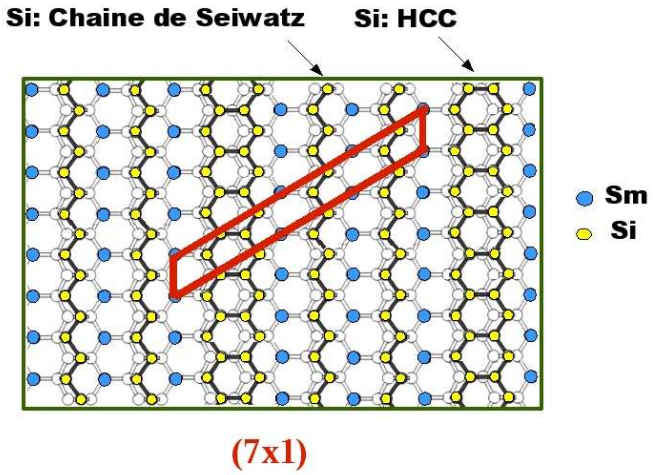


FIG. 2.17 : *Modèle structural de la reconstruction (7×1) formée par 1 HCC et 2 chaînes de Seiwatz.*

Compte tenu des conditions d'imagerie en STM de ces différentes structures, on s'attend à observer dans les états vides :

- des lignes sombres pour les chaînes de HCC
- et 3 lignes d'atomes de périodicité ×1 plus ou moins bien résolues placées de part et d'autre des chaînes de Seiwatz.

Les images de la Fig. 2.18 montrent la reconstruction (7×1) observée dans les états vides.

Des rangées de protubérances séparées par un canal plus sombre sont clairement visibles. La périodicité de ces bandes, mesurée dans la direction $[10\bar{1}]$ est de 2,7 nm soit 7 fois le paramètre de maille. Si des lignes plus sombres apparaissent bien comme nous l'avons prédit, les choses sont moins évidentes concernant les rangées de protubérances. Dans la plupart des cas, les images STM montrent des lignes de protubérances avec une périodicité variant entre 2,5 et 3 fois le paramètre de maille, conformément à la Fig. 2.18 et comme cela apparaît quelques fois pour la reconstruction (5×1).
Nous émettons aujourd'hui deux hypothèses pour expliquer cela :

- une adsorbtion d'atomes supplémentaires au dessus des chaînes de Seiwatz, provoquant une déformation et une réorganisation électronique.
- ou inversement, un manque d'atomes de samarium de part et d'autre des chaînes de

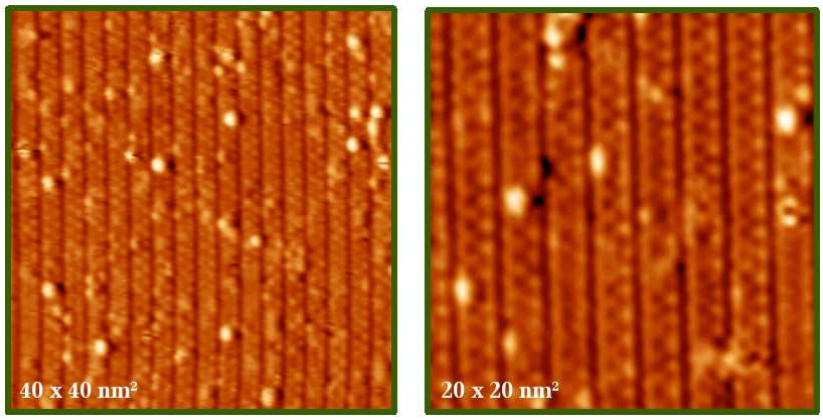


FIG. 2.18 : *Images STM dans les états vides de la reconstruction (7×1) de l'interface Sm/Si(111) (V_s= +1,9 V et θ= 0,43 monocouche) : (40 nm x 40 nm) et (20 nm x 20 nm).*

Seiwatz introduisant également les mêmes types de défauts.

Seules quelques images bien résolues ont montré des lignes de $\times 1$ correspondant aux chaînes de Seiwatz (Fig. 2.19). L'image Fig. 2.19 a) montre les protubérances de périodicité $\times 2,5$ alors que l'image de la Fig. 2.19 b) montre les deux types de résolutions le long des lignes. On retrouve ici les caractéristiques détaillées sur les reconstructions (8×2) et (5×1).

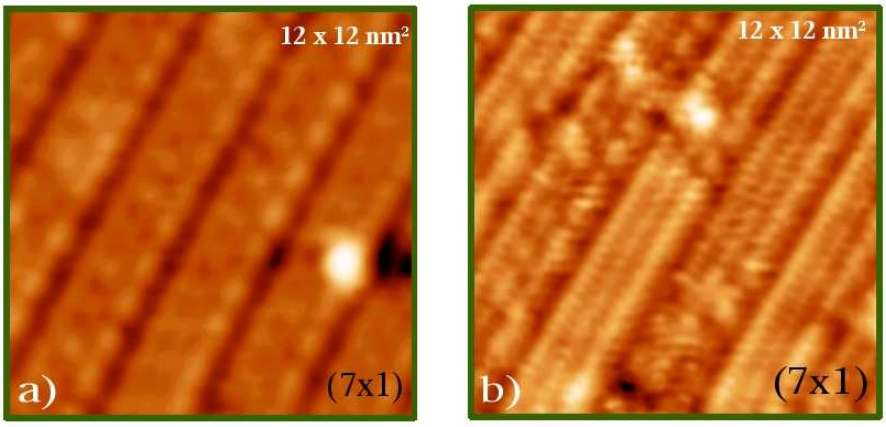


FIG. 2.19 : *Images STM dans les états vides de la reconstruction (7×1) montrant l'évolution de la résolution le long des lignes à deux endroits différents : (12 nm x 12 nm).*

En polarité négative, *les images STM laissent apparaître d'autres rangées atomiques parallèles, décalées par rapport à celles observées en polarité positif, correspondant aux atomes de silicium et totalement compatibles avec le modèle proposé*. Des études complémentaires sont bien évidemment en cours pour résoudre cette question qui ne remet cependant pas en cause la périodicité (7×1) de la reconstruction observée en LEED.

2.2.3 L'interface au-delà de 2/3 de monocouche

Au-delà de 2/3 de monocouche l'interface SmSi change de physionomie puisque les structures $(n \times 1)$ disparaissent au profit d'une structure donnant une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\ R30°$ en LEED. En STM, on observe une structure très désordonnée appelée $\sqrt{3}$ défectueuse (Fig. 2.20).

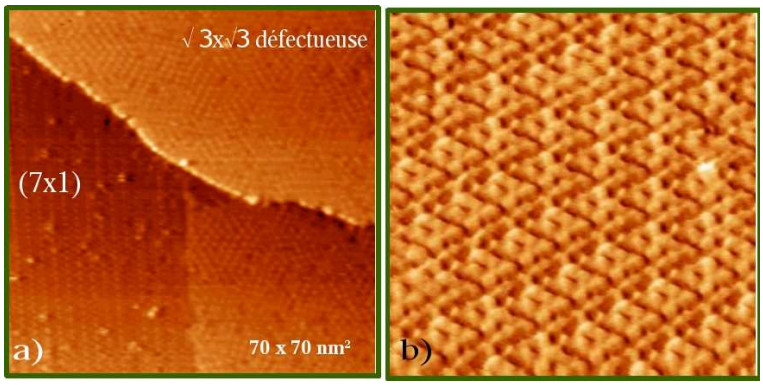


FIG. 2.20 : *a) et b) Images STM dans les états vides de la reconstruction $\sqrt{3}$ défectueuse. b) Zoom sur la $\sqrt{3}$: aucun ordre à grande distance n'est visible.*

La reconstruction peut être identifiée par ces "chevrons" localement visibles en haut de la Fig. 2.20 b). Cette phase peut recouvrir l'ensemble de la surface mais aucune méthode de préparation n'a permis d'améliorer sa qualité cristalline.

