



HAL
open science

Croissance et réactivité du silicène

Mohamed Rachid Tchalala

► **To cite this version:**

Mohamed Rachid Tchalala. Croissance et réactivité du silicène. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Sud - Paris XI; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc). Faculté des sciences Semlalia, 2014. Français. NNT : 2014PA112287 . tel-01145857

HAL Id: tel-01145857

<https://theses.hal.science/tel-01145857>

Submitted on 27 Apr 2015

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD
UNIVERSITÉ CADI AYYAD
ÉCOLE DOCTORALE N°288 :
Ecole Doctorale « Ondes & Matière »
Institut des Sciences Moléculaire d'Orsay

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline

Physique

Par

Mohamed Rachid TCHALALA

Croissance et Réactivité du silicène

Date de soutenance : 24/10/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	<i>Prof. Hamid Oughaddou</i>	<i>Université Cergy-Pontoise et ISMO-CNRS</i>
Co-directeur de thèse :	<i>Prof. Mustapha Ait Ali</i>	<i>Université Cadi-Ayyad</i>
Rapporteurs :	<i>Prof. Abdelilah Kaddouri</i>	<i>Université Cadi-Ayyad</i>
	<i>Prof. Hung The Diep</i>	<i>Université de Cergy-Pontoise</i>
	<i>Prof. Larbi El firdoussi</i>	<i>Université Cadi-Ayyad</i>
Examineurs :	<i>Dr. Vladimir Esaulov</i>	<i>ISMO-CNRS</i>
	<i>Dr. Azzedine Bendouan</i>	<i>Synchrotron SOLEIL</i>
	<i>Prof. Abdelkader Kara</i>	<i>Université Centrale de Floride</i>

Comme l'occasion m'en est donnée, je vais profiter de ces quelques pages pour dire ma gratitude aux personnes qui ont permis à ce mémoire d'être ce qu'elle est et de mon affection à ceux qui ont été à mes côtés et qui m'ont soutenu au cours de ces trois années.

Le travail faisant l'objet de cette thèse est le fruit d'une convention en cotutelle entre l'Université Paris Sud II et l'Université Cadi Ayyad, Faculté des sciences Semlalia de Marrakech. La présente étude a été réalisée au sein de l'institut des sciences moléculaire d'Orsay dans l'équipe « Nanoscience moléculaire » et au Laboratoire de chimie de Coordination (LCC) à Marrakech.

Ce travail de recherche n'aurait pu aboutir sans Monsieur Hamid OUGHADDOU qui a fait beaucoup plus que d'encadrer ma thèse. Il a su m'encadrer à la fois avec compétence, disponibilité et gentillesse. Sa grande expérience lui permettant de me guider au travers des écueils d'un sujet novateur.

J'aimerais aussi remercier mes co-directeurs de thèse, Madame Hanna ENRIQUEZ et Monsieur Mustapha AIT ALI pour la confiance qu'ils m'ont témoignée du début à la fin du travail et pour leurs disponibilités. Merci de m'avoir toujours laissé cette part d'autonomie sur les problèmes que je voulais traiter et pour m'avoir motivé afin que je travaille plus vite et plus efficacement !

Ce manuscrit est un peu le vôtre, merci pour le temps passé aux nombreuses relectures. Vous avez eu un réel impact positif sur mon parcours professionnel et personnel. Je suis heureux que vous fassiez ainsi partie aujourd'hui des personnes qui ont marqué ma vie. J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs Hung The Diep, Larbi El firdoussi et Abdelilah Kaddouri pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance aux autres membres du jury, Vladimir Esaulov, Azzedine Bendounan et Abdelkader Kara pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie aussi Messieurs Andrew MAYNE et Gérald DUJARDIN pour leurs disponibilités et leurs conseils cruciaux. Merci de m'avoir toujours remonté le moral !

Je remercie aussi tous les autres membres de l'équipe F : Georges RASEEV, Eric LE MOAL, Elizabeth BOER-DUCHEMIN pour leurs accueils chaleureux et pour la bonne ambiance qu'ils créent dans le groupe. Je voudrais joindre à ces remerciements Benoit ROGER, Maysa YENQUI, Mali ZHAO, Rolando LOZADA GARCIA et Alejandro

GUTIERREZ-QUINTANILLA avec qui j'ai partagé le bureau des thésards et qui ont dû me supporter pendant ces trois années.

Ce travail n'aurait jamais pu être mené à bien sans l'aide financière du projet européen «FP7-ITN Marie-Curie (projet LASSIE, grant agreement No. 238258) » et l'aide précieuse du Professeur Jean Louis Le MAIRE coordinateur scientifique de ce projet à l'observatoire de Paris.

A titre plus personnel, je remercie toute ma famille à commencer par mes parents, pour avoir toujours été là, pour m'avoir donné la chance de faire de longues études, pour leur soutien inconditionnel durant toute ma scolarité et plus particulièrement ces trois dernières années. Merci pour tous vos sacrifices et vos encouragements. Que santé et bonheur soient au rendez-vous les années à venir. Je vous aime !

Merci à mes frères Amine et Mehdi et ma sœur Lynda et ses enfants, Ilyess, Sarah, Adam et la petite Nahel pour leurs encouragements et pour les bons moments passés ensemble quand on peut se retrouver.

Enfin, Je remercie ma chère épouse pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général.

Table des Matières :

INTRODUCTION.....	i
CHAPITRE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	1
I.1 La diffraction des électrons lents (DEL)	1
I.1.1 Principe	1
I.1.2 Notation pour décrire la structure de surface	3
I.2 Le microscope à effet tunnel (STM)	5
I.2.1 Principe	5
I.2.2 Le courant tunnel	7
I.2.3 Préparation de la pointe	7
I.3 Microscope à force atomique (AFM)	8
I.3.1 Principe	8
I.4 La spectroscopie d'électrons Auger	10
I.4.1 Principe	10
I.4.2 Appareillage.....	11
I.4.3 Analyse semi quantitative.....	13
I.5 La spectroscopie photoélectrons (PES)	15
I.5.1 Principe	15
I.5.2 La spectroscopie des bandes de valence	18
I.5.3 Analyses et traitement des spectres des niveaux de cœur	18
I.6 Les dispositifs expérimentaux	20
I.6.1 Les dispositifs au laboratoire	20
I.6.2 Le rayonnement synchrotron	21
I.6.2.1 Onduleur	22
I.6.2.2 Protocole expérimentale	23

CHAPITRE 2 : Croissance de Silicène sur Ag(110)	24
II.1 Etudes par AES-LEED	24
II.2 Etudes par STM	27
II.3 Etudes par nc-AFM	29
II.4 Etudes par PES	32
II.4.1 Résultats	32
II.4.2 Etude de la structure de bande par ARPES	35
II.5 Etudes par STS	39
II.6 Réactivité des rubans de silicène	40
II.6.1 Etudes par STM	40
II.6.2 Etudes par PES	44
CHAPITRE 3 : Croissance de silicène sur Ag(111)	48
III.1 Etudes par AES-LEED	48
III.2 Etudes par STM	52
III.3 Etudes par nc-AFM	62
III.4 Etudes par PES	63
III.4.1 Résultats	63
III.5 Réactivité de feuillet silicène vis-à-vis de l'oxygène	65
III.5.1 Etude par STM et PES	65
CHAPITRE 4 : Synthèse chimique de feuillets de silicium	69
IV.1 Synthèse via la réaction topo chimique des phases Zintl	69
IV.2 Exfoliation chimique de CaSi₂ assisté par Oxydoréduction	72
IV.2.1 Protocole expérimental	72
IV.2.2 Résultats et discussion	73
CONCLUSION	77
BIBLIOGRAPHIE	79

Introduction

L'étude des matériaux implique l'étude des systèmes de petite dimension pour arriver à expliquer leurs propriétés à l'échelle macroscopique. Cependant l'étude des systèmes de dimension nanométrique révèle que leurs propriétés structurales, magnétiques, optiques sont différentes sensiblement de celles des matériaux macroscopiques. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce nouveau champ de recherche « nanosciences » qui s'intéressent à l'étude des systèmes de dimension nanométrique.

Le silicène, une couche atomique présentant une structure en nids d'abeilles analogue à celle du graphène, a suscité un regain d'intérêt depuis la découverte des propriétés électroniques extraordinaires de ce dernier. Depuis quelques années maintenant, de nombreux calculs théoriques ont donc porté sur le silicène, indiquant que ce système aurait une stabilité intrinsèque et présenterait des propriétés électroniques analogues à celles du graphène. Toutefois, la différence essentielle entre le carbone et le silicium est la tendance forte de ce dernier à s'hybrider sp^3 , ce qui expliquerait pourquoi le silicène ne présente pas une structure atomique plane contrairement au graphène.

Ce n'est qu'en 2010 que la première preuve expérimentale de l'existence du silicène a été rapportée en déposant du silicium sur des surfaces d'argent.

Peu après cette découverte, plus d'une vingtaine de groupes à travers le monde se sont intéressés à ce matériau et ont confirmé cette nouvelle structure cristallographique de silicium. La surface d'argent reste cependant la surface la plus étudiée à ce jour et le dépôt de silicium sur cette face permet d'obtenir du silicène sous forme de rubans ou de feuillets. Plus récemment, la croissance du silicène sur d'autres substrats tels que : Ir, ZrB et Au a été rapportée.

La synthèse de silicène s'effectue essentiellement sous ultraviolette et n'en est qu'à son début. D'autre part, la synthèse chimique, de par son faible coût, pourrait devenir un moyen simple et rapide pour obtenir des couches de silicène à partir de matériaux comprenant une structure de feuillets 2D du silicium. Cette piste semble donner aussi des résultats prometteurs.

Le principal défi à l'heure actuelle est de parvenir à contrôler la synthèse du silicène comme il se fait actuellement pour le graphène avec comme perspective de l'intégrer dans de futurs dispositifs micro-électroniques.

Ce travail rentre dans le cadre de l'étude de silicène. On s'est intéressé à la croissance de silicène sur la surface d'Ag(110) et (111), le but étant d'apporter de nouveaux éléments pour la détermination de sa structure atomique qui n'est pas bien établie. Dans un deuxième temps on a étudié sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène.

Ce document comprend quatre chapitres. Dans le premier nous décrivons succinctement les techniques d'analyse ainsi que le dispositif expérimental que nous avons utilisé au cours de ce travail.

Dans le second et le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude de la croissance du silicène et de sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène sur les faces d'Ag(110) et (111) respectivement.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse chimique de feuillets de silicène.

Chapitre 1.

Techniques expérimentales

I.1. La diffraction d'électrons lents (LEED)

I.1.1. Principe

La diffraction d'électrons lents est conçue pour l'étude de la distribution spatiale des électrons rétrodiffusés élastiquement par le réseau cristallin de l'échantillon à étudier, soumis à un flux d'électrons d'énergie comprise entre 20 eV et 200 eV. L'analyse de l'intensité diffractée permet de déterminer la structure cristallographique de la surface. Cette technique est la principale technique pour la détermination du réseau de la structure de surface. Le schéma de principe du LEED est présenté dans la figure 1.1. Un faisceau monocinétique d'électrons lents d'énergie définie (20-200eV) est envoyé en incidence normale vers la surface de l'échantillon. Cette dernière doit être monocristalline pour produire un cliché de diffraction résultant de la rétrodiffusion des électrons qui sont filtrés par le biais de quatre grilles hémisphériques concentriques polarisées jouant le rôle de filtre des électrons suivant la séquence suivante :

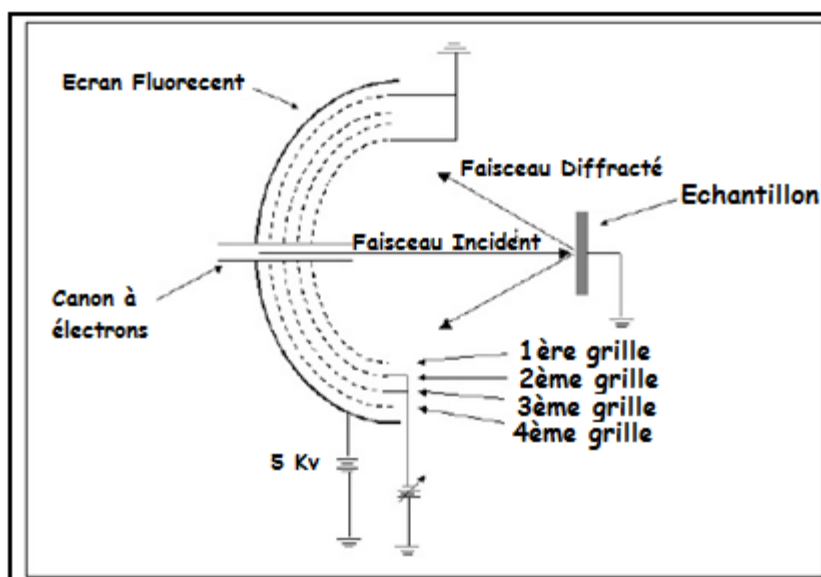


FIG.1.1- Diffractomètre à quatre grilles hémisphériques

Chapitre1. Techniques Expérimentales

La première et la quatrième grille sont connectées à la masse afin d'éviter tout champ parasite pouvant affecter les trajectoires des électrons. La deuxième et la troisième sont reliées entre elles et maintenues à un potentiel retardateur légèrement inférieur à E_p (énergie des électrons incidents) des électrons permettent ainsi d'éliminer la composante inélastique des électrons rétrodiffusés. Le détecteur qui jouera le rôle de collecteur d'électrons est un écran fluorescent hémisphérique polarisé positivement (de 3 à 6 kV) dans le but d'accélérer les électrons filtrés.

La condition de diffraction est graphiquement représentée par la construction de la sphère d'Ewald. La diffraction a lieu quand la sphère de rayon $k = 2\pi/\lambda$ intercepte un nœud du réseau réciproque du cristal, λ étant la longueur d'onde associée au faisceau incident d'électrons monocinétiques, et l'origine du réseau étant située à l'intersection du faisceau incident et de la sphère. Pour une structure de surface, les nœuds du réseau réciproque sont remplacés par des « tiges », perpendiculaires à la surface et passant par les nœuds du réseau réciproque bidimensionnel de surface. En effet, à la traversée d'une surface, il y a rupture de symétrie de translation perpendiculairement à la surface. Autrement dit, seule la composante parallèle du vecteur d'onde est à prendre en compte dans la condition de diffraction qui devient :

$$\mathbf{k}_{d//} = \mathbf{k}_{inc//} + \mathbf{g}_{hk}$$

Le cliché de diffraction obtenu permet alors de visualiser le réseau réciproque de la surface de l'échantillon étudié (figure.1.2).

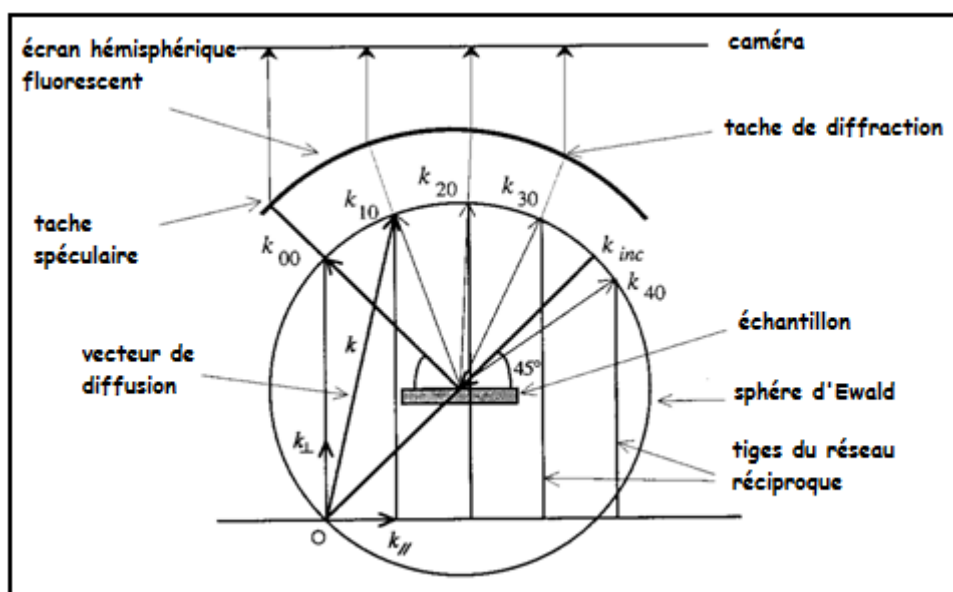


FIG.1.2.-Construction d'Ewald pour une diffraction en 2D

Chapitre 1. Techniques Expérimentales

I.1.2. Notation pour décrire la structure de surface :

Le réseau cristallin d'une surface est en partie déterminé par la cristallographie du volume du cristal et l'orientation de la surface (hkl). Cependant la surface peut présenter une périodicité différente, résultant d'une « reconstruction », soit intrinsèque à la surface, soit induite par un adsorbat.

Les sur structures observées peuvent suivre la même structure que celle du substrat propre en volume, on présente une nouvelle réorganisation de la surface par des déplacements atomiques permettant de stabiliser le plan de surface.

Afin de déterminer ces sur structures nous devons identifier les vecteurs du nouveau réseau dans le réseau réciproque et les transposer dans le réseau direct. Deux notations sont utilisées à cette fin: la *notation matricielle* et la *notation de Wood* [1].

- *Notation matricielle*

La caractérisation des sur structures s'effectue par la détermination des deux vecteurs générateurs du nouveau réseau et leurs transpositions dans le réseau direct. Dans le cas général on peut écrire :

Où \vec{a}^* et \vec{b}^* sont les vecteurs de base de la sur structure, et \vec{a}'^* et \vec{b}'^* sont les vecteurs de base de la maille élémentaire du substrat dans le réseau réciproque.

$$\vec{a}^* = m^*_{11} \vec{a}'^* + m^*_{12} \vec{b}'^*$$

$$\vec{b}^* = m^*_{21} \vec{a}'^* + m^*_{22} \vec{b}'^*$$

La matrice correspondante s'écrit :

$$M^* = \begin{pmatrix} m^*_{11} & m^*_{12} \\ m^*_{21} & m^*_{22} \end{pmatrix}$$

Dans le réseau direct si (\vec{a}', \vec{b}') les vecteurs de base de la maille de la sur structure seront reliés aux vecteurs de base de la maille du substrat (\vec{a}, \vec{b}) comme suite :

$$\vec{a}' = m_{11} \vec{a} + m_{12} \vec{b}$$

$$\vec{b}' = m_{21} \vec{a} + m_{22} \vec{b}$$

Chapitre 1. Techniques Expérimentales

La matrice relative à ce système est :

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$$

Les coefficients des deux matrices sont tel que $m^*_{11} = m_{11}$, $m^*_{12} = m_{21}$, $m^*_{21} = m_{12}$, $m^*_{22} = m_{22}$

Connaissant les vecteurs de base du réseau réciproque, la structure dans le réseau direct sera notée :

$$S(hkl) - \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} - A$$

Avec S(hkl)

S: composition chimique (hkl) orientation cristallographique du substrat

A: adsorbat

- **Notation de Wood**

La seconde notation utilisée pour nommer les structures de surface est celle de Wood connue sous la forme :

$$X \{hkl\} (p \times q) R\phi^\circ - A.$$

Les symboles X et A représentent respectivement le substrat et l'adsorbat tandis que les indices {hkl} sont les indices de Miller. La partie (p x q) Rφ° définit les rapports p et q entre les paramètres de maille du surface et ceux du substrat. Ainsi que l'angle de rotation φ entre les axes de la surstructure et ceux du substrat volumique. Ce type de notation peut être utilisé pour exprimer à la fois la surface elle-même ou bien l'adsorbat. Il est à noter que cette formule de Wood peut être réduite à (p x q) Rφ°. L'avantage de la notation de Wood est sa simplicité mais l'inconvénient est qu'elle ne peut pas présenter toutes les substructures en particulier si les angles entre les axes la sur structure et ceux du substrat ne sont pas les mêmes.

La position des tâches de diffraction présentes dans les clichés DEL fournit seulement les informations à propos de la géométrie de la maille de la sur structure ou de la reconstruction de surface. Une analyse quantitative des intensités des tâches de diffraction en fonction de l'énergie des électrons permettra de déterminer les positions des atomes[2].

Chapitre1. Techniques Expérimentales

I.2. Le microscope à effet tunnel (STM)

Le STM que nous utilisons est un microscope commercial Omicron qui fonctionne à température ambiante et sous ultravide (5×10^{-11} Torr). Récemment nous avons reçu un nouveau STM qui nous permet de travailler à basse température (~ 5 K).

I.2.1. Principe

En 1986 le prix Nobel de physique a été attribué à Binnig et Rohrer[3] pour le développement du microscope à effet tunnel. Cette technique permet d'observer des surfaces à l'échelle atomique et son principe est présenté sur la figure 1.3. Une fine pointe conductrice est approchée près de l'échantillon (3 à 10 \AA). Lorsqu'une tension faible est appliquée entre la pointe et l'échantillon on peut détecter le courant tunnel qui varie en fonction de la distance pointe-échantillon. A cette distance les électrons transitent par effet tunnel de la pointe vers l'échantillon ou inversement suivant le signe de la tension appliquée entre les deux. Le courant tunnel peut ensuite être détecté à condition que l'échantillon étudié soit conducteurs ou semi-conducteur. La mesure du courant tunnel en fonction des positions latérales (X,Y) de la pointe permet d'obtenir une cartographie de la densité d'états électronique de la surface analysée. En revanche, cette technique ne permet pas d'imager des surfaces isolantes.

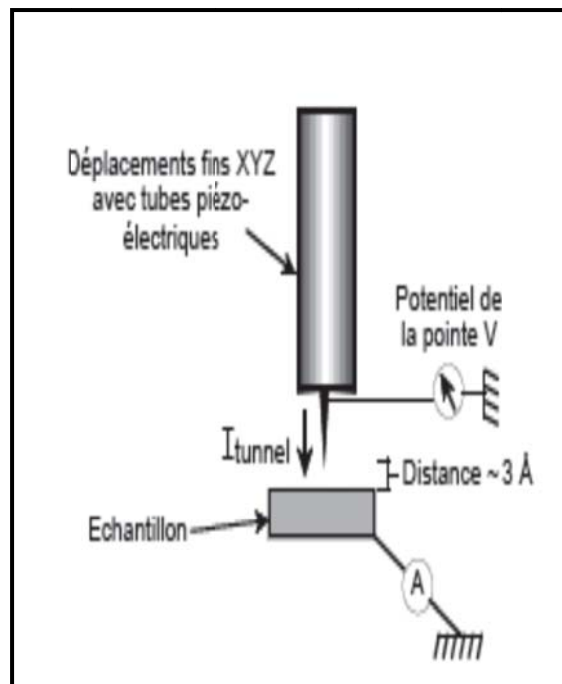


FIG. 1.3- Schéma de principe du STM

Chapitre1. Techniques Expérimentales

Le microscope STM fonctionne suivant deux modes de balayage : le balayage à courant constant et le balayage à hauteur constante. Dans le mode à hauteur constante, la pointe se déplace dans un plan horizontal (hauteur Z constante) par rapport à l'échantillon. Le courant tunnel mesuré varie en fonction de la topographie et des propriétés électroniques locales de l'échantillon. Cependant on doit s'assurer que la surface est plane pour éviter de détériorer la pointe (figure. 1.4)

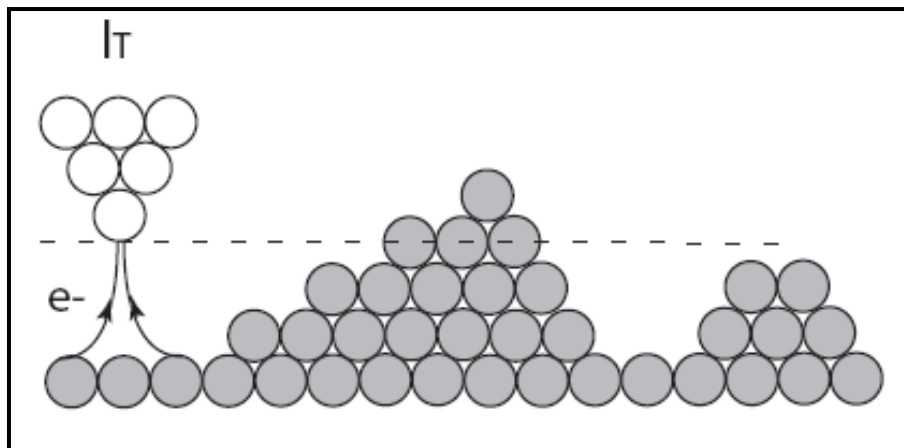


FIG. 1.4-Mode de Fonctionnement hauteur constante

Dans le mode à courant constant, une boucle de rétroaction dans le dispositif électronique de détection du courant ajuste la position en hauteur de la pointe de façon à maintenir le courant tunnel constant. Ce mode permet d'imager des surfaces irrégulières avec une grande résolution. On commande le déplacement de la pointe suivant Z en appliquant une tension U_z au tube piézoélectrique sur lequel est montée la pointe. Les tensions U_x et U_y permettent le contrôle du mouvement de balayage dans le plan (xy) (figure. 1.5).

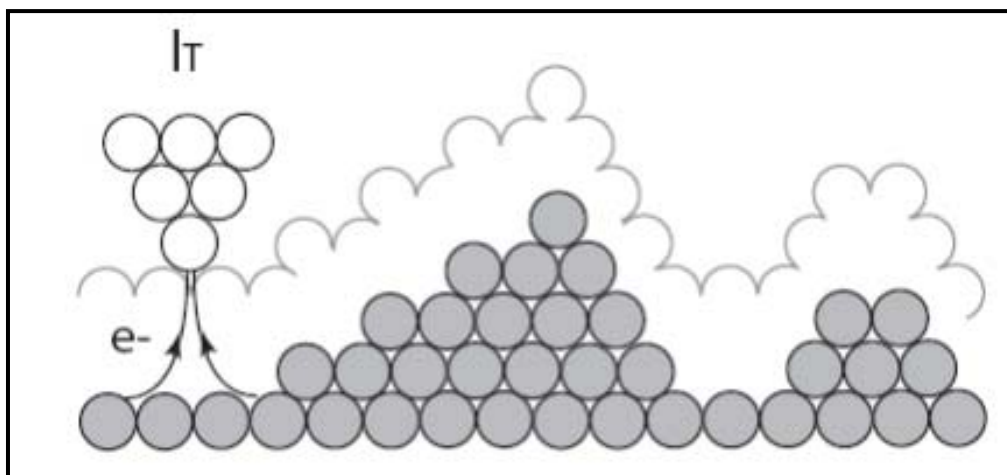


FIG. 1.5-Mode de Fonctionnement courant constant

Chapitre 1. Techniques Expérimentales

En outre, il est possible grâce à un microscope à effet tunnel de réaliser une spectroscopie locale des états électroniques de la surface. Dans ce cas la pointe est placée à une position (x,y,z) désiré de l'échantillon, l'asservissement de la boucle de rétroaction est désactivé pendant la mesure afin d'enregistrer la variation du courant en fonction de la tension V appliquée qui est alors balayée.

I.2.2. Le courant tunnel

La plupart des descriptions théoriques du courant tunnel sont basées sur le traitement introduit par Tersoff et Hamann qui ont modélisés la géométrie de la pointe en lui supposant un caractère « s » à symétrie sphérique. Le courant tunnel est donné par l'expression suivante[4,5] :

$$I_t \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(E) \rho_t(E - eV_x) T(d, E, eV_x) [f(E - eV_x, T') - f(E, T)] dE$$

Suivant cette expression le courant tunnel peut être compris comme étant l'intégrale de convolution de la densité d'état locale de la pointe ρ_t et de celle de l'échantillon ρ_s . Le coefficient de transmission $T(d, E, eV_x)$ représente la probabilité de transmission [6]-[8] qui dépend de la fonction de travail de la pointe et de l'échantillon, de la distance d qui séparent les deux, de l'énergie E des électrons dans la barrière tunnel et de la tension de l'échantillon. Dans l'expression du courant tunnel, la fonction f est relative à la distribution de Fermi et décrit la distribution de l'énergie à une température T. A basse température, l'expression se simplifie sous la forme :

$$I_t \propto \int_{-\infty}^{eV_s} \rho_s(E) \rho_t(E - eV_x) T(d, E, eV_x) dE$$

Dans les deux expressions ci-dessus, le courant tunnel dépend de la distance pointe-échantillon ainsi que de la densité électronique locale ce qui fait que toute petite variation de la distance pointe-échantillon induit une large modification du courant tunnel [9,10].

I.2.3. Préparation de la pointe

La pointe joue un rôle crucial dans le processus d'imagerie [11]. Diverses méthodes de préparation existent et dépendent de la nature du métal utilisé [3,11]. Une des techniques les plus utilisées est la préparation électrochimique qui permet de fabriquer de manière systématique des pointes les plus effilées possible.

Chapitre1. Techniques Expérimentales

Pour l'élaboration d'une pointe on utilise un fil de tungstène pur de 0.25 mm de diamètre. La première étape est l'attaque électrochimique du fil de tungstène dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH. Le procédé d'attaque chimique débute par l'application d'impulsions de tension de 10 V d'une durée de 150 ms séparées par un intervalle de temps de 2.5 s. La pointe est rincée par la suite à l'eau distillée. La figure. 1.6 illustre ce procédé d'attaque chimique.

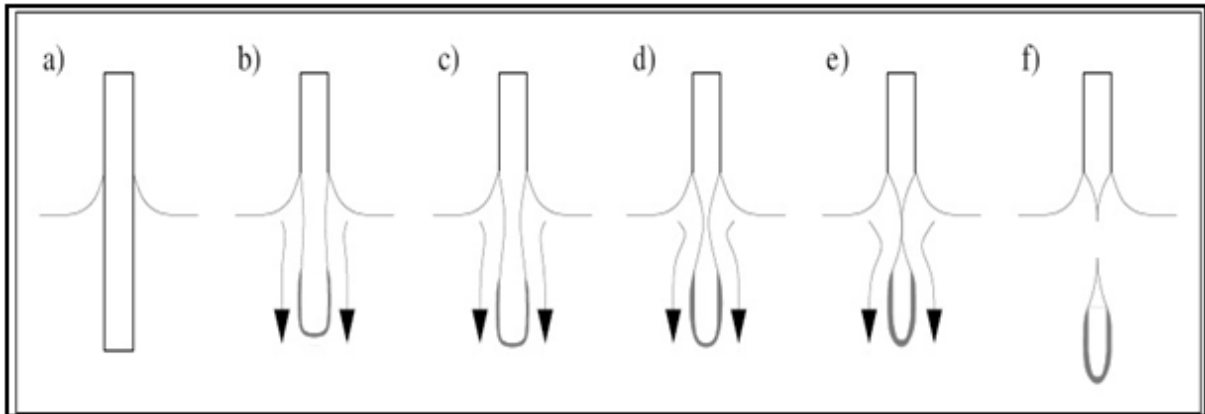


FIG. 1.6- Illustration de la procédure d'attaque chimique : a) formation du ménisque ; b) jusqu'à e) flux de WO_4^{2-} vers l'extrémité inférieure du fil, formation d'une couche dense de WO_3 autour de la partie inférieure du fil, phénomène de striction au niveau du ménisque, f) détachement de la partie inférieure.

La deuxième étape consiste à chauffer la pointe par bombardement électronique sous ultraviolet afin d'éliminer la couche d'oxyde de tungstène (WO_3) avant de la transférer à la chambre de STM.

I.3. Microscope à force atomique (AFM)

I.3.1. Principe :

La microscopie à force atomique (AFM) est basée sur la mesure des forces d'interaction entre les atomes d'une pointe et ceux de la surface étudiée. Dans sa version originale, la déflexion F/k d'un micro-levier (« cantilever ») solidaire de la pointe et de constante de raideur k est détectée pour en déduire la valeur absolue F des forces. La détection d'une force remplace donc celle d'un courant tunnel en vue d'imager des surfaces, et permettre aussi l'étude de surfaces isolantes.

Cependant, la technique de l'AFM a nécessité une évolution considérable avant d'atteindre la résolution atomique [12,13]. En effet, le contrôle des forces d'interaction pointe-surface est plus difficile que celui du courant tunnel utilisé en STM. Contrairement au

Chapitre1. Techniques Expérimentales

courant tunnel, l'intensité de la résultante des forces de différentes natures n'est pas monotone avec la distance pointe-surface. Lors de la mesure de forces très faibles ($\sim nN$), la stabilité de l'approche pointe-surface est affectée par l'effet des forces attractives sur le cantilever. Atteindre la résolution atomique exige aussi de s'affranchir de l'effet des forces d'interaction à longue portée, et notamment des forces attractives de Van der Waals, présentes dans les conditions d'ultra-vide nécessaires à l'étude de surfaces réactives.

Le développement de la microscopie AFM non contact (nc-AFM) en mode dynamique a permis de privilégier la sensibilité aux forces d'interaction à courte portée (qui à l'approche de la surface sont attractives puis répulsives). Le principe en est de faire vibrer le cantilever qui se comporte alors comme un oscillateur dont la fréquence de résonance est modifiée en présence des forces d'interaction. Dans le mode à « modulation de fréquence », une boucle d'asservissement de la phase (PLL) permet de maintenir l'oscillateur en résonance, tandis que l'amplitude de l'oscillation est maintenue constante par un autre asservissement. Pour des faibles amplitudes d'oscillation, le décalage de la fréquence de résonance $\Delta f = f - f_0$ (f_0 et f étant les fréquences de résonance de l'oscillateur libre et de l'oscillateur en interaction avec la surface) est directement proportionnel au gradient des forces en présence. Comme en STM, il existe alors deux modes topographiques :

- i. Δf maintenue constante par boucle de rétroaction, on mesure les variations de hauteur de la pointe.
- ii. en mode de hauteur Z constante, on mesure Δf .

Une amplitude de vibration de l'ordre de grandeur de la portée des forces d'interaction chimiques (soit quelques Å) ainsi qu'une constante de raideur élevée sont requises pour atteindre la résolution atomique. Des cantilevers à détection piézo-résistive ont été développés [14,15] mais également les diapasons en quartz, de très grand facteur de qualité, dits « Q-Plus » [16,17] (figure.1.7) que nous avons utilisés dans nos premières expériences. Par effet piézo-électrique du quartz, la contrainte mécanique induite par les forces atomiques est transformée en signal électrique. Les constantes de raideur élevées (au moins 1800 N/m) permettent des amplitudes d'oscillation plus faibles que les cantilevers traditionnels. De plus, le détecteur Q-plus peut être excité électriquement ce qui permet son utilisation simultanée en STM.



FIG. 1.7 : Image du détecteur Qplus .

I.4. La Spectroscopie d'électrons Auger

La spectroscopie d'électrons Auger permet l'identification de la nature chimique des atomes présents sur les tous premiers plans atomiques en surface et éventuellement d'en évaluer leurs concentrations respectives.

Lors des études de croissance, la spectroscopie d'électrons Auger apporte des informations importantes comme la détection d'impuretés ou la quantité de matière déposée.

I.4.1. Principe :

Un atome bombardé par un faisceau d'électrons peut éjecter un électron d'une couche interne (couche K par exemple) dès que l'énergie des électrons incidents est supérieure à l'énergie de liaison de la couche électronique considérée. La lacune électronique ainsi créée va être comblée par un électron d'une couche supérieure (couche L1, par exemple). L'excès d'énergie ($E_K - E_{L1}$) peut soit être émis sous forme d'un photon : c'est la fluorescence X [18], soit servir à éjecter un électron d'une couche supérieure (couche L23) : c'est l'émission Auger[19] (figure 1.8).

Chapitre 1. Techniques Expérimentales

L'énergie cinétique de l'électron Auger correspondant à la transition KL1L23 décrite est :

$$E_C = E_K - E_{L1} - E_{L23}^* - e\phi$$

E_K et E_{L1} sont les énergies de liaisons des électrons des couches K et L1, E_{L23}^* représente l'énergie de liaison en présence du trou dans la couche L23 et ϕ le travail de sortie de l'électron.

La probabilité de désexcitation par émission Auger est prépondérante pour les éléments légers alors que la fluorescence X est dominante pour les éléments lourds.

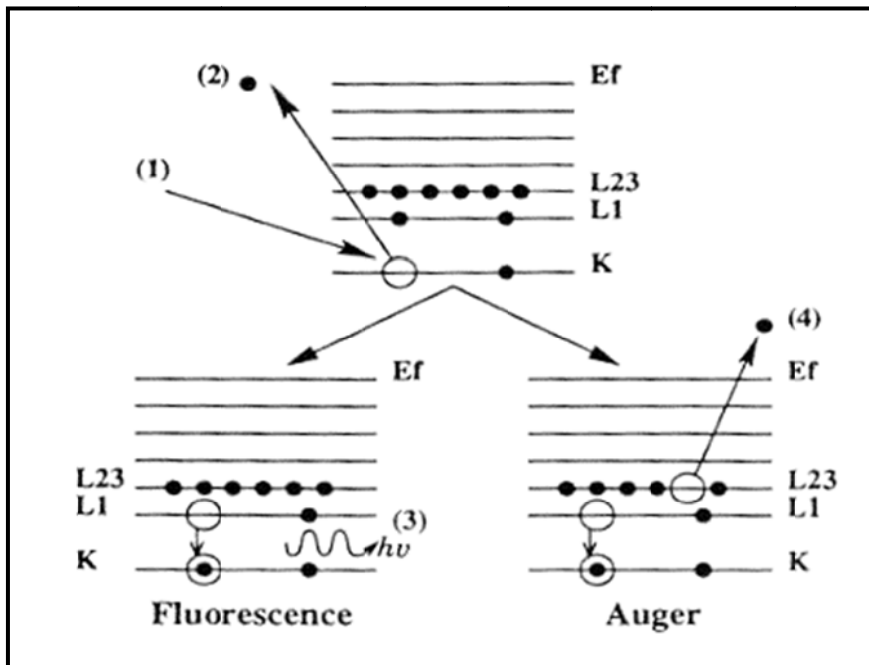


Fig. 1.8: Représentation schématique de l'effet Auger et de la fluorescence X. (1) électron incident, (2) : électron éjecté, (3) : photon X d'énergie $h\nu = E_K - E_{L1}$, (4) : électron Auger d'énergie cinétique $E_c = E_K - E_{L1} - E_{L23} - e\phi$

I.4.2. Appareillage

Les électrons Auger réémis sont analysés par un spectromètre du type CMA [20] (Analyseur à Miroirs Cyclindriques) (figure. 1.9) constitué de deux cylindres concentriques autour du canon à électrons placé sur l'axe en face de la surface. Ces cylindres permettent de focaliser les électrons Auger ayant une même énergie cinétique sur la fenêtre d'entrée d'un multiplicateur d'électrons de type channeltron.

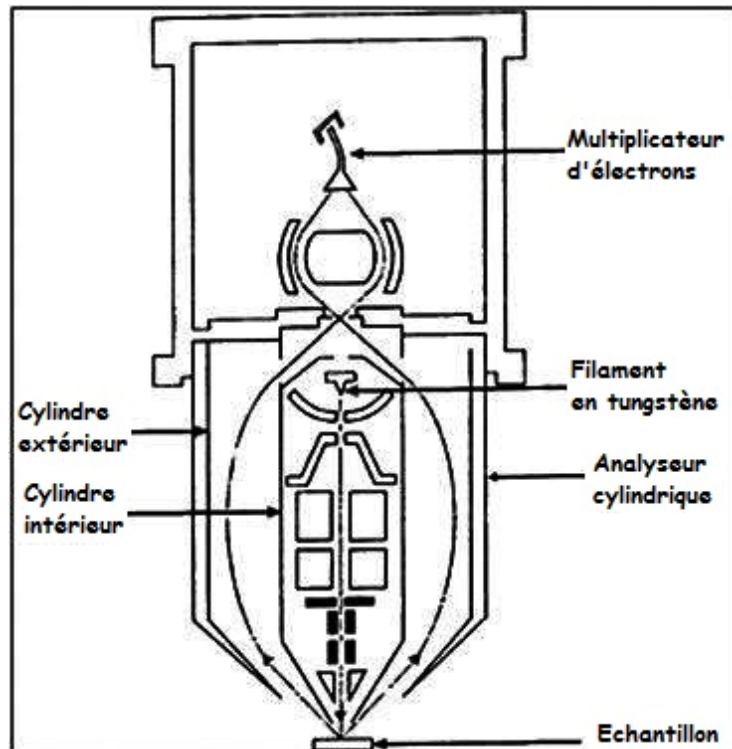


FIG. 1.9 : Représentation du CMA (cylindrical mirror analyser).