2.2.4 Le siliciure de samarium 2D et 3D

A partir de la monocouche, les siliciures de samarium observés en surface ne sont plus identifiés. Les seules informations dont nous disposons concernent les siliciures massifs. Là encore les choses ne sont pas simples puisqu'il existe un grand nombre de composés :

- le $\alpha - SmSi_2$ de structure $\alpha - GdSi_2$ de groupe d'espace $Imma$
- le $\beta - SmSi_2$ de structure $\alpha - ThSi_2$ de groupe d'espace $I4_1/amd$
- le Sm_3Si_5 de structure AlB_2 de groupe d'espace $P6/mmm$
- le $SmSi$ de structure FeB de groupe d'espace $Pnma$
- le Sm_5Si_4 de structure Sm_5Ge_4 de groupe d'espace $Pnma$
- le Sm_5Si_3 de structure Mn_5Si_3 de groupe d'espace $P6_3/mcm$

Compte tenu de l'absence totale d'analyse concernant la stœchiométrie de nos couches, il est difficile à ce jour de nous prononcer sur la présence de telle ou telle structure sur l'interface SmSi. Les seules informations proviennent des clichés LEED effectués sur le siliciure de samarium 2D (obtenu à la monocouche) et 3D (au-delà de la monocouche) qui montrent respectivement une reconstruction (1×1) et une $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°)$. Si les images STM (Fig. 2.21) sont cohérentes pour le siliciure 2D, elles le sont moins pour le siliciure 3D. En effet, la Fig. 2.21 b) fait apparaître clairement une reconstruction (1×1) comme prévu

alors que la Fig. 2.21 c) montre une ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°.

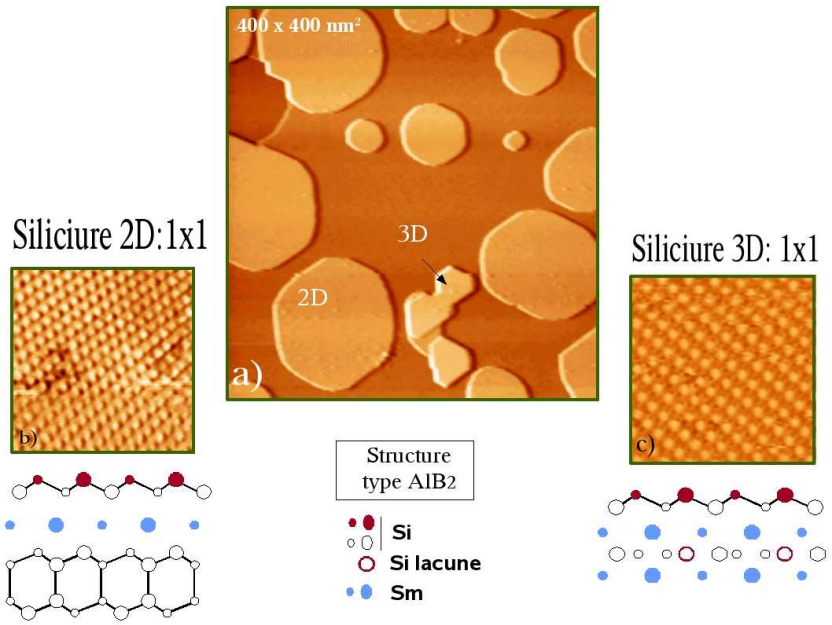


FIG. 2.21 : *a) : Image STM montrant des îlots 2D et 3D pour un dépôt proche de la monocouche. b) : image en résolution atomique sur l'îlot 2D. c) : image en résolution atomique sur l'îlot 3D. Le modèle AlB_2 positionné en dessous des images n'est pas aujourd'hui confirmé.*

Dans le cas, qui reste à confirmer, où les îlots 3D cristalliseraient dans la phase AlB_2, ce résultat ne serait pas contradictoire avec les clichés LEED car on sait, depuis nos études sur le système Er/Si, que la $\sqrt{3}$ peut aussi être décrite comme une (1×1) modulée $\sqrt{3}$ [1]. Or cette modulation n'est pas toujours visible en STM, en particulier lorsque la tension pointe-échantillon s'abaisse près du niveau de Fermi. Cela signifierait que la périodicité $\sqrt{3}$ observée en STM serait principalement induite par un effet spectroscopique et non topographique [2]. Dans le cas du siliciure de samarium 3D, on peut supposer que l'effet spectroscopique est beaucoup moins marqué, dû à un transfert de charge moins important ou absent, et que par conséquent seule la périodicité (1×1) est visible. Des analyses plus fines, notamment par spectroscopie électronique, sont nécessaires pour préciser d'avantage le phénomène. Nous souhaitons à ce sujet réaliser des expériences de RX rasants pour déterminer la structure exacte. Des calculs et des simulations d'images STM sont aussi envisageables sur les deux systèmes Sm/Si et Er/Si pour expliquer les différences observées.

L'autre point important est l'observation d'un mode croissance par îlots de type Volmer-Weber (Fig. 2.22). Si la structure était confirmée, la différence avec le mode de croissance couche par couche de l'interface Er/Si, pourrait être expliquée par le désaccord de maille plus important du siliciure de samarium.

[1] *modulation induite par les lacunes en volume*
[2] *une très légère relaxation est possible*

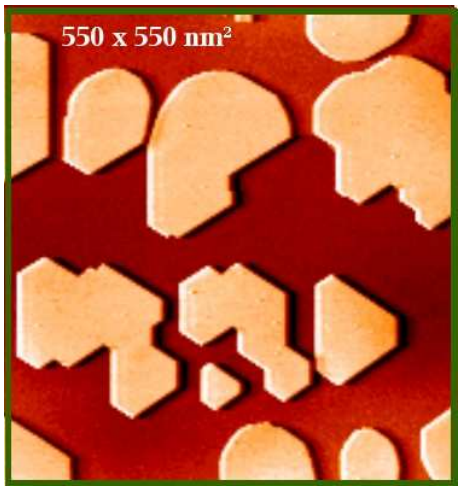


FIG. 2.22 : *Image STM montrant le mode de croissance de type Volmer-Weber de l'interface Sm/Si au-delà de la monocouche (550 nm × 550 nm).*

2.3 Conclusion

Nos études ont permis de rapprocher l'interface Sm/Si des systèmes métaux alcalins/silicium et métaux de terres alcalines/sili cium. Nous avons pu également observer et identifier, pour la première fois en résolution atomique, la quasi totalité des reconstructions de surface à la sous monocouche et établir le diagramme de phase. Les structures présentant un caractère unidimensionnel ont toutes été étudiées de façon approfondie. Je pense en particulier à la reconstruction (3×2) qui a pu être validée grâce aux calculs *ab initio* effectués par nos collègues Coréens (calculs qui deviennent un complément indispensable des analyses STM et que nous développons au sein de l'équipe avec E. Duverger). Des études en photo-émission UPS sont actuellement en cours à l'institut de Physique de Neuchâtel afin d'obtenir les structures de bandes de l'interface Sm/Si-(3×2). Nous avons montré que les images STM des structures (n×1) et (n×2) sont compatibles avec une position des atomes de silicium en chaînes de Seiwatz et HCC, entourés d'atomes de samarium.