Le CMA permet l'acquisition Auger selon deux modes différents :

a - Le mode comptage d'impulsions :

On récolte directement sur le multiplicateur d'électrons un courant proportionnel au nombre d'électrons $N(E)$ ayant l'énergie E arrivant sur le multiplicateur d'électrons. L'avantage est l'utilisation d'un courant incident de quelques nano ampères qui permet de ne pas dégrader la surface de la couche étudiée.

b -Le mode analogique ou dérivé :

On superpose à la tension appliquée sur le cylindre une tension sinusoïdale. Cette tension de modulation nous permet, à l'aide d'une détection synchrone, de collecter un signal proportionnel à $dN(E)/dE$ [21], afin que les pics Auger sortent mieux du fond continu.

c - Conditions d'utilisation du spectromètre Auger :

Les conditions d'analyse utilisées lors de l'acquisition des spectres sont :

Energie primaire des électrons incidents : $E_p = 3000 \text{ eV}$

Courant d'émission : $I_e = 5 \mu\text{A}$

Chapitre1. Techniques Expérimentales

Haute Tension du Channeltron $U=1900V$

Acquisition des spectres en mode dérivé.

Amplitude de modulation : 4 V pic à pic

I.4.3. Analyse semi quantitative :

a - A partir des facteurs de sensibilité :

Il est possible dans certains cas, en supposant une distribution homogène près de la surface des différents éléments chimiques d'un échantillon (pas de ségrégation), de déterminer à partir de l'intensité de leurs pics Auger leurs fractions atomiques. Ces fractions atomiques C_x pour ces éléments sont calculées par la relation :

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} \left(\sum_i \frac{I_i}{S_i} \right)^{-1}$$

Où I_i est l'intensité du signal pic à pic pour l'élément i et S_i le facteur de sensibilité [22] de l'élément i .

Les facteurs de sensibilités sont répertoriés dans le Hand book of Auger Electron Spectroscopy [23] . Ils peuvent être aussi calculés par la relation suivante :

$$S_{i,j,k} = \frac{I_{i,j,k}^0}{I_{Ag}^0}$$

I_i^0 est la hauteur pic à pic du signal Auger de l'élément i pour un échantillon pur et I_{Ag}^0 la hauteur pic à pic du signal Auger à 351 eV pour un échantillon d'argent pur.

b - A partir du mode de croissance

Le mode de croissance peut être déduit des courbes obtenues en reportant l'intensité de transitions Auger du substrat et de l'adsorbat en fonction du temps de dépôt (pour un flux de matière de l'élément déposé constant). Ces intensités suivent des variations simples pour un mode de croissance donné. Ces variations diffèrent suffisamment d'un mode à l'autre pour les distinguer. On différencie 4 modes de croissance :

Chapitre1. Techniques Expérimentales

- Franck van der Merwe [24]:

Croissance couche par couche. Initialement, la première couche formée doit être complète avant la croissance de la seconde. On devrait observer, en principe, sur les courbes Auger une succession de droites dont les cassures indiquent la formation de chaque monocouche. En pratique, les variations des intensités des signaux Auger mesurés présentent des allures exponentielles qui correspondent aux enveloppes de ces segments de droite. Des exemples, désormais académiques, de ce mode sont reportés dans la littérature, exemple Co/Cu(100)[25].

- Stranski-Krastanov [26] :

Croissance correspondant à la formation d'une mono-couche complète (voire de quelques couches) suivie de la croissance de cristallites 3D. L'évolution des signaux Auger peut présenter une ou plusieurs cassures puis une variation plus lente. C'est le mode de croissance typiquement de Co/Pt(110) [27] ou de Fe/Cu(001) [28] .

- Volmer-Weber [29]:

Croissance directe de cristallites 3D sur le substrat. Les signaux Auger varient continûment, on n'observe pas de cassures. Mn/Si(111)[30] ou encore Cu/MgO(100) [31] sont des exemples de ce type de croissance.

- Composé de surface défini [32]:

La courbe de dépôt présente des cassures suivies de paliers où les intensités Auger des deux éléments n'évoluent presque plus. Du fait que le composé contient des fractions constantes d'atomes d'adsorbat et de substrat, les signaux Auger de ces derniers restent constants.

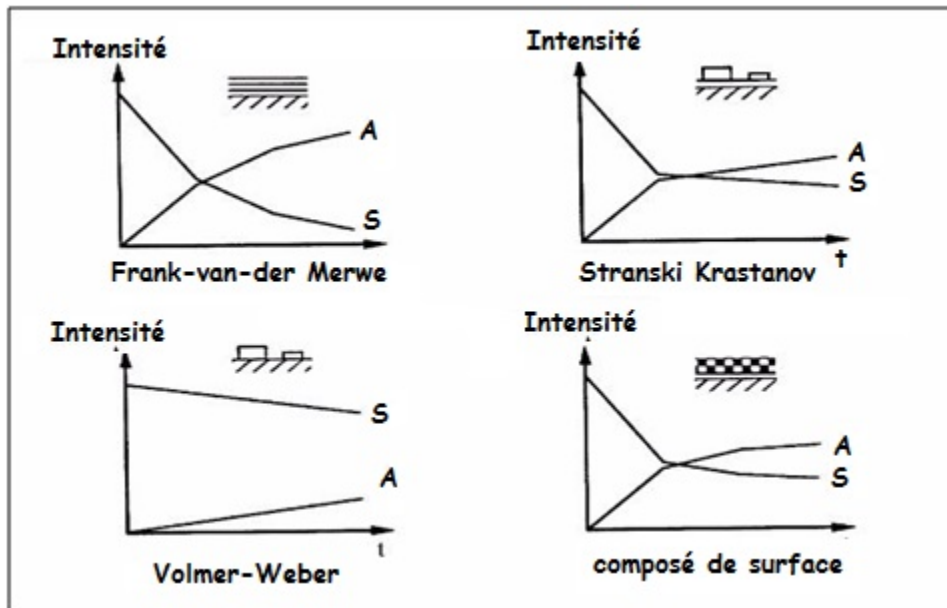


FIG. 1.10 : Modes de croissance (A = Adsorbate et S = Substrat)

En conclusion, la spectroscopie Auger nous permet de connaître les éléments présents en surface, dans certains cas les concentrations relatives ainsi que le mode de croissance.

I.5. Spectroscopie photoélectron (PES) :

I.5.1. Principe

Cette technique repose sur l'interaction entre les photons d'un faisceau primaire et les la surface de l'échantillon à analyser. En effet les photons incidents peuvent transférer une partie de leur énergie aux électrons du matériau à analyser. Si cette énergie est suffisante, des électrons de l'échantillon peuvent en être éjectés : c'est l'effet photoélectrique.

Cet effet a été découvert par Einrich Herzt en 1887 et expliqué par Einstein en 1905 [33,34]. Elle consiste à analyser la distribution en énergie des électrons photo-émis et donne des informations importantes sur les niveaux profonds (niveaux de cœur) ou sur les états de valence du matériau sondés (nature chimique, environnement chimique, niveaux interdits...).

Un échantillon est soumis à un rayonnement de photons d'énergie $h\nu$. Si l'énergie de ces photons est supérieure à l'énergie d'un niveau électronique (L_1 par exemple) d'un atome, plus le travail de sortie de l'échantillon des électrons peuvent être éjectés de ce niveau (figure.1.11). L'énergie cinétique de ces photoélectrons à la sortie de l'échantillon est :

$$E_c = h\nu - E_{L_1} - \phi$$

Chapitre 1. Techniques Expérimentales

Avec : $h\nu$ l'énergie du photoélectron, E_{L1} l'énergie de liaison du niveau L_1 et ϕ le travail de sortie de l'échantillon.

L'énergie de liaison E_L d'un niveau d'énergie mesuré par photoémission dans les solides se réfère généralement au niveau de Fermi. Lors de mesures on prend E_F comme référence des énergies de liaison.

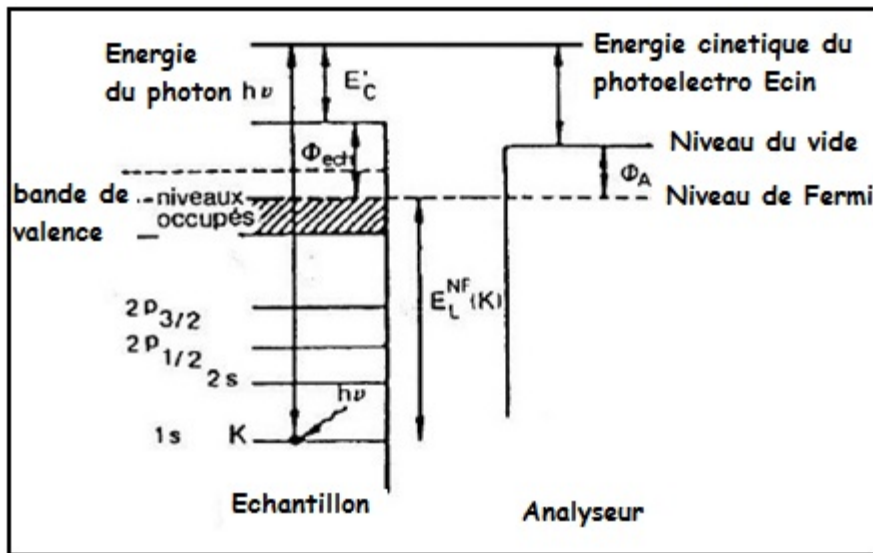


FIG. 1.11- Schéma de principe de la photoémission

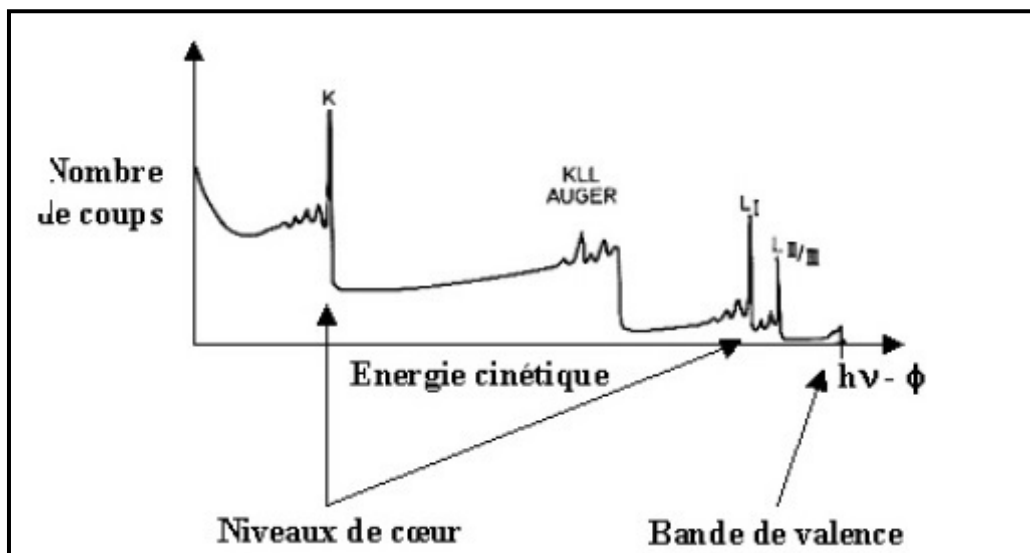


FIG. 1.12- Spectre général de photoémission

➤ **La spectroscopie des niveaux de cœur**

Les niveaux de cœur sont des niveaux électroniques profonds fortement localisés. En photoémission on obtient des pics dont la position en énergie de liaison peut donner une information précieuse sur l'état des éléments chimiques constituant l'échantillon.

➤ **La photoémission résolue en angle ARPES**

La photoémission résolue en angle permet d'observer et d'étudier l'énergie de liaison d'états électroniques en fonction de la composante de surface du vecteur d'onde. Cette technique permet donc de mesurer la dispersion d'états électroniques de surface ou de volume et donne des informations expérimentales sur la structure de bande de nombreux matériaux.

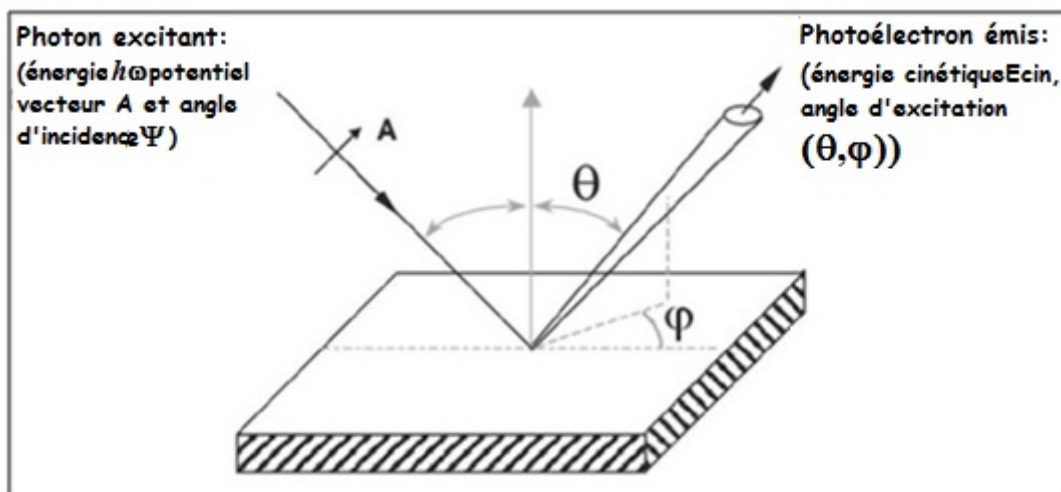


Fig. 1.13 : Schéma de principe d'une mesure de photoémission.

a - Analyse chimique :

Les énergies de liaisons des niveaux de cœur sont caractéristiques de l'atome spécifique. En comparant les énergies de liaisons répertoriées dans le Handbook [35] avec les énergies mesurées on peut déterminer la nature chimique des éléments constituant l'échantillon.

b - Environnement Chimique et oxydation :

L'énergie des niveaux de cœur peut être modifiée suivant l'environnement chimique d'un atome. Le signe et l'amplitude du déplacement d'énergie traduisent le sens et l'importance du transfert de charge. Par exemple, lors de l'oxydation de silicium, le signal de

Chapitre1. Techniques Expérimentales

silicium va être décalé en énergie et la mesure de ce déplacement peut nous indiquer son degré d'oxydation [34].

I.5.2. La spectroscopie des bandes de valence :

Les états de valence sont des niveaux électroniques peu profonds et fortement délocalisés participant à la liaison chimique. Cette spectroscopie qui fournit des renseignements sur la structure électronique de l'échantillon analysé peut nous permettre de mettre en évidence des états de surface et éventuellement l'ouverture d'un gap.

I.5.3. Analyses et traitement des spectres des niveaux de cœur :

En général, l'observation simple d'un spectre de photoémission brut ne nous donne que des informations qualitatives et générales. Pour obtenir des informations plus précises sur les divers environnements chimiques d'un élément, son spectre brut doit être décomposé en une somme de contributions élémentaires relatives à chaque environnement.

Cela est vrai même dans le cas d'un élément pur. En effet, les atomes situés en surface n'ayant pas le même environnement que les atomes situés en volume (liaisons coupées en surface), le pic de photoémission présente au moins deux composantes. Chaque composante peut-être caractérisée par plusieurs paramètres :

- l'énergie de liaison,
- l'intensité,
- l'éclatement spin-orbite (spin-orbit splitting) si l'orbitale n'est pas de type s,
- le rapport de branchement (branching ratio) qui est relié à l'occupation du spin-orbite.

Chaque composante peut être modélisée par une fonction de « Voigt » qui est en fait la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne tient compte des contributions instrumentales (notamment la résolution), de l'excitation des phonons et des inhomogénéités de la surface. L'effet des phonons peut être diminué en refroidissant l'échantillon. La largeur à mi-hauteur de la lorentzienne est reliée à l'inverse de la durée de vie du trou créé lors du processus de photoémission. Enfin, si l'échantillon est métallique, le photoélectron peut exciter des électrons de valence juste en bas du niveau de Fermi et perdre un peu de son énergie. Ce mécanisme de perte d'énergie apparaît sous la forme d'une traînée continue du pic principal vers les grandes énergies de liaisons donnant un pic photoélectrique asymétrique. Dans ce cas, les pics sont ajustés par des fonctions de Doniach-Sunjic [36].

Chapitre1. Techniques Expérimentales

La Fonction de Doniach-Sunjic à la forme suivante :

$$f_{DS}(\Delta E) = A \frac{\cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan \left(\frac{\Delta E}{\gamma} \right) \right]}{\left((\Delta E)^2 + \gamma^2 \right)^{\frac{1-\alpha}{2}}}$$

Avec γ un paramètre de largeur à mi-hauteur, A est l'amplitude et α le paramètre d'asymétrie.

Pour $\alpha=0$, on obtient une simple lorentzienne

$$f_{lorentz}(\Delta E) = \frac{A}{(\Delta E)^2 + \gamma'^2}$$

avec γ' est la demi-largeur à mi-hauteur de la lorentzienne.

Dans nos ajustements de spectres, chaque composante est décrite par une convolution entre la fonction Doniach-Sunjic et une fonction de Gaussienne qui s'écrit :

$$f_{Ga}(\Delta E) = A \cdot \exp \left(-4 \ln 2 \frac{(\Delta E)^2}{(I_{Ga})^2} \right)$$

Où I_{Ga} est la largeur à mi-hauteur de la Gaussienne.

Dans le programme que nous utilisons pour l'ajustement des spectres à l'aide du logiciel « Igor », la gaussienne est définie par la formule :

$$f_{Ga}(\Delta E) = A \cdot \exp \left(- \frac{(\Delta E)^2}{(W)^2} \right)$$

où

$$W = \frac{I_{Ga}}{2\sqrt{\ln 2}} = 0.6I_{Ga}$$

est le paramètre d'ajustement de la largeur de gaussienne.

L'analyse d'un pic de photoémission consiste à ajuster au mieux le spectre modélisé à celui expérimental en faisant varier les divers paramètres de la convolution décrite ci-dessus. Après cette étape, il faut attribuer ces composantes aux différents environnements chimiques possibles de l'atome émetteur.

I.6. Les dispositifs expérimentaux :

I.6.1. Les dispositifs au laboratoire :

Toutes les expériences en été réalisées dans des enceintes en acier inoxydable, sous ultra vide. Le vide poussé permet de limiter la contamination de surface par les gaz résiduels tels que : le carbone et l'oxygène.

Le dispositif expérimental est montré sur la figure.1.14. Il est constitué d'un sas d'introduction accolé à l'enceinte de préparation de surface. Cette dernière est équipée d'un canon à ions pour le décapage des échantillons.

L'enceinte d'analyse, accolée à l'enceinte de préparation, est équipée d'un LEED et d'un spectromètre d'électrons Auger permettant de contrôler la structure de surface et la nature chimique d'éléments déposés sur la surface. Le dépôt peut se faire à température ambiante mais aussi à chaud grâce à un porte échantillon chauffant.

Les expériences de microscopie et de spectroscopie à effet tunnel ont été réalisées dans la troisième enceinte ultravide accolée à l'enceinte d'analyse dans laquelle se trouve le microscope à effet tunnel type « Omicron » permettant d'imager la surface à des températures allant de la température ambiante jusqu'à 75K.

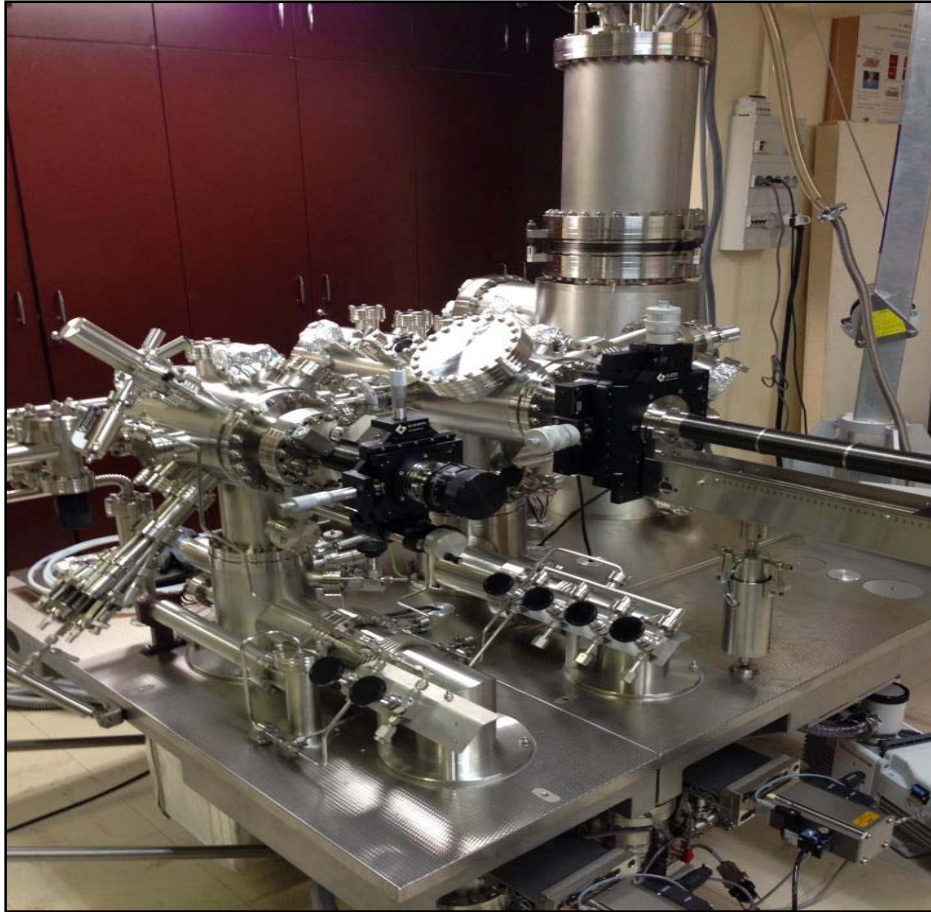


FIG. 1.14- Bâti Ultras Vide

I.6.2. Le rayonnement synchrotron :

Les mesures de photoémission ont été effectuées au Synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière TEMPO.

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement électromagnétique émis par des électrons qui se déplacent à des vitesses ultra-relativistes sur des trajectoires courbes.

Avant leur injection dans l'anneau de stockage, les électrons sont produits et accélérés par un injecteur. Cet injecteur peut être un accélérateur linéaire ou circulaire (booster). L'anneau de stockage est constitué de sections de droites raccordées par des aimants de courbure qui infléchissent la trajectoire des électrons. C'est l'accélération des électrons qui produit le rayonnement synchrotron. Or, dans un anneau de stockage, la vitesse des électrons reste uniforme. En revanche, la direction de leur vitesse varie et ils émettent alors de la lumière dans la direction tangente à leur trajectoire. Cette lumière est collectée dans des lignes de lumière. Ces lignes peuvent recevoir la lumière émise lors du passage des électrons dans les aimants de courbure à Soleil, ils utilisent ce qu'on appelle des onduleurs ; deux mâchoires

Chapitre1. Techniques Expérimentales

formées de plusieurs petits aimants juxtaposés qui obligent les paquets d'électrons à onduler. À chaque ondulation, il y a émission d'une lumière synchrotron encore plus intense. Le rayonnement synchrotron est recueilli dans 24 lignes de lumière, 24 petits laboratoires autonomes qui exploreront chacun un échantillon de matière avec un rayonnement de lumière adapté qui va de l'infrarouge aux rayons X.

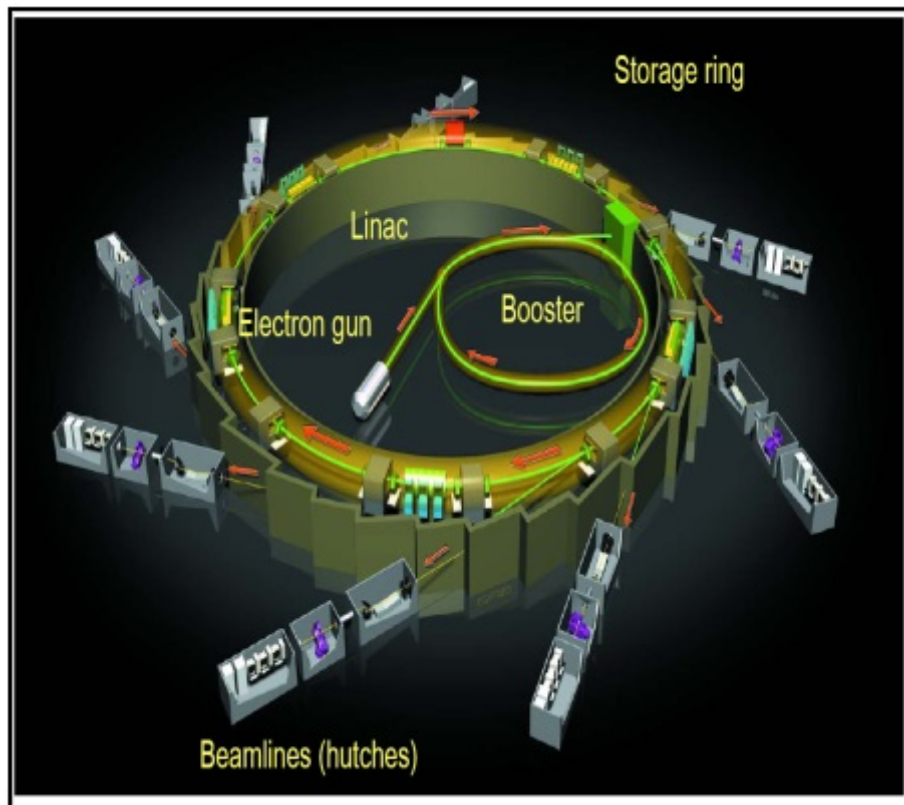


FIG. 1.15- Schéma du synchrotron

I.6.2.1.Onduleur:

Le faisceau de photons de la ligne TEMPO est fourni par deux onduleurs accordables qui permettent de couvrir la gamme d'énergie 100-1500 eV et de fournir une polarisation circulaire ou linéaire (verticale ou horizontale). Dans un onduleur, les électrons traversent plusieurs aimants. Un schéma d'un onduleur simple générant une lumière synchrotron intense en polarisation horizontale est représentée sur la figure.1.16. Le paquet d'électrons aura une trajectoire oscillante entre les aimants qui leur fera émettre des photons.

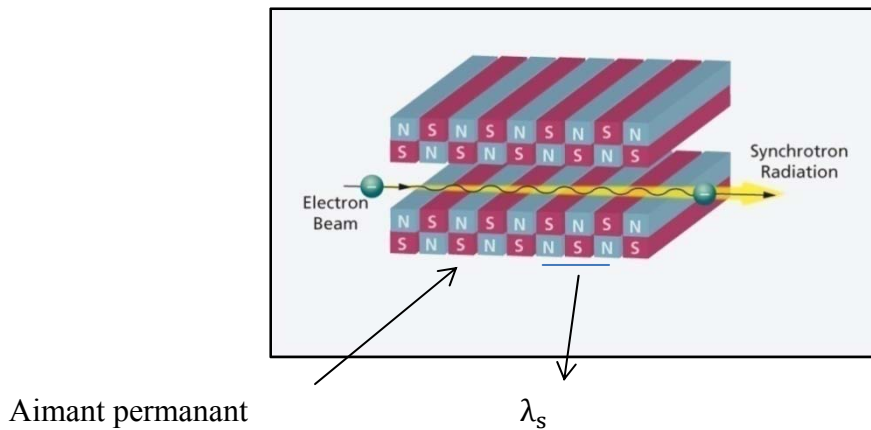


FIG.1.16- Composition de l'onduleur

Les électrons voient la période spatiale de l'onduleur λ_s . Les deux ondulateurs de la ligne correspondent à des périodes $\lambda_s = 80\text{mm}$ pour les basses énergies et $\lambda_s = 44\text{mm}$ pour les hautes énergies.

I.6.2.2. Protocole expérimentale :

Nous avons utilisé des échantillons monocristallins d'argent commerciaux orientés à $0,1^\circ$ près.

Le dépôt de silicium a été effectué par l'intermédiaire d'une lame de silicium de résistivité $5\Omega\cdot\text{cm}$ est portée à une température de 1200°C . Le chauffage de silicium se fait par courant direct.

En ce qui concerne la préparation des échantillons Monocristallins d'argent utilisés, nous avons toujours suivi la même procédure expérimentale.

On introduit l'échantillon d'argent dans l'enceinte de préparation et on décape la surface par un bombardement ionique d'ions Ar^+ ($P_{\text{Ar}} = 5 \cdot 10^{-5}$ Torr) afin d'enlever les impuretés de surface telles que : le carbone, l'oxygène ou d'éventuelles molécules parasites. Ce décapage est systématiquement suivi d'un recuit à 400°C dans la même enceinte pour recristalliser la surface.

Une fois les échantillons nettoyés, on effectue systématiquement une analyse AES-LEED dans l'enceinte d'analyse ce qui nous permet de vérifier la propreté et la cristallinité de la surface avant de réaliser le dépôt de silicium.

Chapitre2.

Croissance du silicène sur Ag(110) :

On présentera dans ce chapitre une étude de la croissance du silicène sur la surface d'argent (110) ainsi que sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Les expériences ont été réalisées sous ultravide (UHV) en utilisant les outils de caractérisation de surface suivants : la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la diffraction d'électrons lents (LEED) qui permettent le suivi de la croissance et la caractérisation de la structure cristallographique de surface, la microscopie à effet tunnel (STM) et à force atomique en mode non contact (nc-AFM) qui nous permettent de caractériser la structure atomique de la surface, la spectroscopie de photoélectrons (PES) et la spectroscopie Tunnel (STS) qui nous permettent de déterminer les propriétés électroniques du silicène.

II.1. Etudes par AES-LEED :

La croissance du silicène est effectuée sur une surface d'Ag(110) maintenue à 230°C. L'échantillon est placé pendant un temps devant la source de silicium à flux constant. La surface est régulièrement contrôlée par le spectromètre de diffraction d'électrons lents (LEED), nous permettant ainsi de suivre d'éventuelles reconstructions de surface suite à l'adsorption de silicium sur la surface de l'échantillon. L'échantillon sera aussi placé devant le spectromètre d'électrons Auger afin d'enregistrer l'intensité des pics Auger du silicium et d'argent en fonction du dépôt de silicium.

Le dépôt de silicium est calibré par spectroscopie d'électrons Auger. La figure 2.1 montre deux spectres Auger correspondant à la surface propre d'Ag(110) avant et après dépôt de d'une monocouche de silicium. L'atténuation du signal d'argent après dépôt est égale ~ 40% ce qui correspond à peu près à une monocouche de silicium. Cette valeur en accord avec l'estimation déduite de l'équation suivante [66]:

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

$$I^{Ag}(d) = I_0^{Ag} \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos(\theta)}\right)$$

Où $I^{Ag}(d)$ et I_0^{Ag} sont respectivement l'intensité du pic d'argent, situé à 356 eV, après dépôt d'une monocouche de silicium ayant une épaisseur « d » et celui de l'argent propre. L'angle θ est le facteur géométrique de l'analyseur CMA qui prend en compte le fait que les électrons sont collectés sous un angle $\theta = 42,1^\circ$ par rapport à la normale de l'échantillon. Le libre parcours moyen inélastique λ des électrons Auger à 356 eV à travers la couche de silicium déposé est déterminé à partir de la loi empirique ci-dessous [67] :

$$\lambda \approx \frac{\sqrt{E}}{2}$$

Le temps correspondant à la monocouche a été ainsi estimé à 35 min dans nos conditions expérimentales, incluant la distance source-échantillon.

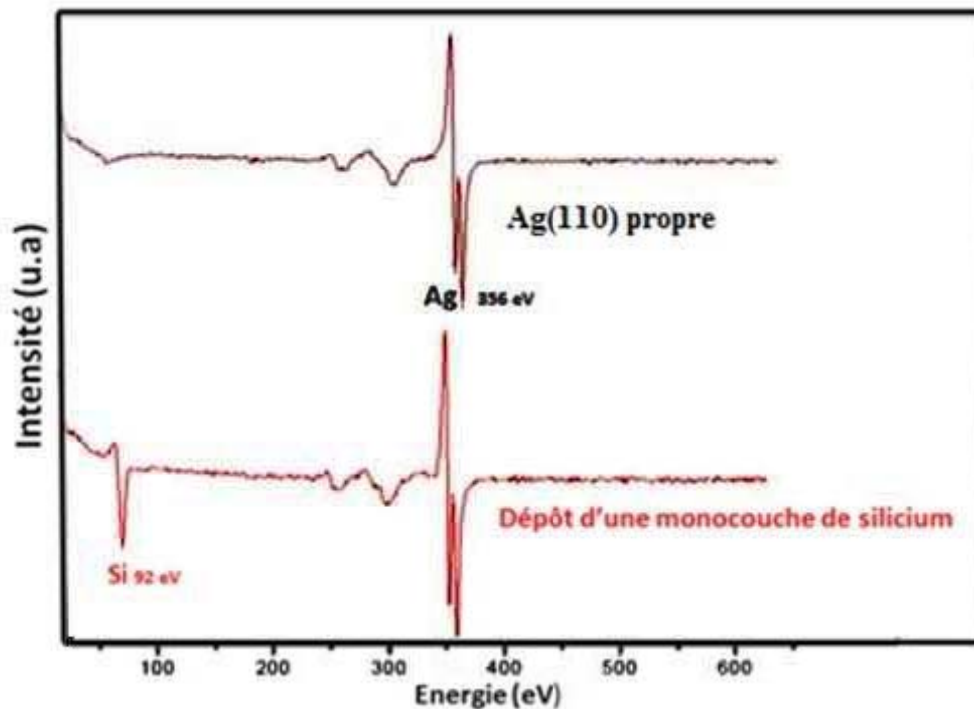


FIG.2.1- Spectre Auger de la surface d'Ag(110) (en haut) et après dépôt d'une monocouche de silicium (en bas).

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

La figure 2.2 présente un cliché de diffraction LEED correspondant à une surface d'Ag(110) propre. La maille (1x1) est représentée. Au fur et à mesure du dépôt, des tâches supplémentaires apparaissent sur le cliché de diffraction et qui deviennent nettes après le dépôt d'une monocouche de silicium.

Le nouveau cliché LEED correspondant au dépôt de la monocouche de silicium est représenté dans la figure 2.2. Il présente une surstructure (2x5). La nouvelle maille est représentée sur la figure. La périodicité x2 est le long de $[\bar{1}10]^*$ tandis que la périodicité x5 est présentée le long de la direction $[001]^*$.

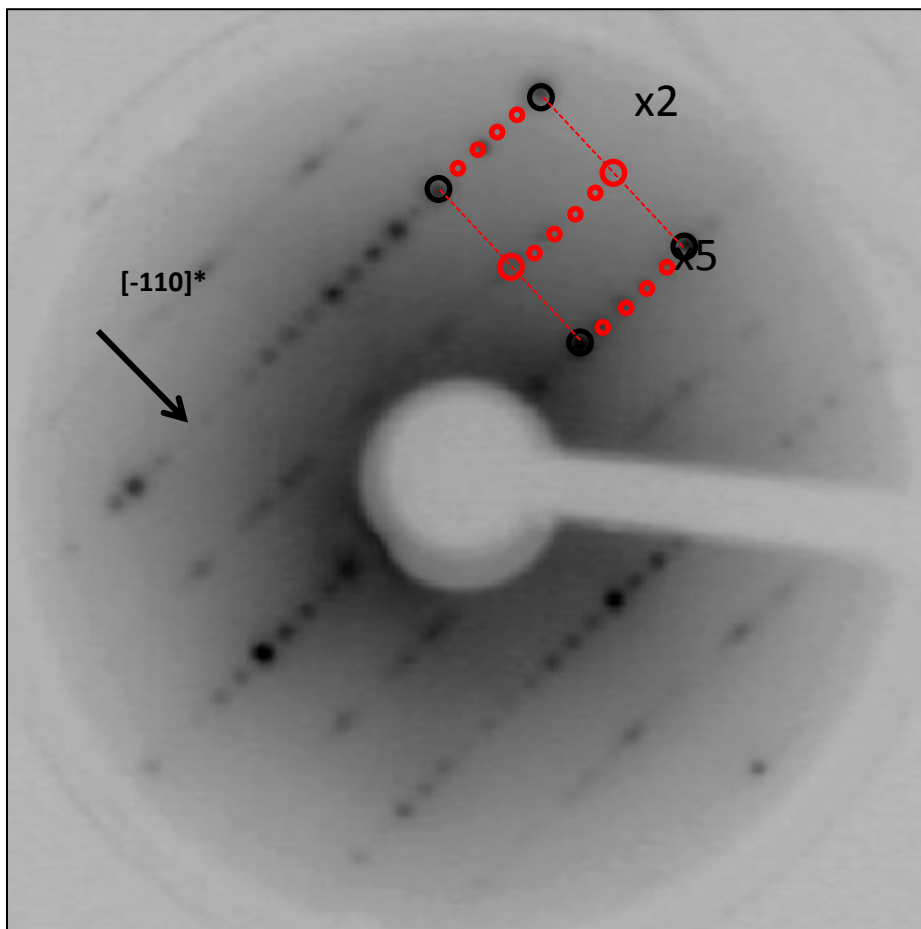


FIG.2.2- Cliché LEED Enregistré à $E=110$ eV correspondant à : la reconstruction (1x1) de la surface Ag(110) propre désigné par des boules noire ; tandis que les boules rouges représente la structure (2x5) obtenus après dépôt d'une monocouche de silicium sur Ag(110) à 230°C .

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

II.2. Etude par STM :

La figure 2.3 présente une image STM de la surface d'argent (110) propre. La maille 1x1 est présentée.

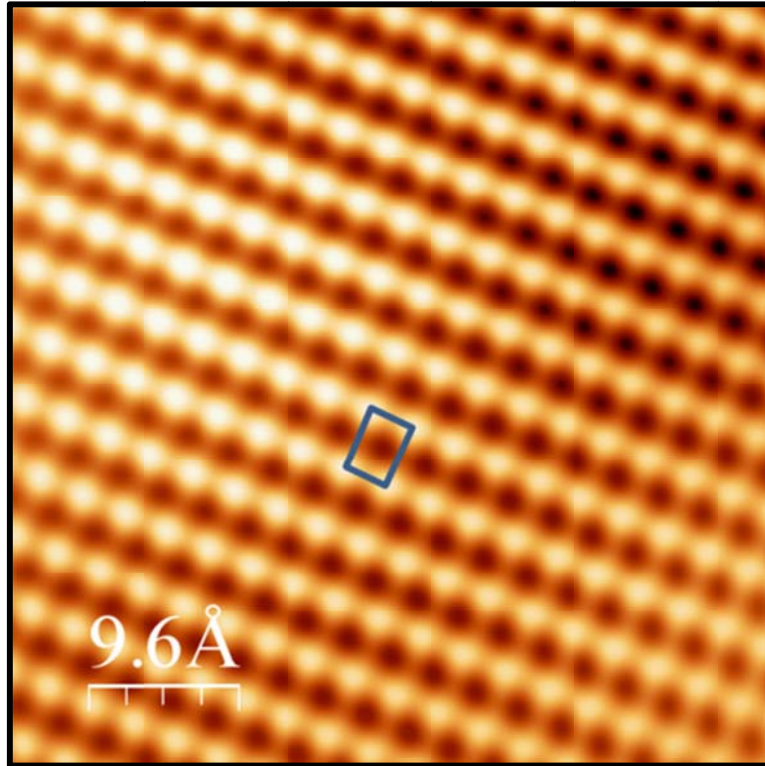


FIG.2.3-a) Image de topographie STM de la surface propre d'Ag(110). La maille élémentaire est représentée

La figure 2.4-a correspond à une surface d'argent couverte d'une monocouche de silicium. Cette image montre que le silicium forme des rubans auto assemblés sur toute la surface. La figure 2.4-b et 2.4-c présentent des profils de corrugation le long de la direction [110] et [-110] respectivement. On observe que les rubans de silicium ont tous la même largeur (1,6 nm) et la même hauteur (2 Å). Les deux périodicités x2 et x5 observées en LEED sont bien observées aussi par STM. La maille dans le réseau direct est montrée sur la figure.2.4.