Au-delà de la monocouche, nous montrons des images STM où la surface est reconstruite (1×1) pour les îlots 2D et 3D alors que les clichés LEED montrent respectivement une (1×1) et une ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°$). Néanmoins ces résultats ne sont pas incompatibles avec la structure AlB_2, puisque de tels phénomènes ont déjà été observés sur l'interface Er/Si. Ces derniers résultats sont cependant à prendre avec précaution puisque les structures cristallines, au-delà de la monocouche, restent à confirmer. Le mode de croissance est ici de type Volmer-Weber.

Bibliographie

[1] C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M.G. Ramsey and F.P. Netzer, Surf. Sci., **91**, 29-38 (2001)

[2] C. Wigren, J.N. Andersen, R.Nyholm, U.O. Karlson, J. Nogami, A.A. Baski and C.F. Quate, Phys. Rev. B, **47**, 109-112 (1993)

[3] A.A. Baski, S.C. Erwin, M.S. Turner, K.M. Jones, J.W. Dickinson and J.A. Carisle, Surf. Sci., **476**, 22-34 (2001)

[4] J.J. Pagel, G. Neuhold, H. Haak and K. Horn, Surf. Sci., **414**, 225-235 (1998)

[5] O. Kubo, A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, M. Katayama, K.Oura, T. Harada, H. Tani and J.-T. Ryu, Surf. Sci., **415**, L971-L975 (1998)

[6] A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, M. Katayama and K.Oura, Surf. Sci., **426**, 298-307 (1999)

[7] G. Lee, Hong, H. Kim, D. Shin, J. Koo, H. Lee and D.W. Moon, Phys. Rev. Let., **87**, 56104-56104 (2001)

[8] D. Jeon, T. Hashizume and T. Sakurai, J. Vac. Sci. Technol. B, **12**, 2044-2048 (1994)

[9] K.J. Wan, X.F. Lin and J. Nogami, Phys. Rev. B, **46**, 13635-13638 (1992)

[10] H.H. Weitering, N.J. DiNardo, R. Perez-Sandoz, J. Chen and E.J. Mele, Phys. Rev. B, **49**, 116837-16840 (1994)

[11] C. Jeon, T. Hashizume, T. Sakurai and R.F. Willis, Phys. Rev. Let., **69**, 1419-1422 (1992)

[12] T. Urano, K. Wanatanabe and S. Hongo, Surf. Sci. **169**, 88-92 (2001)

[13] W.C. Fan and A. Ignatiev, Phys. Rev. B, **41**, 3592 (1990)

[14] C. Wigren, J.N. Andersen,d R. Nyholm, M. Goyhelid, M. Hammar, C. Tornevik and U.O. Karlson, Phys. Rev. B, **48**, 11014-11019 (1993)

[15] S. Erwin and H.H. Weitering, Phys. Rev. B, **81**, 2296-2299 (1998)

[16] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, **47**, 558-561 (1993)

[17] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B, **54**, 11169-11186 (1996)

[18] P. Blochl, Phys. Rev. B, **57**,17953-17959 (1994)

[19] G. Kresse and J. Joubert, Phys. Rev. B, **59**, 1758-1775 (1999)

[20] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**, 7892-7895 (1990)

[21] G. Kresse and J. Hafner, J. Phys. Condens. Matter., **6**, 8245 (1994)

[22] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Let., **50**, 1998-200 (1983)

[23] J. Tersoff and D.R. Hamann, Phys. Rev. B, **31**, 805-813 (1985)

[24] G. LeLay, Surf. Rev. and Let., **4**, 287-293 (1997)

[25] K. Sakamoto, W. Takeyama, H.M. Zhang and R.I.G. Uhrberg, Phys. Rev. B, **66**, 165319 (2002)

[26] R. Seiwatz, Surf. Sci., **2**, 473-483 (1964)

Chapitre 3

Systèmes auto-organisés et Perspectives

3.1 Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à l'élaboration de systèmes auto-organisés sur l'interface Sm/Si et aux perspectives de recherche. Compte tenu de l'avancement actuel de nos travaux dans ce domaine, nous ne pouvons pas présenter dans ce chapitre des recherches abouties. Néanmoins ce thème constitue un des objectifs majeurs de l'équipe. Les premières expériences donnent déjà des résultats prometteurs.

On le sait, les enjeux des nanosciences sont énormes. La forte réduction des dimensions des objets créés fait apparaître des phénomènes radicalement nouveaux qui permettent d'envisager de nouveaux instruments et de nouvelles applications dans des disciplines aussi variées que la chimie, la physique, la biologie, la mécanique, l'optronique, l'électronique .... Encore faut-il maîtriser leur fabrication. Si l'élaboration d'un seul nano-objet (de forme simple) n'est pas d'une très grande complexité, il n'est pas toujours très intéressant car souvent, l'application est liée au fonctionnement d'un grand nombre de ces nano-objets (ex : micro-électronique ou puce à ADN).
En se plaçant d'un point de vue fondamental, l'étude d'un seul nano-objet ne résoud pas tous les problèmes. Bien sûr, la relative simplicité de fabrication est un paramètre important mais le nombre de techniques d'analyse disponibles pour les étudier est également un paramètre à prendre en considération. En effet, si le nano-objet ne possède pas de propriétés analysables à l'échelle macroscopique, ce qui est souvent le cas, il doit être étudié par des techniques à sonde locale qui limitent souvent l'étendue de l'investigation (sans même parler de la difficulté à retrouver l'objet).

L'étude des phénomènes d'auto-assemblage est une des voies importantes de la nanoscience. Beaucoup d'applications dépendent de l'élaboration, en grand nombre, d'objets parfaitement identiques en taille et en forme, repartis de manière homogène sur la surface. Ces systèmes auto-organisés peuvent également être étudiés par des techniques qui "moyennent" l'information, ce qui augmente de façon importante le champ d'investigation.

Malheureusement l'élaboration de systèmes auto-organisés n'est pas triviale car elle dépend fortement de l'interaction adsorbat-substrat. Il n'y a donc pas beaucoup de règles générales et chaque système est un cas particulier. Les connaissances et les techniques actuelles ne permettent pas la fabrication d'objets de tailles et de formes ajustables à volonté et les systèmes 3D complexes sont très difficilement réalisables. Néanmoins dans certains cas, il est possible d'obtenir un auto-assemblage d'atomes et de molécules sur de grandes dimensions [1]. C'est ce vers quoi l'équipe s'est orientée, avec un axe de recherche concernant l'élaboration et l'étude de nano-objets sur substrats semi-conducteurs. Afin de s'écarter des axes de recherches sur les nanofils, déjà élaborés, sur Si(100) et surfaces vicinales [3, 4, 5, 6, 7, 8], l'équipe s'est orientée vers le Si(111) qui ne présente pas de prédisposition pour l'auto-organisation du fait de sa symétrie cristalline. Pour créer une symétrie cristalline intéressante, il faut être capable de générer en surface des périodicités particulières :

- **des périodicités 1D**, pour la création de nanofils [2]. Cette condition est nécessaire mais n'est pas suffisante car il faut de plus que ce caractère unidimensionel ne soit pas détruit lors de la fabrication de l'objet (c'est pourquoi l'utilisation de bords de marches est judicieux). Or, tout adsorbat modifie l'énergie de surface et le plus souvent l'augmente. Ceci a pour conséquence une réorganisation de surface pour retrouver une énergie minimum, réorganisation qui peut faire perdre le caractère unidimensionel tant recherché. Il existe donc très peu de systèmes ayant cette propriété là. L'interface Pb-Sm/Si(111) la possède, dans une certaine mesure. On parle alors de surface "pré-structurée".
- **des périodicités 2D**, pour la réalisation de boîtes quantiques. Une des voies possibles est l'utilisation de champs de contraintes présents dans la couche et qui modifient l'adsorption en fonction du champ en surface (c'est le cas de l'interface Co/Au [9]). L'intérêt d'un tel système est lié aux périodicités de quelques dizaines de nanomètres qui peuvent être obtenues contre quelques dizaines d'angstroems dans le cas des reconstructions de surface. Là encore le siliciure de samarium 3D semble posséder cette propriété. Les premiers résultats seront présentés en deuxième et troisième partie de ce chapitre.