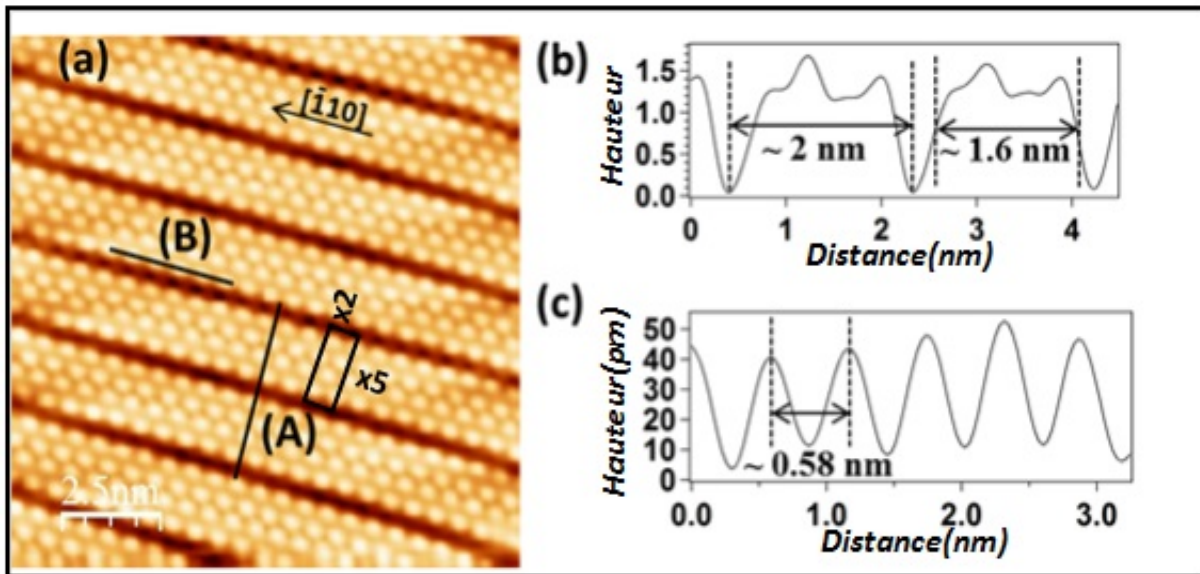


FIG.2.4-a) Image de topographie STM des Nano rubans de silicène après croissance à 230°C sur la surface Ag(110) ($12,5 \times 12,5 \text{ nm}^2$, $V = -80 \text{ mV}$, $I = 2,2 \text{ nA}$), b) profil suivant la direction $[001]$ montrant la périodicité $\times 5$, c) profil B le long des nanorubans montrant la périodicité $\times 2$.

En fonction des conditions d'imagerie, l'image STM peut présenter le détail interne de ces rubans de silicium. La figure.2.5 présente une image de ces rubans dans des conditions métalliques ($V = -0.2 \text{ V}$, $I = 1.9 \text{ nA}$). On observe clairement que ces rubans de silicium présentent une structure interne sous forme de nid d'abeille. Cependant, il est difficile de trancher concernant la structure atomique de ces rubans car l'image STM peut être dominée par un effet électronique. D'autres expériences sont donc requises telles que la diffraction des rayons X de surface ou la microscopie à force atomique. Cette dernière technique est très complémentaire à la microscopie à effet tunnel puisqu'en résolution atomique, elle est basée sur les forces d'interactions chimiques à courte portée entre la pointe et la surface.

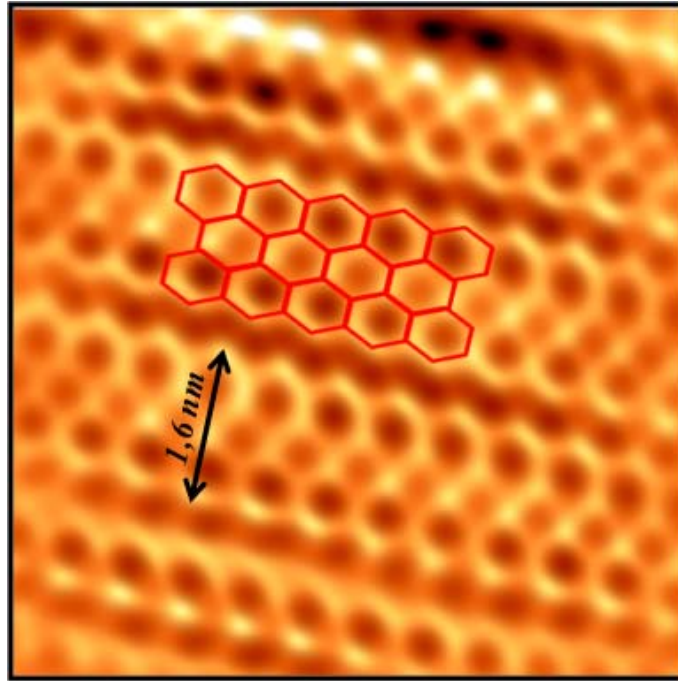


FIG.2.5- Image STM à haute résolution de la structure interne des nanorubans de silicène ($8 \times 8 \text{ nm}^2$, $V = -0.2 \text{ V}$, $I = 1.9 \text{ nA}$).

II.3. Etude par nc-AFM :

Nous avons étudié la même surface dans le mode topographique de l'AFM en modulation de fréquence et à basse température (78K). La figure 2.6-a présente une image AFM des rubans obtenue pour un décalage de fréquence fixé à $\Delta f = -3 \text{ Hz}$. La topographie obtenue est similaire à celle observée sur la figure 2.4 en STM. Cependant, lorsqu'on modifie le point de régulation Δf , l'imagerie est modifiée également et on observe plus de détails dans la structure des rubans. La figure 2.6-b correspond ainsi à une image AFM enregistrée à une fréquence $\Delta f = -14 \text{ Hz}$, pour laquelle la pointe AFM se rapproche de la surface (Δf étant proportionnelle au gradient de la force d'interaction pointe-surface). Cette image AFM présente pratiquement le même détail de structure que celui qui a été observé dans les images en STM à haute résolution (Fig. 2.5) avec une structure évoquant une structure en nids d'abeilles.

Dans la figure 2.6-a, puisque la pointe est loin de la surface, seulement les atomes qui sont situés à une hauteur plus élevée dans les rubans peuvent-être sondés en AFM. Cependant lorsqu'on rapproche la pointe de la surface d'autres atomes peuvent être sondés à leur tour révélant une structure en nids d'abeilles dans laquelle viennent s'insérer les sites

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

précédemment imagés. Ce changement observé en imagerie AFM lorsqu'on modifie le point de régulation Δf peut être expliqué par une corrugation importante des atomes de la surface.

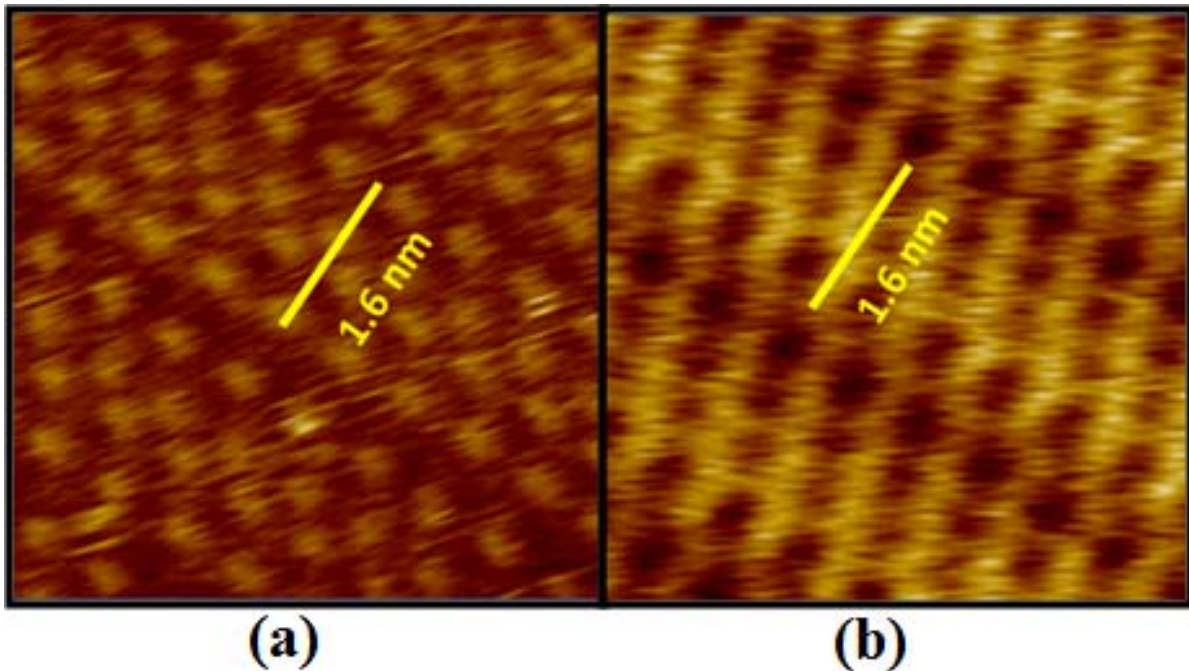


FIG.2.6- Topographie AFM en haute résolution enregistrée pour un décalage de fréquence (a) $\Delta f = -3\text{Hz}$, (b) $\Delta f = -14\text{Hz}$. et une amplitude d'oscillation $A_{osc} = 20\text{mV}$.

Interprétation et discussion :

Sans l'apport d'autres techniques, il est difficile de trouver le modèle correspondant aux structures de surface à partir des images STM uniquement. L'image AFM de la figure 2.6-b, montre que la structure interne des rubans est réellement formée par des nids d'abeille confirmant le résultat STM (figure. 2.5). Ceci montre aussi que les images STM ne sont pas dominées par un effet électronique mais plutôt par un effet géométrique de surface.

Une analyse détaillée de ces nids d'abeilles montre que la distance entre deux spots proches voisins est égale à 0.335 nm (voir figure 2.5-a). Cette distance est beaucoup plus grande que la distance entre deux proches voisins Si-Si qui est de 0.235 nm [37] indiquant que ces les spots observés par STM et AFM ne correspondent pas aux atomes de silicium proches voisins. Cela suggère que les rubans de silicène sont « corrugés » avec des atomes plus hauts que d'autres. Cependant la distance le long de la direction $[-110]$ est égale à 0.58nm ce qui est équivalent à une x2 observée par LEED.

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

On s'est basé donc sur ces observations pour proposer un modèle pour ces rubans. Les contraintes que nous avons imposées sont les suivantes :

- La largeur du ruban doit être égale à 1.6 nm
- Le ruban doit présenter une périodicité x2 le long de la direction $[-110]$
- Le modèle doit mettre en évidence une sur-structure en nids d'abeilles avec une distance latérale égale à 0.335 nm.

Nous avons donc adapté la distance entre atomes de silicium premiers voisins d'une structure en nids d'abeille pour rendre compte de ces observations expérimentales [38].

Le modèle proposé est montré sur la figure 2.7-b. La distance Si-Si premiers voisins qui explique notre observation est égale à 0.19 nm (réseau présenté en bleu). Le réseau en nids d'abeilles observé expérimentalement correspondrait donc aux atomes reliés entre eux par le réseau rouge. La distance latérale du réseau rouge est égale à 0.335 nm en parfait accord avec les mesures expérimentales. La périodicité par x2 est observée le long de la direction $[-110]$ [38].

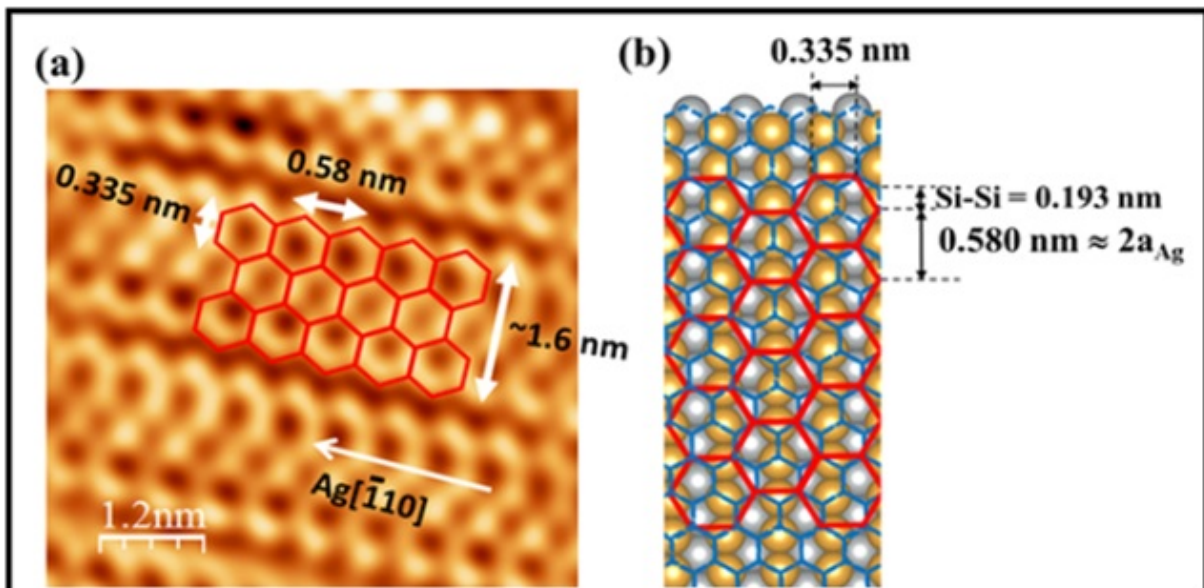


FIG.2.7- a) Résolution atomique des NRs de silicène à 230°C ($6 \times 6 \text{ nm}^2$, $V = -0.2 \text{ V}$, $I = 1.9 \text{ nA}$)
b) modèle proposé dans lequel les atomes gris et jaunes correspondent respectivement à la première et seconde couche d'argent ; les nids d'abeille bleu indique la structure interne des NRs de silicène tandis que ceux rouge correspondent à la structure observé dans les images STM.

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

La structure proposée pour les rubans de silicène présente une structure « corrugée »[39]-[47] ce qui est en accord avec les prévisions théoriques. Le fait de ne pas avoir une structure plane de silicène comme celle du graphène montre que l'hybridation des atomes de silicium n'est pas une parfaite hybridation Sp^2 mais plutôt un mélange Sp^2 - Sp^3 . Les calculs théoriques vont aussi dans ce sens et montrent ce comportement.

II.4.Etudes par PES :

II.4.1. Résultats :

L'étude en photoémission des rubans de silicène a été réalisée en rayonnement synchrotron SOLEIL-Saclay sur la ligne de lumière TEMPO.

La figure.2.8 montre un spectre des niveaux de cœur 2p du silicium enregistré en incidence normale et rasante après un dépôt à 230°C d'une monocouche de silicium et avec une énergie de photons de 147 eV, donc en régime sensible à la surface. Pour chaque spectre l'énergie de liaison est référencée par rapport au niveau de Fermi. Le fond continu a été ajusté par un polynôme d'ordre trois et les spectres sont ajustés par une fonction Doniach Sunjic [36] convoluée avec une fonction gaussienne qui tient compte de l'élargissement des pics dû à l'agitation thermique ainsi qu'au désordre induit par les défauts. Nous avons utilisé les paramètres suivants :

- Ecartement spin-orbite : 0,607 eV
- Rapport de branchement : 0,5
- Largeur à mi-hauteur de la gaussienne : S1 : 140 meV, S2 : 90 meV
- Paramètre d'asymétrie : 0,09
- Largeur à mi-hauteur de la Lorentzien : 0 04 eV

Sur ce spectre les deux composantes (S1) et (S2) issues de la déconvolution sont situées respectivement à 0,82 eV et à 0,66 eV par rapport à la valeur de l'énergie de liaison du niveau $2p^{3/2}$ du silicium massif qui est à 99,8 eV [48]. Ces deux composantes sont très bien définies que ce soit en incidence normale ou rasante. Leurs positions en énergie, ainsi que leurs largeurs respectives restent les mêmes et leur intensité relative ne varie que très faiblement.

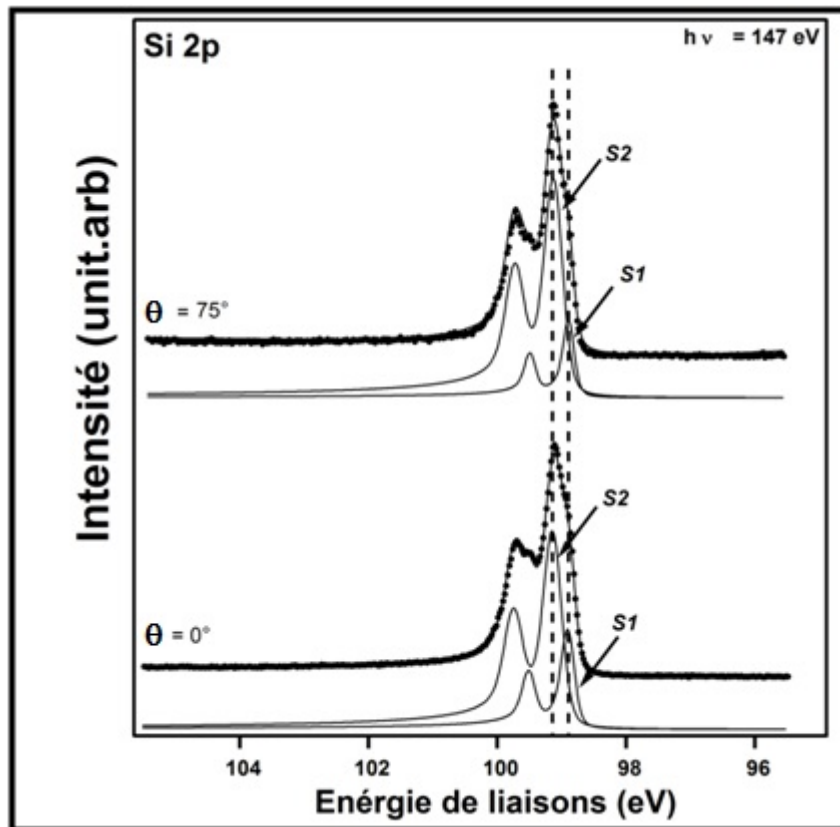


FIG.2.8-Spectre des niveaux de cœur 2p du silicium, mesuré après un dépôt d'une monocouche à température ambiante et à une énergie de photons de 147 eV en émission normale et émission rasante (75° de la normale). Les deux composantes S1 et S2, obtenues par déconvolution, sont attribuées toutes deux à des atomes de surface.

Par ailleurs, nous avons mesuré les niveaux de cœur de l'argent, et constaté qu'il n'y avait aucune modification avant et après dépôt de silicium. La figure 2.9 montre deux spectres des niveaux de cœurs de l'Argent 3d enregistrés avant et après dépôt des rubans de silicène.

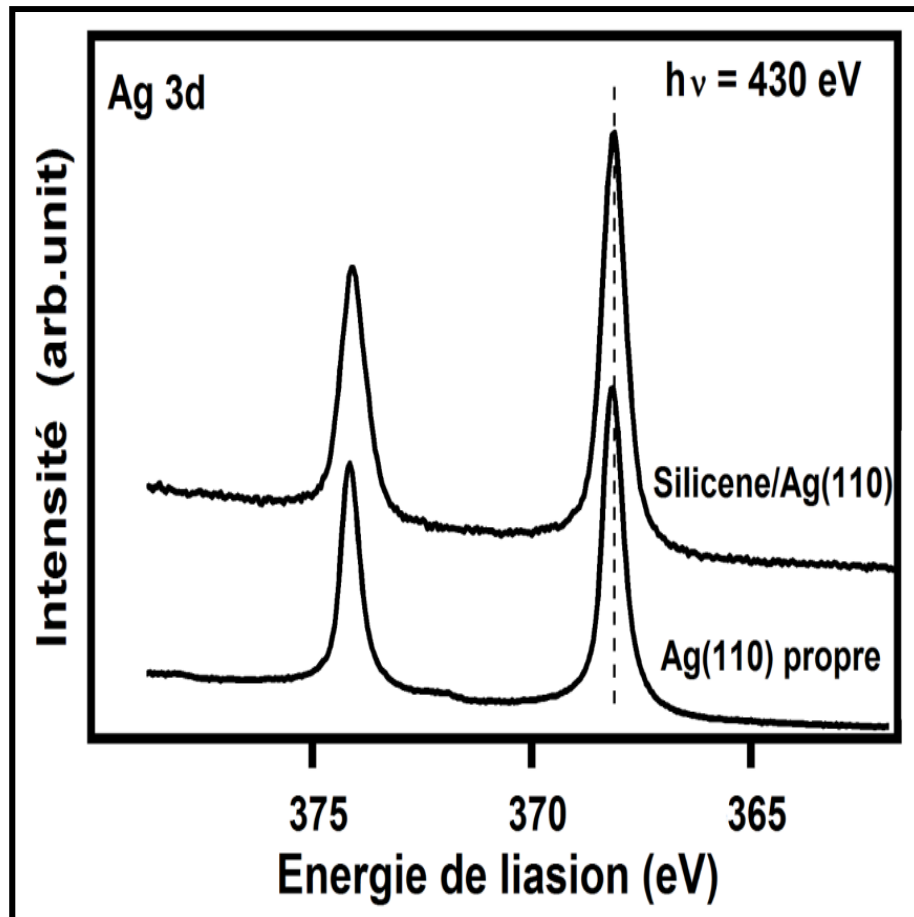


FIG.2.9-Spectre des niveaux de cœur 3d de l'Ag(110), mesuré avant et après dépôt d'une monocouche à température ambiante.