3.2 L'interface Pb-Sm/Si

Nous l'avons vu au chapitre précédent, l'interface Sm/Si(111) présente, à la sous monocouche, de nombreuses structures à caractère 1D. Ce caractère essentiel va être utilisé pour la croissance de nanofils. Comme on le sait, le choix de l'adsorbat n'est pas sans importance car la stabilité de la couche initiale 1D dépend des nouvelles liaisons électroniques et de la place de l'adsorbat dans la structure. Il est extrêmement difficile de prévoir, à priori, les propriétés de la couche finale, qui plus est dans un système ternaire. Malheureusement il nous est impossible, et cela aurait peu d'intérêt, de passer en revue le tableau périodique pour

[1] *comme par exemple les monocouches de thiols sur une surface d'or [1, 2]*

[2] *exemples vus pour la* (2×1) *du Si(100) ou les bords de marches*

tester la réactivité de tous les éléments. On peut néanmoins raisonnablement penser que des atomes peu réactifs sur une surface de silicium pur, le resteront sur une surface (3×2)-Sm/Si contenant seulement 1/6 de monocouche d'atomes de samarium. C'est pourquoi nous avons utilisé comme adsorbat le plomb dont l'une des caractéristiques est d'être non miscible avec le silicium. C'est ce qu'on appelle un surfactant [10]. Le nombre d'expériences que nous avons effectuées, à ce jour, sur l'interface Pb-Sm/Si est relativement faible. Seules quatre interfaces ont pu être testées : Pb-(3×2), Pb-(8×2), Pb-(5×1) et Pb-(7×1). *Les premiers résultats sont cependant suffisamment significatifs pour permettre quelques interprétations de l'interaction Pb-SmSi.*

3.2.1 L'interface Pb-Sm/Si(111) (3×2)

Le dépôt de plomb ne pose pas de problèmes particuliers. Une fois l'interface Sm/Si(111) formée, le plomb est déposé sur l'échantillon maintenu à une température de 500° C. La quantité de plomb déposée a été calculée pour ne pas recouvrir toute la surface mais uniquement une partie des structures, l'objectif étant d'analyser les éventuelles différences de réactivité en surface.
Comme le montre la Fig. 3.1, l'interaction entre les atomes de plomb et l'interface Sm/Si(111)-(3×2) semble faible. Aucun alignement n'est clairement visible pour les très faibles taux de recouvrement proches de 1/100 de monocouche (Fig. 3.1 a).

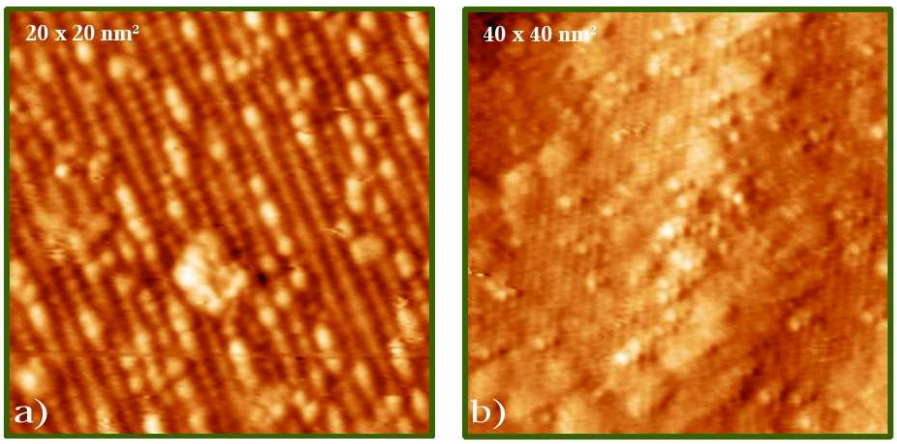


FIG. 3.1 : *Images STM montrant l'interface Pb/SmSi* (3×2) *pour des taux de recouvrements respectivement de a) 1/100 de monocouche et b) 1/10 de monocouche.*

Pour des taux de recouvrement supérieurs à 1/10 de monocouche (Fig. 3.1 b), *la périodicité 1D présente avec les structures HCC a presque complètement disparu alors qu'aucune adsorption préférentielle n'est observée.*

Lorsque le recuit (toujours effectué à 500° C) est prolongé, on assiste à une transformation radicale de la surface. La Fig. 3.2 montre clairement des zones reconstruites (3×2) et (7×7) alors que les protubérances assimilées aux atomes de plomb ne sont plus visibles.

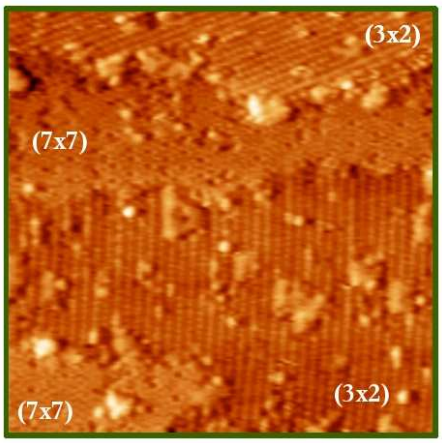


FIG. 3.2 : *Image STM de l'interface Pb/SmSi-*(3×2) *pour un taux de recouvrement de 1/10 de monocouche après un recuit prolongé. Des zones reconstruites* (3×2) *et* (7×7) *sont nettement visibles.*

Il ne s'agit pas là d'un simple phénomène de désorption des atomes de plomb puisqu'à ces températures, la structure HCC de la (3×2) est stable et aurait dû être préservée sur toute la surface. Or ce n'est pas le cas puisque environ 50 % de la surface laisse apparaître la reconstruction (7×7). *Le phénomène observé montre que les atomes de plomb se lient aux atomes de samarium et subissent un phénomène de désorption*. Sans les atomes de samarium, la structure HCC n'est plus assez stable et la surface se reconstruit en (7×7). Le type de liaison ionique entre les atomes de samarium et les atomes de silicium pourrait expliquer le faible maintien des atomes de samarium en position dans le canal du HCC. L'acquisition prochaine par l'équipe d'un spectromètre de masse devrait permettre de quantifier précisément la désorption des atomes de samarium dans ce processus.

3.2.2 L'interface Pb-Sm/Si(111)-(7×1)

L'interaction du plomb avec l'interface Sm/Si(111)-(7×1) est très différente. L'image STM de la Fig. 3.3 montre la présence de lignes orientées suivant la même direction que les lignes de la structure (7×1).

La mesure de la distance interligne, dans la direction $[10\overline{1}]$, donne 2,7 nm, soit exactement 7 fois le paramètre de maille. La périodicité du substrat initial étant préservée, on peut supposer que la reconstruction (7×1) n'est pas détruite par les atomes de plomb. Dans ce cas, les lignes visibles sur l'image STM correspondent aux atomes de plomb adsorbés sur la reconstruction (7×1). *Cette interface permet ainsi la croissance de nanofils de plomb de largeur 2,3 nm*. La nature de ces nanofils doit être étudiée très prochainement par des analyses STM en I(V) rendues possibles grâce à l'acquisition d'une électronique de commande du microscope plus performante.

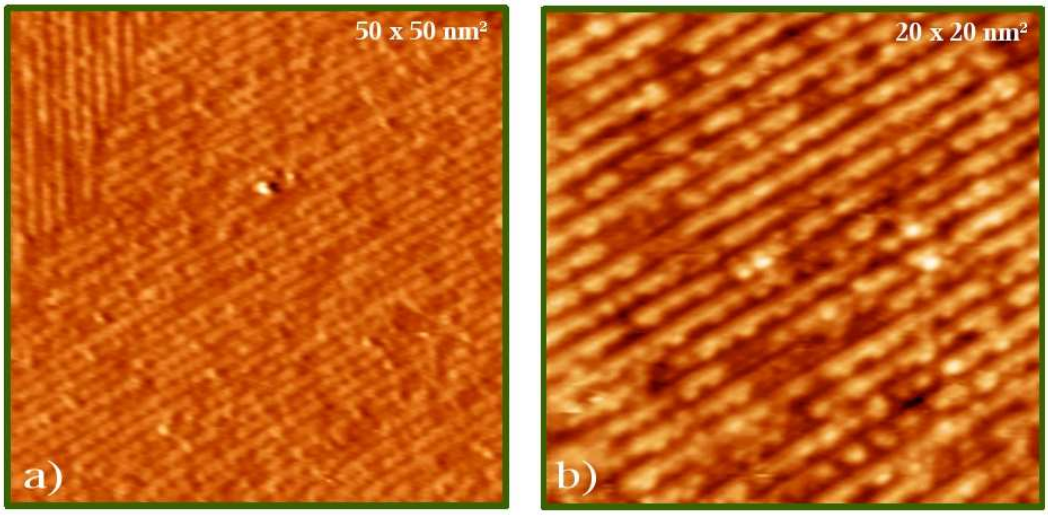


FIG. 3.3 : *Images STM, à deux échelles différentes, de l'interface Pb/SmSi - (7×1) pour un taux de recouvrement de 0,33 monocouche. Des lignes de plomb apparaissent nettement en surface.*

Pour comprendre la formation de cette interface, il est intéressant de pouvoir positionner les atomes de plomb sur la structure (7×1). Une donnée importante est fournie par l'image de la Fig. 3.2 où les atomes de plomb ne s'alignent pas dans la structure HCC de la (3×2) alors qu'ils s'alignent sur la structure (7×1). La seule différence entre les deux reconstructions étant la présence de chaînes de Seiwatz, on peut raisonnablement penser que les atomes de plomb s'adsorbent préférentiellement le long de ces chaînes.
La Fig. 3.4 montre la superposition d'une image STM et du modèle atomique de la reconstruction (7×1). Le positionnement de la structure est un point crucial mais qui n'est pas évident compte tenu de l'absence de résolution atomique.

Le positionnement a été effectué par comparaison avec les images STM de la reconstruction (7×1), également obtenue en polarité positive (Fig. 2.18 et Fig. 2.19). Nous avons observé que seuls les atomes de samarium entre les chaînes de Seiwatz sont visibles en STM et que les structures HCC apparaissent en sombre. Si, comme on peut le penser, tel est le cas avec l'interface Pb-Sm/Si-(7×1), les lignes sombres correspondent aussi aux HCC. Dans ce cas, la superposition du modèle et de l'image montre que *les atomes de plomb se positionnent exactement entre les 2 chaînes de Seiwatz de la reconstruction* (7×1), au niveau des atomes de samarium.

Des études complémentaires sont en cours. Elles ont pour objectif d'analyser l'évolution de l'interface avec l'augmentation du taux de recouvrement en plomb (longueur et largeur des fils) et d'étudier précisément les propriétés électroniques et électriques de ces nanofils. D'autre part, des analyses en RX rasants sont prévues en collaboration avec René Fillit de l'Ecole Supérieure Nationales des Mines de Saint Etienne. Un autre objectif à moyen terme est d'utiliser l'interface Sm/Si(111) avec d'autres adsorbats ayant des applications po-

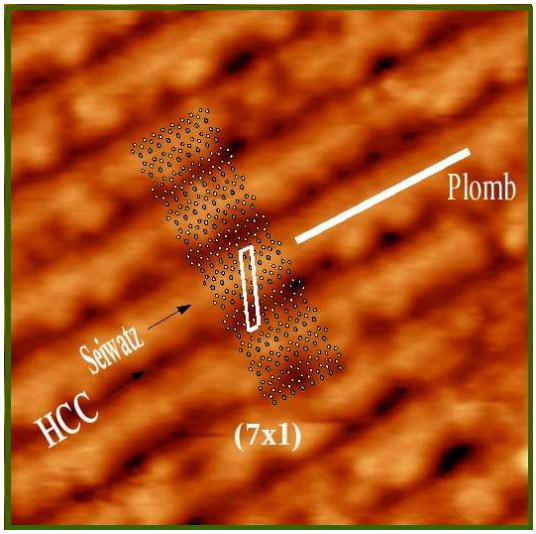


FIG. 3.4 : *Image STM de l'interface Pb/SmSi superposée au modèle structural de la (7× 1). Les atomes de plomb sont positionnés antre les chaînes de Seiwatz.*

tentielles plus intéressantes. Je pense notamment à l'élément Fe qui pourrait présenter des propriétés magnétiques induites par une anisotropie de forme.

3.2.3 L'interface Pb-Sm/Si(111)-(8×2) et (5×1)

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les structures (8×2) et (5×1) correspondent à des phases intermédiaires entre les structures (3×2) et (7×1). Avec l'accroissement du taux de recouvrement en atomes de samarium, le nombre de chaînes de Seiwatz par unité de surface augmente. Compte tenu du fait que les atomes de plomb se positionnent entre ces chaînes, on peut penser qu'une diminution du nombre de ces chaînes va pénaliser la formation de fils de plomb. C'est effectivement ce qui est observé. Sur la reconstruction (8×2), un dépôt de plomb détruit partiellement la structure pour reformer une reconstruction (3×2). Des dépôts similaires sur la reconstruction (5×1) (plus riche en chaînes de Seiwatz) laissent apparaître des embryons de fils de plomb sur de très courtes distances tout en détruisant également la surface. *La présence des chaînes de Seiwatz semble bien être un élément déterminant dans la formation et la stabilisation des nanofils de plomb sur cette interface.*

3.3 Les champs de contraintes

L'utilisation des champs de contraintes dans les couches épitaxiées pour la croissance auto-organisée est une des autres voies possibles. On peut citer l'exemple de la modification locale de la réactivité de surface, induite par les contraintes, pour réaliser des plots sur SiGe. Là encore se pose le problème du contrôle de la répartition des champs de contraintes pour obtenir des sites d'adsorption préférentiels répartis si possible uniformément sur la surface. Les champs de contraintes dans les couches épitaxiées sont dus aux désaccords de mailles

entre le substrat et la couche. Il est cependant difficile de prévoir l'effet des contraintes notamment à cause de la présence éventuelle de dislocations qui peuvent être générées dans la couche et libérer ainsi l'énergie excédentaire. De nombreux siliciures en couches épitaxiées ont déjà été étudiés, mais la mise en évidence de ces phénomènes à l'échelle nanométrique n'est pas courante. On peut noter, par exemple, que le siliciure d'erbium 3D qui présente un désaccord de maille de 1,2 % avec le silicium, ne laisse pas apparaître en STM des champs de contraintes. En revanche le siliciure de samarium, dont le désaccord est de 1,6 % (dans l'hypothèse où il posséderait la même structure cristalline que le siliciure d'erbium), montre en surface des modulations tout à fait intéressantes.