Interprétation et discussion :

Le spectre enregistré en émission normale (0°) est très sensible au volume tandis que celui enregistré en émission rasante (75°) est sensible à la surface. Le fait d'avoir ces deux spectres inchangés indique que tous les atomes de silicium sont situés en surface du substrat d'argent. Cela confirme que le silicium est bien déposé en surface. D'autre part, le fait que le niveau de cœur de l'Ag ne soit pas affecté par le dépôt de silicium indique qu'il n'y a pas d'interaction chimique majeure entre le silicium et l'argent, et en particulier pas de formation d'alliage.

Par ailleurs, l'existence de deux composantes (S1) et (S2) (figure.2.8) dans les niveaux de cœur implique l'existence de deux environnements chimiques au sein des nanorubans de silicène. Les deux composantes présentent aussi un paramètre d'asymétrie de 0,09, ce qui est une signature du caractère métallique du silicène. En effet, l'asymétrie des niveaux de cœur

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

vers les plus hautes énergies de liaison est généralement attribuée à une interaction du photoélectron avec des plasmons avant de franchir la surface.

La composante S1 de faible énergie (98,9eV) est attribuée aux atomes de silicium liés aux atomes de silicium en contact direct avec la surface d'argent. La composante S2 d'énergie (99,98 eV) proche de celle du silicium massif (99,8 eV) est attribuée aux atomes de silicium liés avec des atomes de silicium.

II.4.2. Etude de la structure de bande par photoémission résolue en angle ARPES :

La figure.2.10 montre les résultats obtenus sur l'Ag(110) propre avec une énergie de photon de 80 eV pour avoir un meilleur signal de Si 2p. Les figures.2.10.a et 2.10.b représentent les cartographies de l'intensité du signal des photoélectrons mesurées en fonction de l'énergie de liaison et du vecteur d'onde de surface, dans la région proche de niveau de Fermi, et suivant les deux directions de haute symétrie ΓX et ΓY de la zone de Brillouin. Sur les deux cartographies on distingue surtout deux bandes intenses qui dispersent fortement et qui représentent les états de volume sp de l'argent qui coupent symétriquement le niveau de Fermi pour une valeur de $k = \pm 1,25 \text{ \AA}^{-1}$.

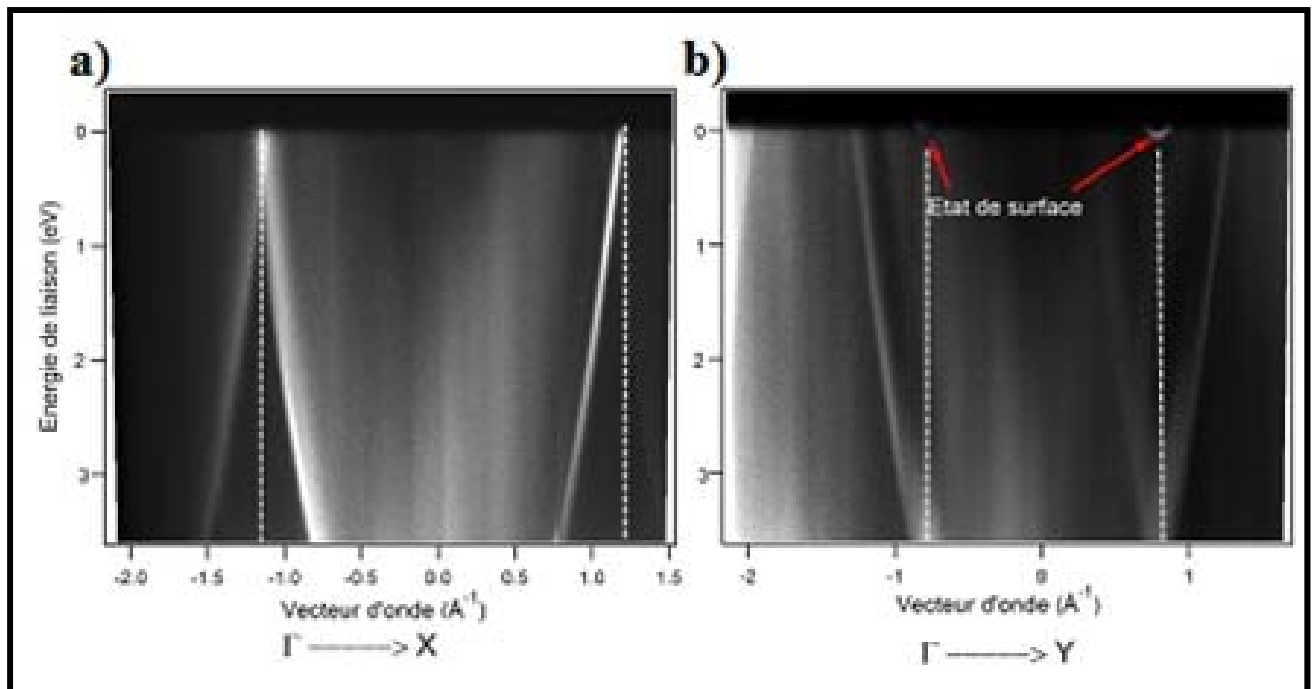


FIG.2.10- photoémission résolue en angle de la surface propre d'Ag(110) mesuré le long de $\Gamma \rightarrow X$ et $\Gamma \rightarrow Y$ utilisant une énergie de photon de 70eV.

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

Le long de ΓY on observe au point Y la présence de l'état de surface de Shockley, présentant une dispersion parabolique, et qui est usuellement décrit comme un état de surface, apparaissant dans le gap des bandes sp et localisé au voisinage de la surface. Cet état est donc très sensible à toute modification de la surface.

La figure 2.11 montre les mêmes cartographies réalisées après le dépôt d'une monocouche de silicium. On observe (fig. 2.11.b) la disparition de l'état de surface au point Y alors que les bandes sp de l'argent persistent et ne présentent aucune modification. Par contre on observe l'apparition de nouveaux états électroniques associés aux rubans de silicène (figures 2.11.a et b).

Le long de ΓX (donc suivant la direction $[110]$), ces nouvelles structures dispersent ce qui indique la création des états délocalisés de type onde de Bloch dans les fils de silicène puisque les rubans n'ont pas de longueur finie suivant la direction $[110]$. Cependant, parallèlement à ΓY (donc suivant la direction $[100]$), les états ne dispersent pas. En effet, la largeur des fils est limitée à 1.6 nm et par conséquent ces nouveaux états sont confinés dans un puits de potentiel formé par les bords du ruban (figure.2.11.b).

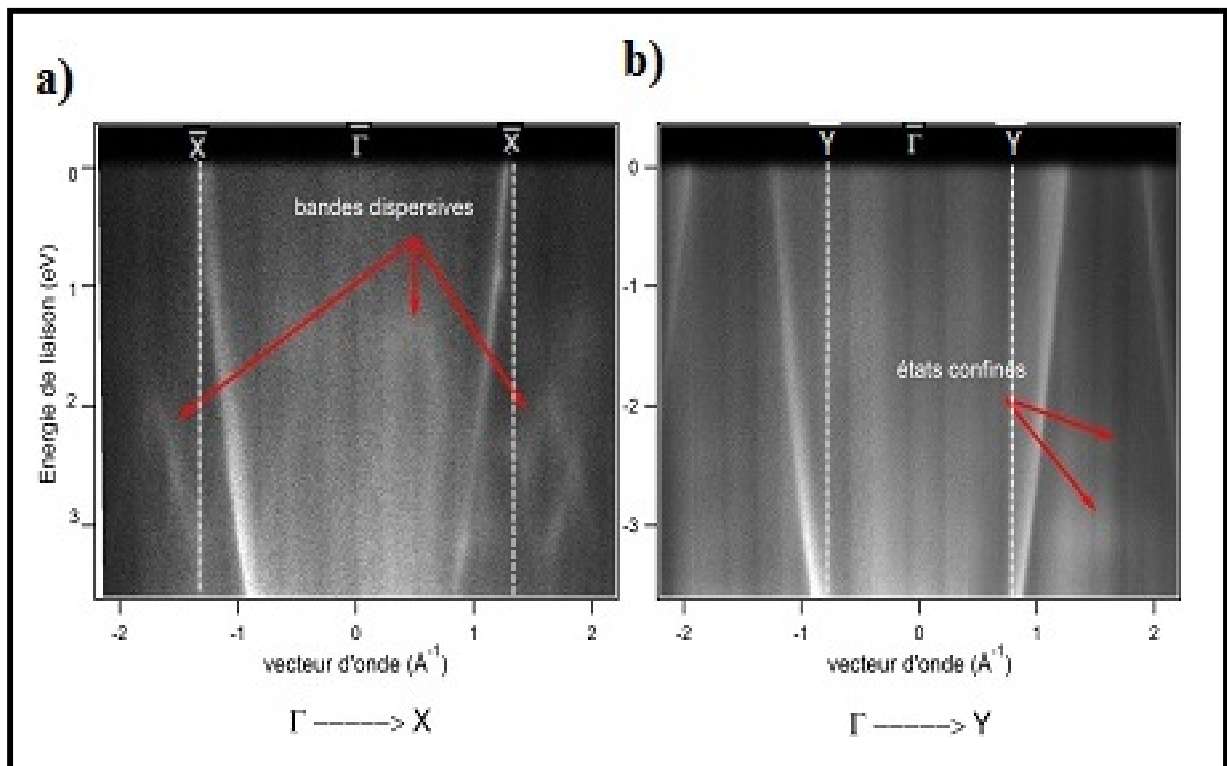


FIG.2.11-photoémission résolus en angle du silicène sur Ag(110) mesuré le long de $\Gamma \rightarrow X$ et $\Gamma \rightarrow Y$ utilisant une énergie de photon de 70 eV.

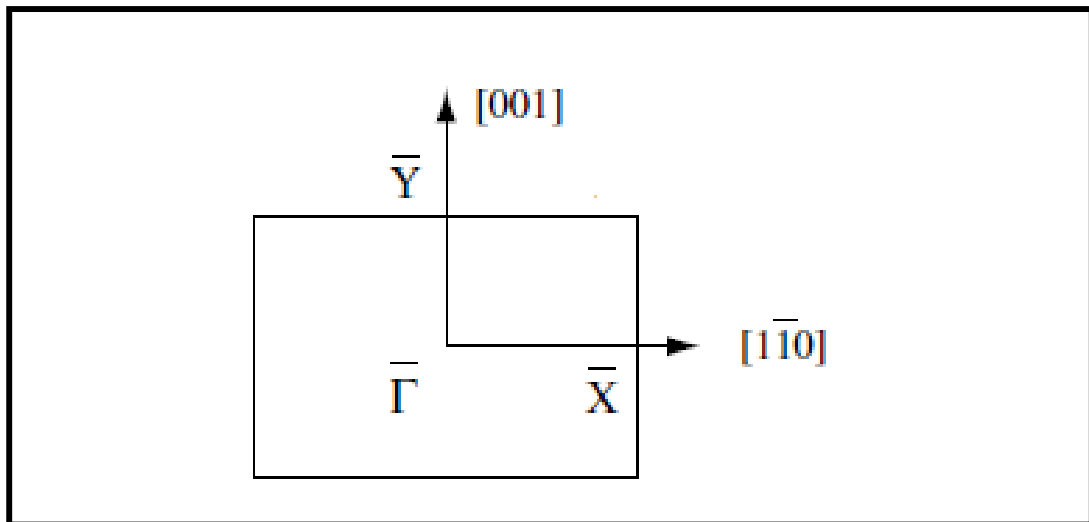


FIG.2.12- surface Brillouin zone d'une surface (110).

Dans la figure.2.13, on présente les spectres intégrés de la bande de valence de la région sp de l'argent (110) propre (courbe noire) et après dépôt d'une monocouche de silicium (courbe rouge). Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante. On observe une augmentation de la densité électronique au niveau de Fermi après dépôt d'une monocouche de silicium. De plus on observe aussi l'apparition de 4 nouveaux états électroniques discrets proche du niveau de Fermi pour des énergies de liaison situés à 0.96 eV, 1.48 eV, 2.40 eV et à 3.1 eV.

Ces états n'existent pas dans l'argent propre [49,50] et ne dispersent pas selon ΓY ce qui signifie que ces états sont discrets et propres aux rubans. La détection de ces états dépend énormément de l'énergie de photon choisie et en photoémission intégrée en angle, la détection dépend aussi beaucoup de l'angle de collecte et de l'ouverture angulaire choisie.

L'apparition de ces nouveaux états discrets peut être attribuée au confinement d'électrons dans un puits de potentiel induit par la taille finie de la largeur des rubans de silicium.

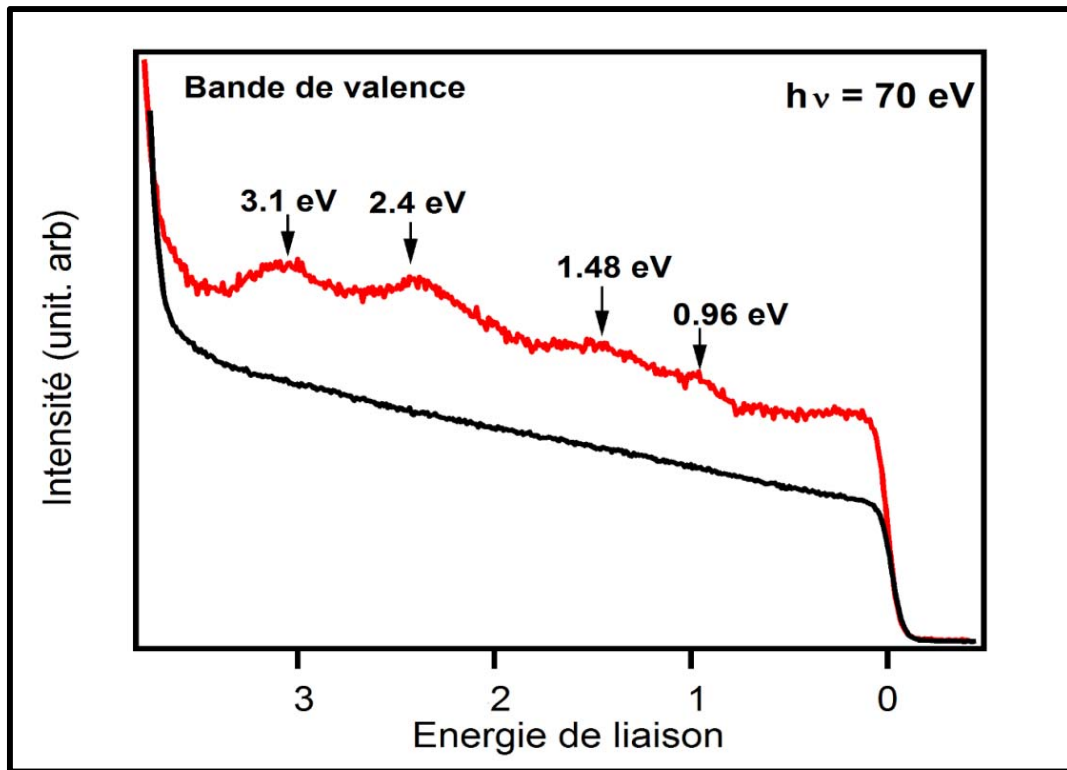


FIG.2.13-Spectre de bande de valence de la région *sp* de l'Ag(110) propre (courbe en noir) et après un dépôt d'une monocouche de silicium (courbe rouge) montrant l'apparition de nouveaux états électroniques discrets.

Dans l'hypothèse d'un confinement, on peut se référer au modèle simple d'un électron libre confiné dans une boîte unidimensionnelle. La fonction d'onde dans un puits quantique unidimensionnel présente des vecteurs d'onde caractéristiques des états stationnaires fixés par les conditions aux limites. Soit: $k_n = \frac{n\pi}{d}$ où n est le nombre quantique et d la largeur des rubans. Pour des porteurs libres confinés, les niveaux d'énergie sont donc discrets, et donnés par $E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2}$.

Des exemples d'états électroniques confinés ont déjà été mis en évidence sur les surfaces de métaux propres, par exemple sur les surfaces vicinales de Au(111) où le confinement peut être induit par certaines largeurs de terrasses [77]. Dans ce cas, la quantification des niveaux d'énergie s'écrit en fonction du nombre quantique « n » et de l'énergie de liaison de l'état fondamental de l'état électronique en l'absence de confinement, soit :

$$E_n = E_F - E_0 + n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2}$$

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

Cependant, un tel modèle ne permet pas de rendre compte des états d'énergie observés, qui ne présentent pas une loi en n^2 .

II.5. Etudes Par STS :

La figure 2.14 présente les mesures STS enregistrées à basse température (78 K). On observe 4 états dans la région des états pleins et deux états dans la région des états vides. On peut comparer les pics observés dans les états pleins des STS aux pics mesurés par photoémission. En STS, ces états sont situés à -0,85 eV, -1,57 eV et -2,7 eV. En photoémission les états mesurés sont situés à -0,96 eV, -1,48 eV et -2,4 eV. Un autre état est situé à 3,1 eV. De manière quantitative on peut dire que les états mesurés en photoémission sont proches de ceux mesurés en STS. L'écart observé entre les deux mesures pourrait venir du fait que les mesures STS sont réalisées à 78 K et non à très basse température (5K). Ces pics sont une signature d'un confinement d'électrons dans les rubans de silicène. On a pu mesurer deux états vides en STS situés à 0,7 eV et 2,44 eV.

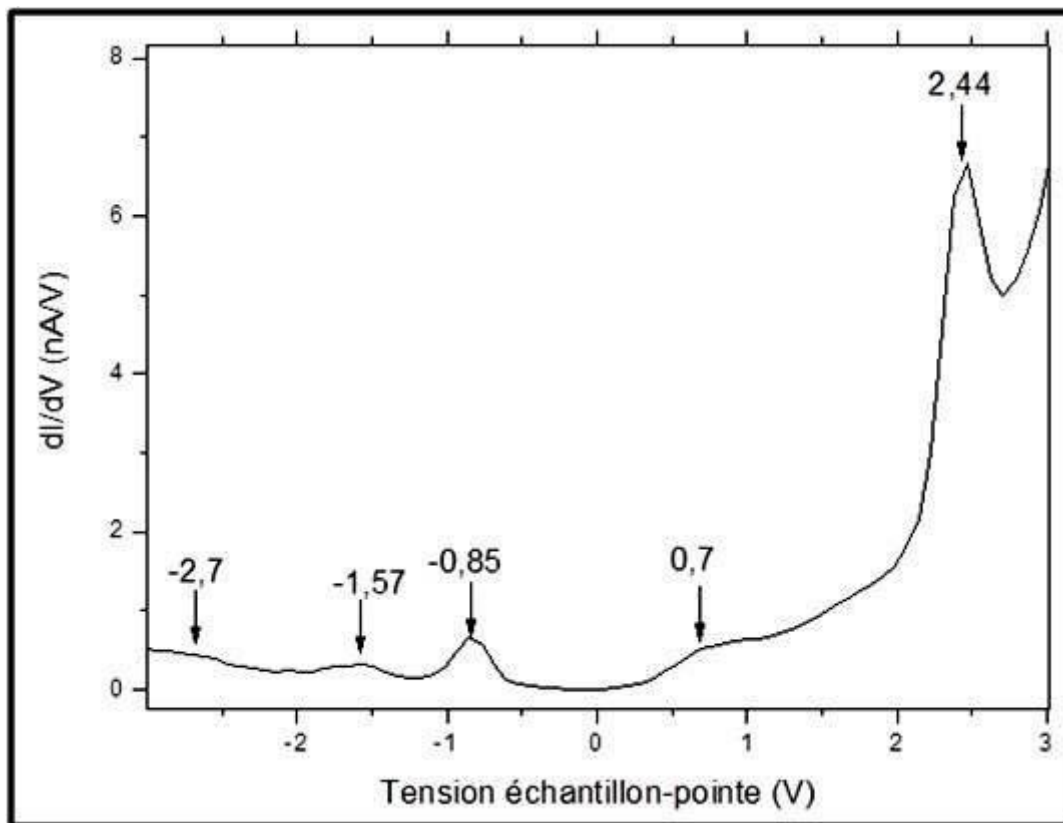


FIG.2.14- Spectroscopie STS réalisée sur les rubans de silicène montrant des états discrets signature d'un confinement électronique dans ces rubans.