Il est difficile, dans l'état actuel de nos recherches, d'avoir une bonne vision de ce phénomène, observé sur des îlots 3D. En effet la présence de contraintes dépend fortement de l'épaisseur, de la forme et de la dimension de l'îlot. L'analyse de ces trois paramètres demanderait à elle seule plusieurs mois de travail et d'études statistiques en STM. Malheureusement, nous n'avons pas pu accumuler autant d'expériences sur ce sujet. Néanmoins, les premiers résultats sont encourageants et grâce aux premières images, nous avons pu susciter l'intérêt de spécialistes des contraintes dans les siliciures (équipe d'Olivier Thomas du TECSEN à Marseille avec qui nous démarrons une collaboration) et intégrer le GDR "relax" qui souhaite développer ces études aux échelles nanométriques.

La Fig. 3.5 montre des îlots 3D, de l'interface SmSi, obtenus après un dépôt de 12 monocouhes.

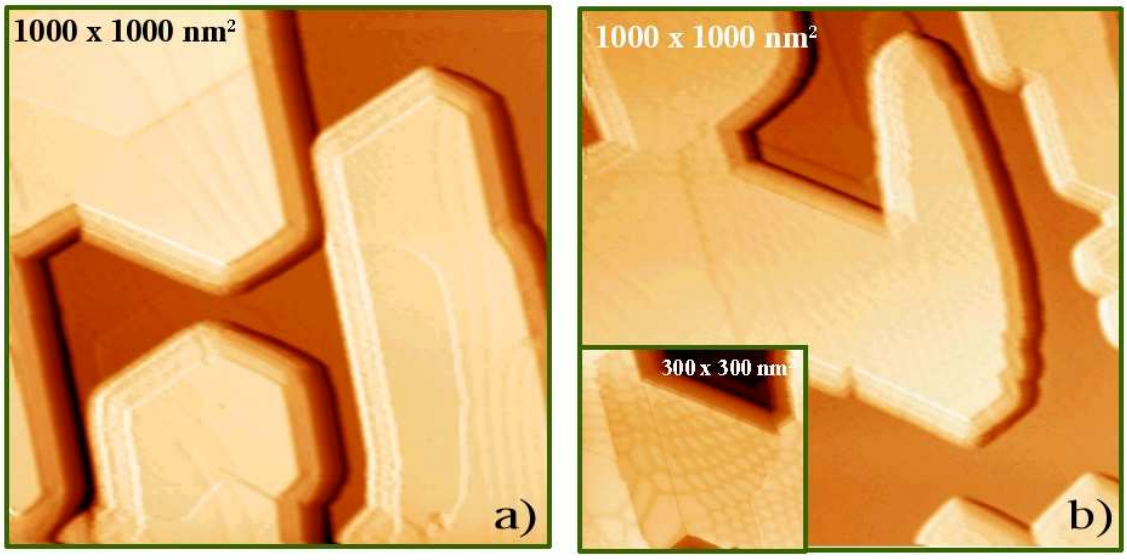


FIG. 3.5 : *Ilots sur l'interface SmSi pour un taux de recouvrement de 12 monocouches. Visualisation de champs de contraintes.*

Les images STM ont subi un traitement particulier permettant de mettre en valeur la faible rugosité de la dernière couche de l'îlot. Elles font apparaître des îlots de formes différentes, présentant en surface des motifs en "bandes" (Fig. 3.5 a) ou de "nids d'abeille" (Fig. 3.5 b).

La Fig. 3.6 montre des observations à plus haute résolution effectuées sur les îlots où le phénomène est le plus marqué.

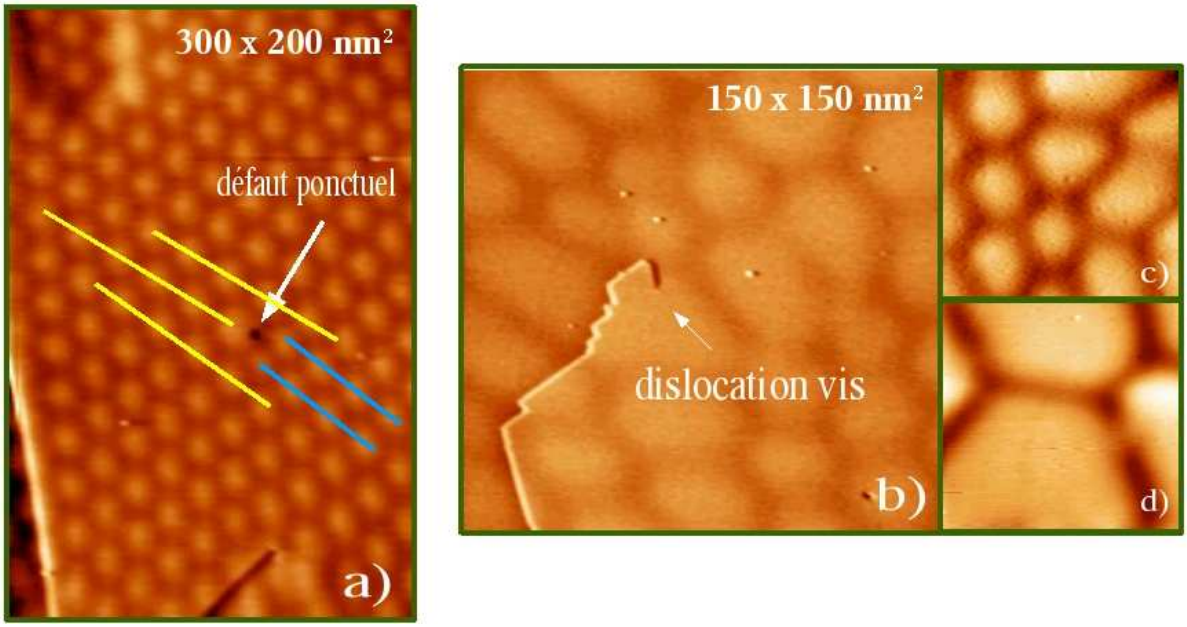


FIG. 3.6 : *Zooms sur les îlots 3D de l'interface SmSi montrant les modulations et les dislocations induites par les champs de contraintes.*

Sur la Fig. 3.6 a), des modulations de topographie de dimensions quasi-identiques sont visibles sur la totalité de l'îlot. Ces modulations régulièrement réparties forment des hexagones où les protubérances ont une périodicité voisine de 25 nm, c'est à dire largement supérieure à celle que l'on peut observer sur une surface reconstruite à l'échelle atomique. Il est intéressant de noter que la présence d'un défaut ponctuel modifie la propagation de ce champ de contraintes et que la présence de marches monoatomiques, visibles en haut de l'îlot, ne semblent pas affecter l'étendue de ces déformations sur la surface (Fig. 3.6 a)).
La Fig. 3.6 b) montre des zooms successifs proches d'une dislocation vis, souvent présente sur cette interface, alors que de telles dislocations n'ont jamais été observées sur le siliciure d'erbium 3D. Les rugosités mesurées sont proches de 3,5 Å et ne permettent pas, pour l'instant, d'obtenir la résolution atomique.