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

II.6.Réactivité des rubans de silicène :

Nous nous sommes intéressés à la réactivité de silicène vis-à-vis de l'oxygène pour sonder ses propriétés électroniques.

II.6.1. Etudes Par STM :

a) Oxydation Moléculaire :

Les figures 2.15 et 2.16 présentent deux images STM enregistrées avant et après exposition à une dose de 10 Langmuir d'oxygène moléculaire.

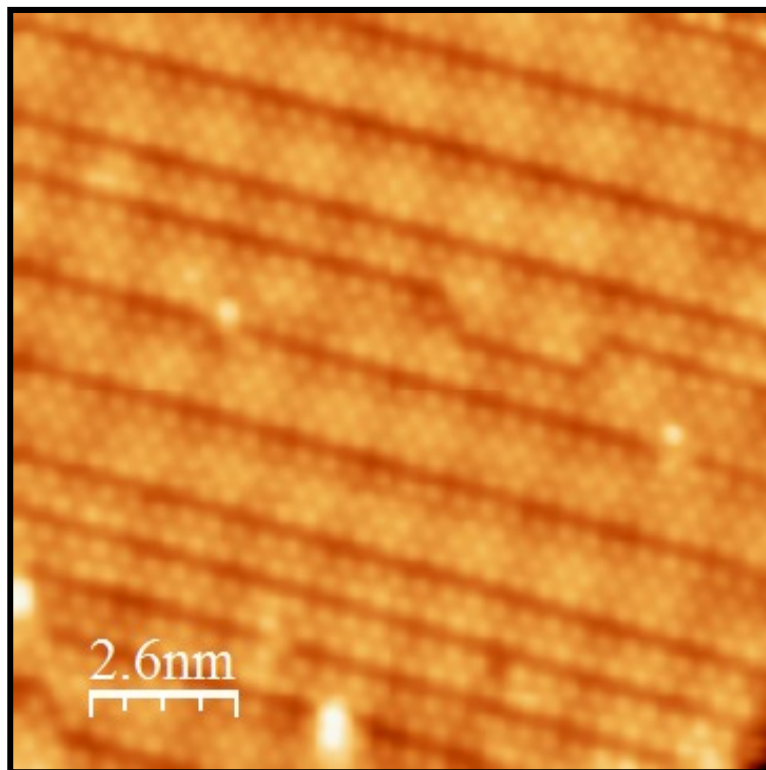


FIG.2.15-Images STM des nanorubans de silicène enregistrées avant exposition à l'oxygène moléculaire (25 x 25 nm², -0.94 V, 0.36 nA).

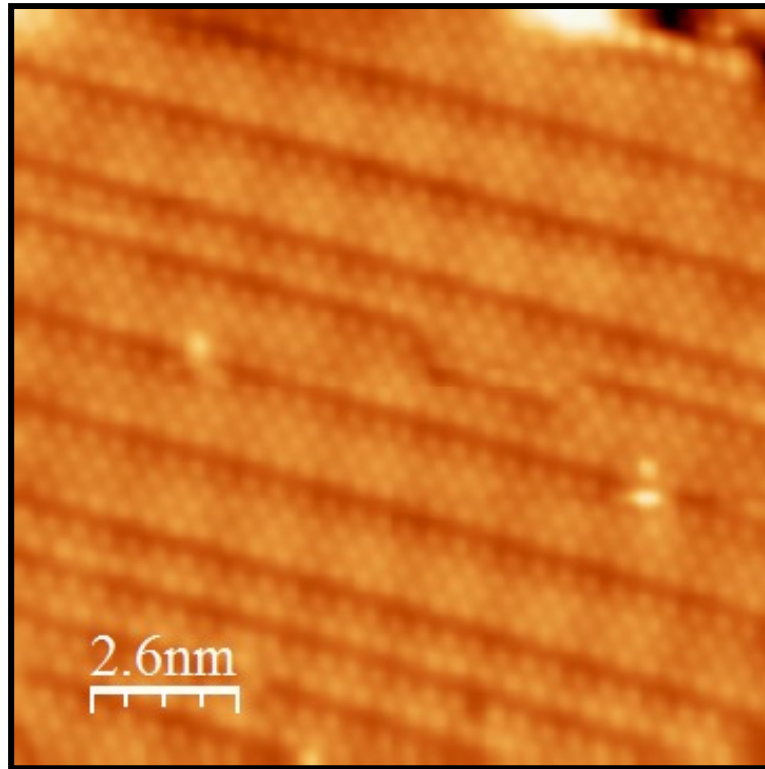


FIG.2.16-Images STM des nanorubans de silicène enregistrées après exposition à 10 L d'oxygène moléculaire (25 x 25 nm², -0.94 V, 0.36 nA).

On observe que l'exposition à cette dose n'a pas beaucoup d'effet sur les rubans de silicène ce qui est une signature d'une faible réactivité à l'oxygène. Cette réactivité reste faible même pour des fortes doses d'oxygène ce qui suggère que l'hybridation des atomes de silicium n'est pas une pure sp^3 on accord avec les études précédentes [40,51]. En effet l'exposition des rubans isolés de silicène à l'oxygène moléculaire montre une oxydation préférentielle des extrémités des rubans de silicène qui se propage le long des fils quand la dose d'oxygène augmente [47,52]. Dans notre cas les rubans de silicène sont plus longs et auto-assemblés. Leur longueur est limitée uniquement pas les marches de substrats.

Cependant lorsque nous appliquons une impulsion de tension à la pointe supérieure à 2,7 V durant l'exposition à l'oxygène moléculaire on observe une adsorption de l'oxygène, localisée sur les rubans de silicène.

La figure 2.17 correspond à une image STM après application de quelques pulses de tension de 2,7V. On observe clairement l'apparition de dimères d'oxygène sur la surface. Quand on augmente le nombre de pulses le nombre de dimères augmente aussi (Voir 2.18).

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

La figure 2.19 montre la zone où est les pulses ont été appliqués ce qui montre que l'effet de réactivité à l'oxygène induit par la pointe est local.

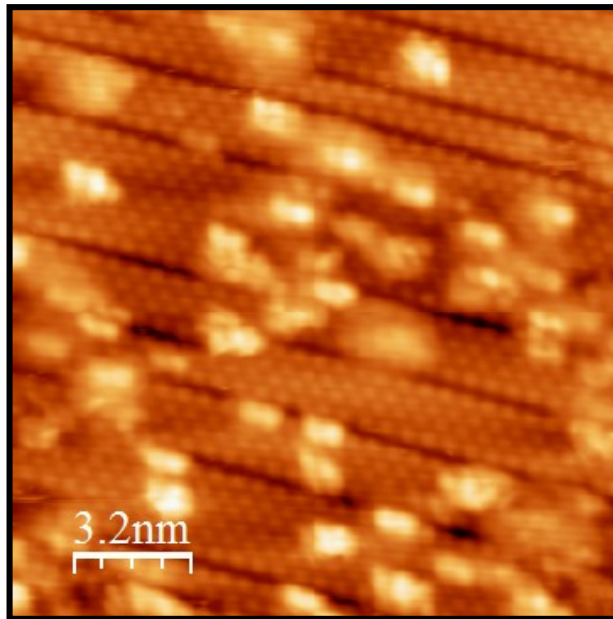


FIG.2.17-Image STM des NRS de silicène enregistré après exposition à l'oxygène moléculaire et après augmentation de la tension de point de 2.7eV durant le scan deux pulse5 (20x20 ; - 0,94 V ; 0,36nA).

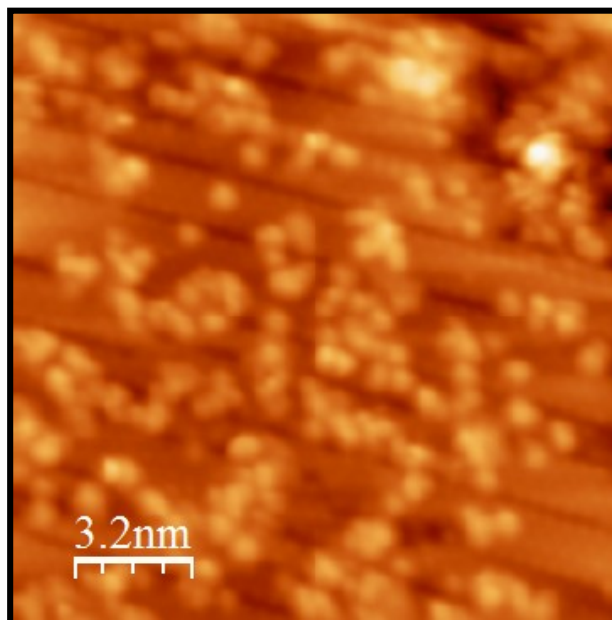


FIG.2.18-Image STM des NRS de silicène enregistré après exposition à l'oxygène moléculaire et après augmentation de la tension de point de 2.7eV durant le scan plusieurs pulses (20x20 ; - 0,94 V ; 0,36nA) .

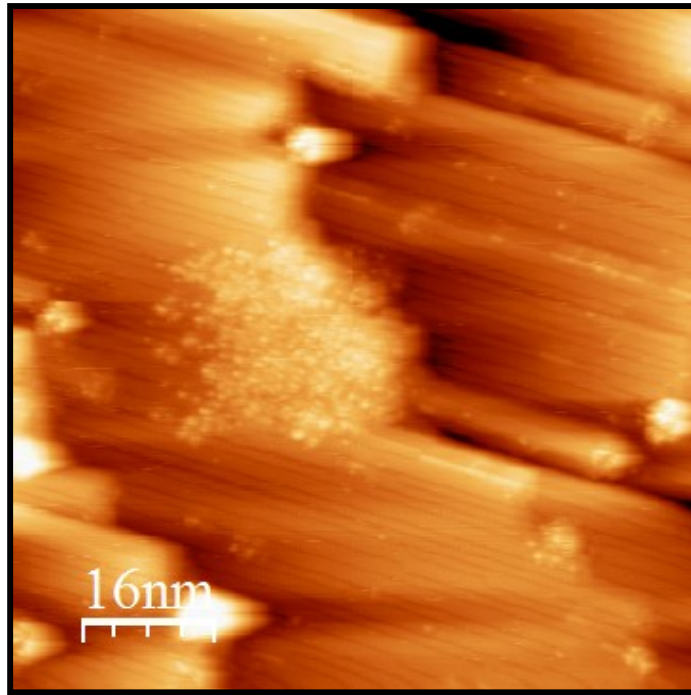


FIG.2.19-Image STM des NRS de silicène enregistré après exposition à l'oxygène moléculaire large zone montrant la zone où en a appliqué la tension de pointe (20x20 ; - 0,94 V ; 0,36nA).

Une explication qualitative à cet effet est que la tension appliquée à la pointe permet une dissociation de l'oxygène moléculaire ce qui permet d'obtenir l'oxygène atomique qui s'adsorbe immédiatement sur la surface. L'oxygène atomique diffuse rapidement sur la surface est forme des dimères d'oxygène. Cet effet à déjà été observé dans le cas de l'oxydation de la surface de Pt(111)[53]. Il a été montré que la pointe induit une dissociation de l'oxygène moléculaire qui s'adsorbe sur la surface. Il est donc probable que nous ayons le même phénomène dans le cas du silicène.

b) Oxydation atomique :

La source d'oxygène atomique est obtenue par dissociation d'oxygène moléculaire par le biais d'un filament de tungstène chauffé à une température de $T = 1400\text{ °C}$.

L'image STM présentée dans la figure.2.20 est enregistrée après exposition des rubans de silicène à 10 L d'oxygène atomique. On observe l'apparition de dimères similaires à ceux observée dans le cas de la dissociation sous l'effet de la pointe STM. On remarque aussi que les dimères sont alignés selon la direction des rubans.

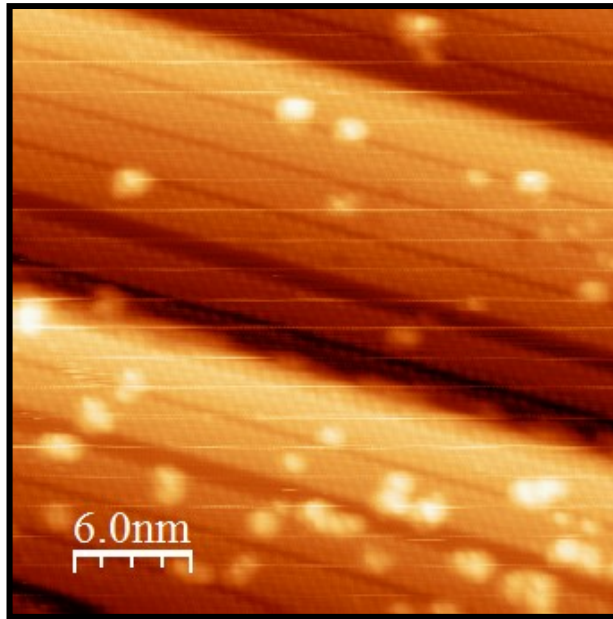


FIG.2.20- Image STM après exposition à 10L d'oxygène atomique ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, $-1,5 \text{ V}$; $I = 0.158 \text{ nA}$).

II.6.2. Etudes Par PES :

Tous les spectres ont été enregistré avec une énergie de photon de 147 eV et les niveaux d'énergies sont pris par rapport l'énergie de Fermi.

Dans nos ajustements de spectres, chaque composante est décrite par une convolution entre la fonction Doniach-Sunjic[36] et une fonction de Gaussienne .

Le fond continu a été ajusté par un polynôme d'ordre trois. Les paramètres suivants ont été utilisés dans nos ajustements :

- Ecartement spin-orbite "spin orbit splitting": 0,607 eV
- Rapport de branchement « branching ratio » : 0,51
- Largeur à mi-hauteur de la gaussienne : S1 : 89 meV, S2 : 120 meV
- Paramètre d'asymétrie : 0,09
- Largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne : 0,04 eV

a) Oxydation moléculaire :

La figure.2.21 présente des spectres de photoémission enregistrés après exposition à différentes doses d'oxygène moléculaire. Le spectre propre est ajusté avec deux composantes indiquant l'existence de deux environnements chimiques des atomes de silicium. On observe

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

l'apparition des états d'oxydation +1 et +2 de silicium à partir d'une exposition de 660 L d'oxygène. Les autres états d'oxydation +3 et +4 apparaissent par la suite au fur et à mesure que l'on augmente la dose de l'oxygène. A 1600 L, on observe clairement les 4 états d'oxydation de silicium tandis que les composantes correspondantes au silicène propre sont atténuées mais restent visibles, indiquant que le silicène n'est pas entièrement oxydé.

Les états d'oxydation +1,+2,+3, et +4 sont localisés respectivement à + 0.95, +1.81, +2.41 et +3.65 eV par rapport à la composante S1 du silicène propre.

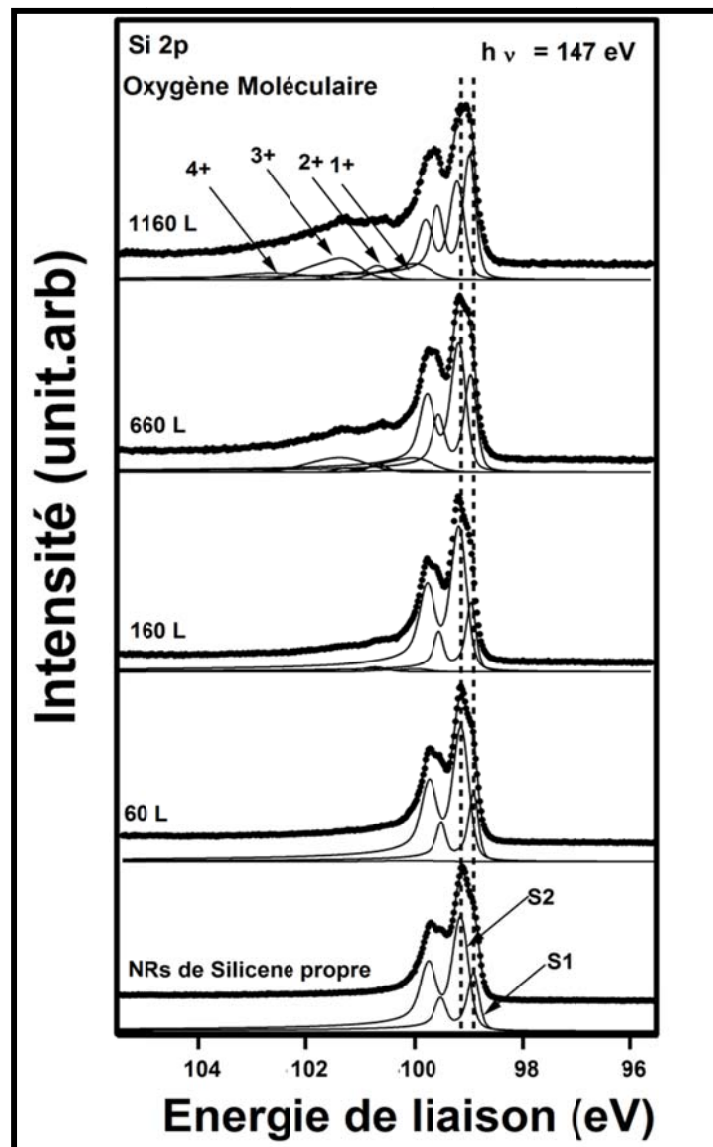


FIG.2.21- Niveaux de cœur Si2p après exposition des nanorubans de silicène sur Ag(110) à 60 L , 160 L , 660 L, 1160 L d'oxygène moléculaire. Les composantes obtenues après déconvolution des niveaux de cœur incluent les composantes de surfaces et les composantes (S1+,S2+,S3+ et S4+) liées aux états d'oxydation (1+ à 4+).

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

b) Oxydation Atomique :

La figure.2.22 présente des spectres de photoémission des niveaux de cœur Si2p enregistrés après exposition à différentes doses d'oxygène atomique.