Dans le mesure où ces inhomogénéités favoriseraient une adsorption préférentielle, de telles surfaces, présentant ce type de périodicités, seraient particulièrement favorables pour la croissance d'objets auto-assemblés avec des dimensions caractéristiques très intéressantes de quelques dizaines de nanométres. Les prochaines expériences ont pour but de mettre en évidence cette hypothèse.

3.4 Nanostructuration de l'interface SiB

La nanostructuration de l'interface SiB est assez difficile à appréhender en l'état actuel des choses. Cette situation est sans doute due au fait que le phénomène qui induit cette nanostructuration n'est pas lié à la nature de l'élément adsorbé. En effet, le phénomène observé a été obtenu pour les interfaces Ge/SiB, Fe/SiB, Pb/SiB et Sm/SiB ce qui, dans le domaine des siliciures, est pour le moins exceptionnel. S'il est possible de définir de temps en temps des caractéristiques liés à une famille d'éléments (métaux nobles, de transition, alcalins ...) il est beaucoup plus rare d'observer une transformation de surface indépendamment de la nature de l'élément. Si un tel phénomène apparaît pour des atomes aussi différents, il est probable que la structure électronique n'est pas la cause de la nanostructuration. De ce fait, on est tenté de penser que des contraintes dans la couche sont à l'origine des ces observations comme on peut l'observer sur les interfaces Mo/S, Mo/Se ou Tl/Si [11, 12]. Mais contrairement à ce que l'on a observé pour le siliciure de samarium 3D, la surface présente de grandes différences, au sens du STM, d'une zone à l'autre. C'est ainsi que des rangées atomiques, toujours formées par paires, sont extrêmement bien résolues alors qu'au "centre" de ce réseau aucune résolution n'est possible. On serait tenté de dire que les lignes sont de nature semi-conductrice (au sens du STM) alors que le reste de la surface serait plutôt métallique. Si tel était le cas le système serait d'un point de vue fondamental particulièrement intéressant à étudier et à comprendre.

La Fig. 3.7 montre à des échelles différentes l'interface Sm/SiB. Le dépôt de samarium est réalisé sur une surface SiB $\sqrt{3}$ identique à celle décrite au premier chapitre et l'interface est obtenue pour un taux de recouvrement inférieur à 1/10 de monocouche. Là encore, des études permettant de mettre en évidence une adsorption sélective sont envisagées.

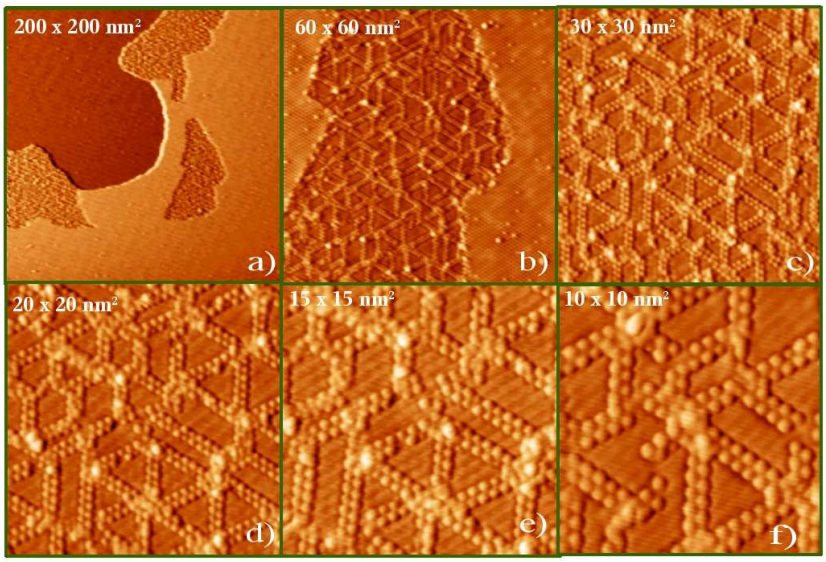


FIG. 3.7 : *Zooms successifs de l'interface Sm/SiB montrant des surstructures à très faible taux de recouvrement en samarium (inférieur à 1/10 de monocouche.*

3.5 Conclusion

L'interface Pb-Sm/Si présente la particularité de posséder, à la monocouche, quatre reconstructions de surface à caractère 1D basées sur une succession de structures HCC et de chaînes de Seiwatz. L'adsorption d'atomes de plomb, surfactants pour le silicium, a permis de montrer la faisabilité d'un croissance de nanofils auto-assemblés sur une surface "pré-structurée" reconstruite (7×1) sur Si(111). Nous avons mis en évidence deux points importants :

1. le rôle joué par les chaînes de Seiwatz dans la stabilisation des atomes de plomb en surface, contrairement à la structure HCC
2. et la forte réactivité, accompagnée d'une désorption, des atomes de plomb et des atomes de samarium.

D'autres expériences restent à réaliser, en particulier sur les caractérisations électronique et électrique des nanofils.
Concernant l'étude des champs de contraintes sur le siliciure de samarium 3D, l'objectif à court terme est de montrer la présence d'une adsorption sélective respectant la périodicité de quelques dizaines de nanomètres. Parallèlement à cela, nous pensons étudier de façon plus précise la formation et la propagation des contraintes en fonction des dimensions caractéristiques des îlots.

Les nanostructures apparues sur l'interface SiB doivent également être étudiées. Elles présentent, à notre avis, un réel intérêt fondamental. L'étude d'une adsorption (éventuellement sélective) sur cette interface ne pourra être faite qu'après avoir optimisé la formation de cette interface sur une plus grande surface de l'échantillon. Compte tenu de l'apparition de ces nanostructures en bord de marches, des expériences sur des surfaces vicinales dopées bore sont prévues dans un avenir très proche.

Bibliographie

[1] S. Hong, J. Zhu and J.Mirkin, Science, **286**, 523-525 (1999)

[2] A. Ivanisevic and C.A. Mirkin, J. Am. Chem. Soc. **123**, 7887-7889, (2001)

[3] M.L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue and A.A. Pasa, Surf. Sci., **537**, 95-112 (2003)

[4] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke and K. Kern, Phys. Rev. B, **61**, 2254-2262 (2000)

[5] J.R. Ahn, Y.J. Kim, H.S. Lee, C.C. Hwang, B.S. Kim and H.W. Yeom, Phys. Rev. B, **66**, 153403

[6] R. Ragan, C.C. Ahn and H.A. Atwater, App. Phys. Lett. **82**, 3439-3441, 2003

[7] C. Preinesberger, S. K. Becker, S. Vandré, T. Kalka, and M. Dähne, J. Appl. Phys. **91**, 1695-1697, (2002)

[8] J. Nogami, B.Z. Liu, M.V. Kartov and C. Ohbuchi, Phys. Rev. B , **63**, 233305 (2001)

[9] E. Dudzik, H. A. Dürr, S.S. Dhesi, G. van der Laan, D. Knabben and J B Goedkoop, J. Phys. Condens. Matter, **11** 8445-8451 (1999)

[10] G. LeLay "Growth and properties of ultrathin epitaxial layers" Chap. 8, Ed. Elsevier 1997

[11] B.A. Parkinson and S. Ohuchi, Appl. Phys. Lett., **58**, 472-474 (1991)

[12] L. Vitali, M.G. Ramsey and F.P. Netzer, App. Surf. Sci., 146-156 (2001)

Conclusion Générale

Durant ces quelques années, nos activités de recherche ont été orientées vers l'étude des siliciures de terre rare. Les interfaces Er/Si et Sm/Si, que nous avons plus particulièrement étudiées et détaillées dans ce manuscrit, sont des systèmes complexes et passionnants. Nous avons eu la chance de pouvoir observer des modes de croissance variés avec de nombreuses surstructures, de mettre en évidence des processus de nucléation et de formation tout à fait originaux et d'imager des reconstructions cristallines les plus diverses. Grâce aux collaborations menées avec nos collègues de Mulhouse, Marseille, Neuchâtel et Séoul, nous avons pu nous familiariser avec des techniques de photoémission et de calculs théoriques qui s'imposent comme des compléments indispensables aux études en microscopie en champ proche. L'avenir de l'équipe nous semble donc fortement liée à sa capacité d'investir dans ces domaines, aussi bien par des moyens humains que financiers. L'achat d'une photoémission XPS est déja prévu sur le site de Besançon dans le cadre d'un financement de l'Institut des Microtechniques de Franche-Comté (IMFC) pour une utilisation collective. Elle devrait être facilement accessible. Le développement de calculs théoriques a commencé au sein de l'équipe à l'aide du logiciel WIEN2K.

L'étude des siliciures de terre rare proprement dite est presque terminée. En revanche, l'étude des nanostructures n'en est qu'à ses débuts. Grâce aux surfaces pré-structurées et aux champs de contraintes de l'interface Sm/Si, nous souhaitons élaborer des nano-objets 1D et 2D de nature semi-conductrice, métallique ou magnétique. Un des objectifs est aussi d'utiliser notre savoir-faire pour développer un processus de formation de nano-antennes sur substrat isolant ou très peu conducteur pour l'étude du rayonnement électromagnétique des petits objets. Ce projet, managé par Bernard Cretin, s'effectue en collaboration avec plusieurs équipes du futur laboratoire CNRS FEMTOLAB dont le CREST constituera l'une des cinq composantes en janvier 2004. Pour ce projet, l'utilisation de techniques de nano-impression est à envisager pour la réplication de nanostructures élaborées au sein de l'équipe. Des contacts en ce sens ont déjà été pris avec Yong Chen du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures de Marcoussis.
L'étude de l'influence des champs de contraintes présents dans les couches ultra-minces sur le phénomène de nanostructuration est un sujet porteur à l'heure actuelle. Ce thème figure parmi les priorités du GDR "Relax" auquel nous participons. Les couches de Sm/Si 3D que nous élaborons sont également étudiées dans ce sens. D'autre part, nous effectuons des travaux sur les champs de contraintes induits par une matrice de trous réalisés par FIB sur

substrat de silicium. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un projet au sein de l'IMFC.

Une autre voie envisagée pour la nanostructuration est l'utilisation de surfaces de silicium dopé au bore par implantation laser. Une collaboration est initiée avec l'équipe de Jacques Boulmer de l'IEF d'Orsay pour permettre un dopage sélectif d'un substrat de silicium à travers un masque dont les motifs présenteront une périodicité de quelques dizaines de nanométres. Ce projet devrait permettre la réalisation d'une surface de silicium reconstruite (7×7) et ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}\ R30°$) suivant le motif du masque. Compte tenu de la réactivité des deux surfaces, des dépôts ou des oxydations sélectifs devraient donner des résultats tout à fait intéressants et être utilisés dans des processus de photo-lithographie à haute résolution.

Une partie de notre activité sera également consacrée à l'étude de l'adsorption auto-organisée de molécules sur un substrat semi-conducteur et à l'étude du comportement de brins d'ADN bombardés par un faisceau d'électrons de basse énergie. Ce travail s'effectuera en collaboration avec le LMN de Besançon et l'Université de Sherbrook au Québec. Une thèse en co-tutelle va débuter sur ce thème en janvier 2004. Deux orientations sont déjà envisagées :

- le dépôt d'ADN sur substrat semi-conducteur intrinsèque, dopé et vicinal
- et le dépôt d'ADN sur une monocouche de molécules auto-assemblées à terminaisons NH_3 pour étudier la molècule d'ADN dans un environnement se rapprochant de son milieu naturel.

Pour mener à bien ce type d'études, un projet d'acquisistion d'un microscope STM "faible courant" à basse température est envisagé. Il devrait permettre d'imager ce type de surface avec le minimum d'interaction entre la pointe et l'échantillon. L'achat d'un tel microscope permettrait à l'équipe non seulement de conforter sa spécialité dans l'étude des surfaces et interfaces par microscopie en champ proche mais aussi de développer des activités en nano-biotechnologie, en synergie avec les autres composantes du nouveau laboratoire FEMTO.

Annexe : Liste des publications

Liste des publications relatives à ce manuscrit et classées par ordre chronologique :

1. **Phys. Rev. B** - B51 (1995) 10998
   "Surface reconstruction of $ErSi_{1.7}$(0001) investigated by scanning tunnelling microscopy"
   T.P. Roge, **F. Palmino**, C. Savall, J.C. Labrune, P. Wetzel, C. Pirri and G. Gewinner

2. **Surface Science** - 335 (1996) 13-30
   "STM investigation of 2- and 3-dimensional Er disilicide grown epitaxially on Si(111)"
   T.P. Roge, **F. Palmino**, C. Savall, J.C. Labrune, P. Wetzel, S. Saintenoy, C. Pirri, D. Bolmont and G. Gewinner

3. **Surface Science** - 352-354 (1996) 622-627
   "Initial growth mode of Er silicide on Si(111) by solid phase epitaxy"
   T.P. Roge, **F. Palmino**, C. Savall, J.C. Labrune, P. Wetzel, S. Saintenoy, C. Pirri, D. Bolmont and G. Gewinner

4. **Surface Science** - 383 (1997) 350-361
   "Er-induced reconstruction of the Si(111) surface. Influence on the very low Er coverage silicide growth"
   T.P. Roge, **F. Palmino**, C. Pirri, C. Savall and J.C. Labrune

5. **Phys. Rev. B** - B56 (1997) 9819-9828
   "Critical adatom density in nucleation of 2-dimensional p(1x1) $ErSi_2$ on Si(111) : Identification of new submonolayer Er phases"
   P. Wetzel, C. Pirri, and G. Gewinner, S. Pelletier, T.P. Roge, **F. Palmino** and J.C. Labrune

6. **Phys. Rev. B** - B60 (1999) 11645-11652
   "Two-dimensional epitaxial ErSi2 grown on B-passivated Si(111) $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}R30$ surfaces"
   S. Pelletier, E. Ehret, B. Gautier, **F. Palmino**, J.C. Labrune, P. Wetzel, C. Pirri and G. Gewinner

7. **JVST A**- Sept 2000 - Vol 18 issue 5 2239-2243
   "Er deposition in the submonolayer range on weakly boron-doped Si(111) surface"
   F. Palmino, S. Pelletier, E. Ehret, B. Gautier and J.C. Labrune

8. **JVST A**- Nov 2000 - Vol 18 issue 6 2738-2741
   "STM study of the Er/Ge(111) c(2x8) interface"
   S. Pelletier, E. Ehret, B. Gautier, **F. Palmino**, and J.C. Labrune

9. **Phys. Rev. B 67, (2003) 195413**
   "The (3x2) reconstruction of the Sm/Si(111) interface"
   F. Palmino, E. Ehret, L. Mansour, J.C. Labrune, G. Lee, H. Kim and J.M. Themlin