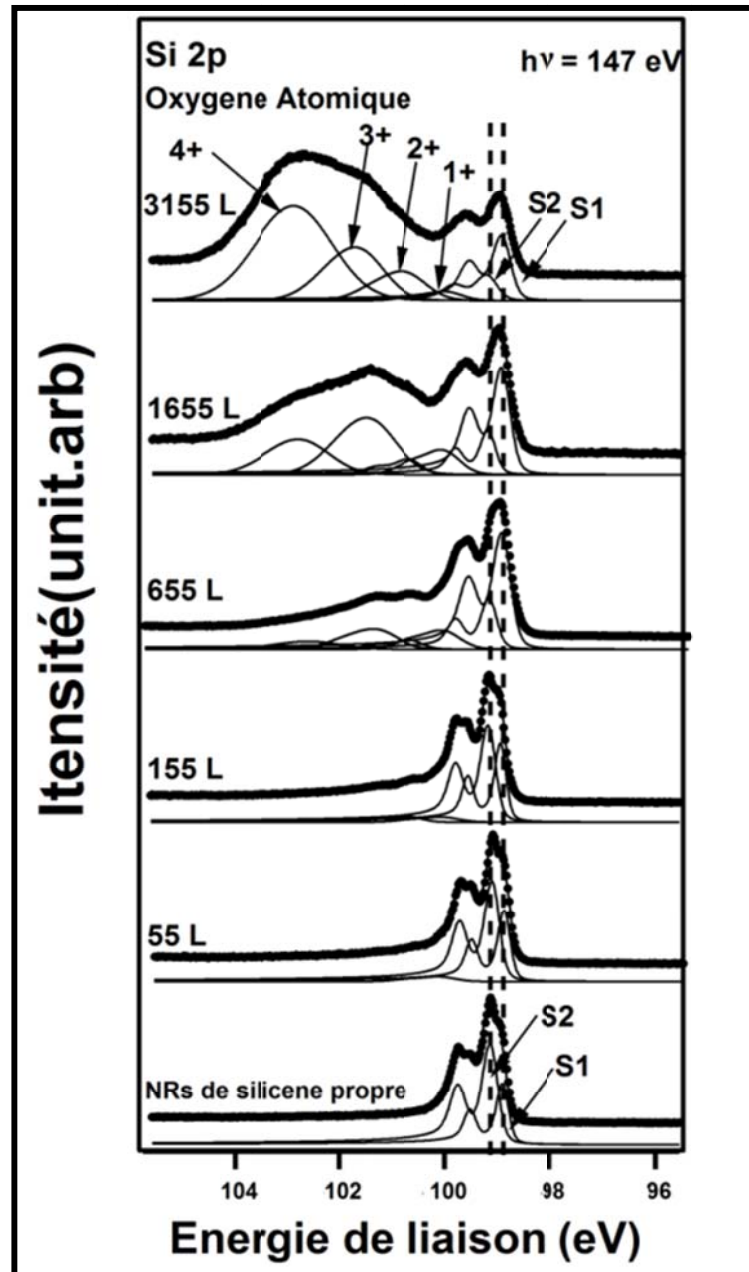


FIG.2.22- niveaux de cœur Si2p après exposition des nanorubans de silicène sur la surface Ag(110) à 55 L , 155 L , 65 5L, 1655 L, 3155 L d'oxygène atomique. Les composantes (S1+,S2+,S3+ et S4+) liées aux états d'oxydation (+1 à +4) sont obtenues après déconvolution des spectres.

Chapitre2. Croissance du Silicène sur Ag(110)

On observe une apparition du silicium avec un degré d'oxydation +1 dès l'exposition 55 L. Dans ce cas aussi même à de très fortes doses d'oxygène atomique ($> 300L$) les composantes correspondantes au silicène propre sont encore mesurables.

Interprétation et discussion :

On observe que les rubans de silcène sont un peu réactifs à l'oxygène moléculaire et atomique. On peut comparer cette oxydation avec celle de silicium massif. Par exemple, l'oxydation de la surface Si(111) reconstruite 7×7 a déjà été étudiée[54,55] ainsi que celle de la surface de Si(100) reconstruite 2×1 [54,55] . Il a été montré que ces surfaces sont très réactives à l'oxygène même à de très faibles doses (0.1L). Dans notre cas les rubans de silicène commence à s'oxyder à partir de certaines doses relativement élevées ($> 10 L$). Ceci indique que l'hybridation des atomes de silicium des rubans de silicène n'est pas une pur sp^3 mais probablement un mélange d'hybridation Sp^2-Sp^3 .

Les valeurs d'énergies de liaison des différents degrés d'oxydation de silicium mesurées pour le silicène Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+} sont les mêmes que celle trouvées dans le cas des interfaces SiO_2/Si [56-59].

On remarque aussi que pour une dose d'exposition identique, l'oxydation est plus importante dans le cas d'oxygène atomique. En particulier la composante Si^{4+} est plus intense que celle d'oxygène moléculaire à taux d'exposition comparable.

Ces résultats sont en accord avec ce qui a été réalisé sur STM et qui montre que ces rubans sont plus sensibles à l'oxygène atomique. De plus, l'oxyde formé dans le cas d'oxydation atomique est plus important que celui d'oxydation moléculaire.

On peut aussi se poser la question sur le mécanisme d'oxydation du silicène. Les résultats qui étaient réalisés sur les rubans isolés [47,52] ont montré que l'existence des défauts au sein de ces rubans permet l'oxydation de ces derniers. En particulier à partir de leur terminaison [47,52] même à de faibles doses d'oxygène. L'auto-organisation de ces rubans en surface permet donc de réduire le nombre de terminaisons de ces rubans du fait qu'ils deviennent plus longs recouvrant toute la surface d'Ag(110).

Chapitre 3.

Croissance du Silicène Sur Ag(111) :

Nous avons réalisé une étude similaire sur la face d'Ag(111) dans le but de comparer les deux orientations et de mettre en évidence le rôle de la structure du substrat.

Il a été montré que le dépôt d'une monocouche de silicium sur cette surface [37, 39,60-63] permet d'obtenir un feuillet de silicène, qui peut s'épitaxier sur la face Ag(111) en formant différentes sur-structures par rapport au substrat. Suivant les conditions de température du substrat, différentes phases du silicène peuvent même coexister. La structure du silicène la plus étudiée sur la surface Ag(111) est 4x4 [37,39]. Deux autres phases ont été observées et reproduites et présentent respectivement des périodicités $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ [37,62,63] et $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$ [37,64] par rapport au substrat[64,65].

Dans nos cas, le silicium est déposé sur une surface d'Ag(111) maintenue à 250°. Dans ces conditions on obtient les deux sur-structures 4x4 et $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ [39,63].

Le protocole expérimental suivi consiste à placer l'échantillon d'argent devant l'évaporateur de silicium pendant un temps constant, puis à analyser la surface à l'aide du spectromètre d'électrons Auger pour enregistrer l'intensité pic à pic des signaux Auger du silicium et de l'argent, et enfin à caractériser la périodicité des structures obtenues avec le LEED.

III.1 Étude par AES-LEED :

La figure.3.1. Montre le spectre Auger de la surface propre d'Ag(111) et celui après dépôt d'une monocouche de silicène. Lors du dépôt l'échantillon d'Ag(111) est maintenu à 250°C. Ce spectre ne montre aucune contamination. Le pic d'argent est situé à 356 eV et celui de silicium est situé à 92 eV. On observe que le dépôt d'une monocouche de silicium sur la surface d'Ag(111) atténue le signal Auger d'argent de 40% environ. Cette valeur est en accord avec l'estimation déduite de l'équation suivante [66]:

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

$$I^{Ag}(d) = I_0^{Ag} \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos(\theta)}\right)$$

Où $I^{Ag}(d)$ et I_0^{Ag} sont respectivement l'intensité du pic d'argent, situé à 356 eV, après dépôt d'une monocouche de silicium ayant une épaisseur « d » et celui de l'argent propre. L'angle θ est le facteur géométrique de l'analyseur CMA qui prend en compte le fait que les électrons sont collectés sous un angle $\theta = 42,1^\circ$ par rapport à la normale de l'échantillon. Le libre parcours moyen inélastique λ des électrons Auger à 356 eV à travers la couche de silicium déposé est déterminé à partir de la loi empirique ci-dessous[67] :

$$\lambda \approx \frac{\sqrt{E}}{2}$$

La spectroscopie Auger nous permet donc aussi de calibrer la source de silicium et de contrôler la propreté de surface avant et après dépôt de silicium.

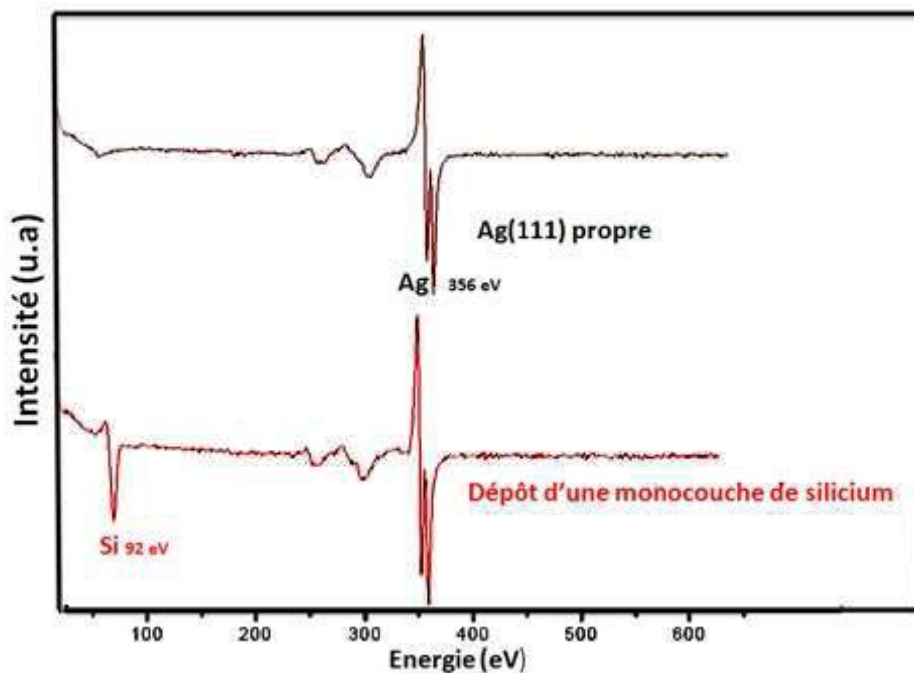


FIG.3.1- Spectre Auger de la surface d'Ag(111) propre (en haut) et après dépôt d'une monocouche de silicium (en bas).

Lors du dépôt, la surface est contrôlée aussi par LEED pour observer les reconstructions de surface. La figure 3.2 correspond au cliché LEED de la surface propre d'Ag (111). Après dépôt d'une monocouche de silicium on obtient le cliché LEED présenté dans la figure.3.3 Sur ce dernier on voit bien la coexistence des deux superstructures indexées par une (4x4) et une $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13.9^\circ$ par rapport au substrat Ag(111) (figure 3.2).

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

L'identification des spots de diffraction est facilitée en comparant le cliché de diffraction à celui calculé (figure 3.4). L'essentiel des spots de diffraction associés aux structures (4×4) et $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ sont présents dans le cliché LEED expérimental, suggérant que la surface est couverte par une juxtaposition de ces deux structures. Le paramètre de maille de la structure 4×4 est 11.48 \AA et correspond à 4 fois le paramètre de maille de la surface Ag(111) (2.9 \AA). La reconstruction $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ est tournée de 13.9° par rapport à l'axe principale du substrat et son paramètre de sa maille est 10.42 \AA .

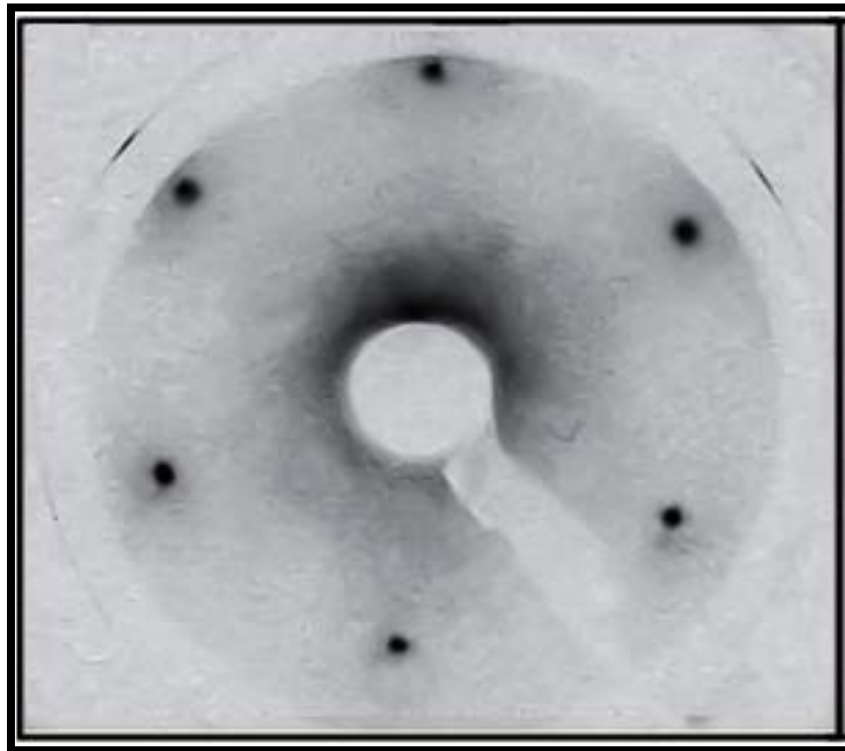


FIG.3.2- Cliché LEED du substrat Ag(111) propre $E_p = 35 \text{ eV}$

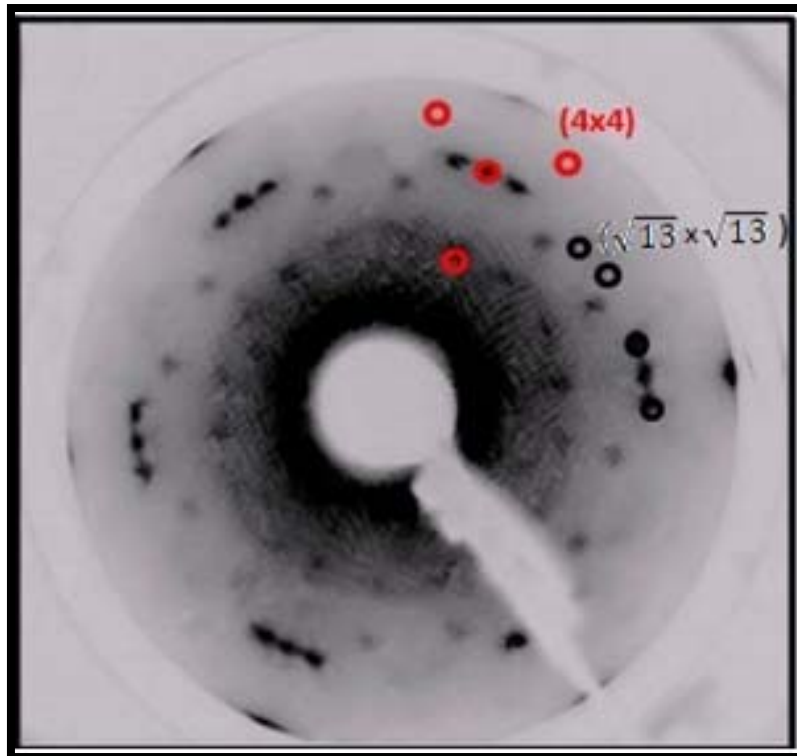


FIG.3.3- Cliché LEED correspondant à la sur structure 4×4 et $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13.9^\circ$ après dépôt d'une monocouche, $E_p = 35\text{eV}$

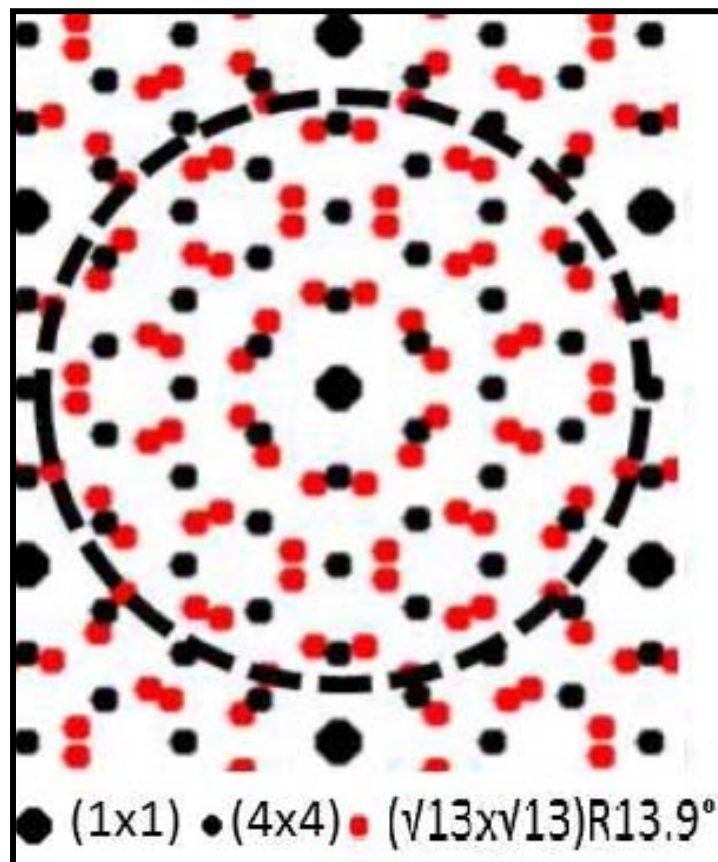


FIG.3.4- Cliché LEED simulé pour les deux superstructures 4×4 et $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13.9^\circ$

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

III.2. Etude par STM :

Afin de comprendre comment le feuillet silicène s'organise sur la surface d'Ag(111) et pour avoir une idée sur les premiers stades de croissance de ces feuillets nous avons effectué tout d'abord des dépôts à faible taux de couverture (inférieur à la monocouche).

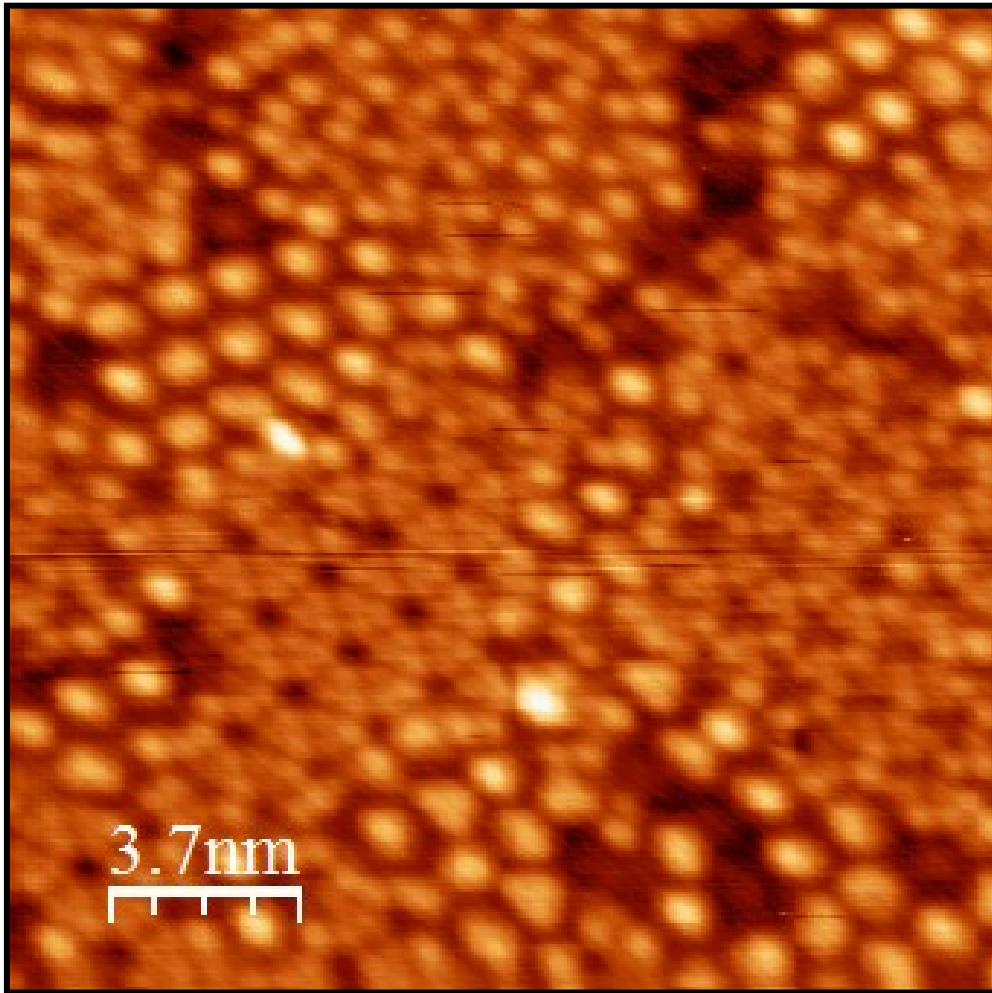


FIG.3.5: Images STM présentant différentes phases ($18 \times 18 \text{ nm}^2$; $I=0.3 \text{ nA}$, $V= -1.7V$)

Comme nous allons voir lors du dépôt de la monocouche, nous obtenons une coexistence des trois structures mais cette fois-ci leurs domaines sont beaucoup plus petits. Ces structures présentent plusieurs défauts.

La figure.3.6 montre les premiers stades de croissance de la structure ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) $R13.9^\circ$. On observe que le silicium forme une sorte de chaînes tournées de 60° les unes par rapport aux autres. Ces chaînes coalescent par endroit pour donner lieu à une structure compact hexagonale correspondant à la structure ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) $R13.9^\circ$.

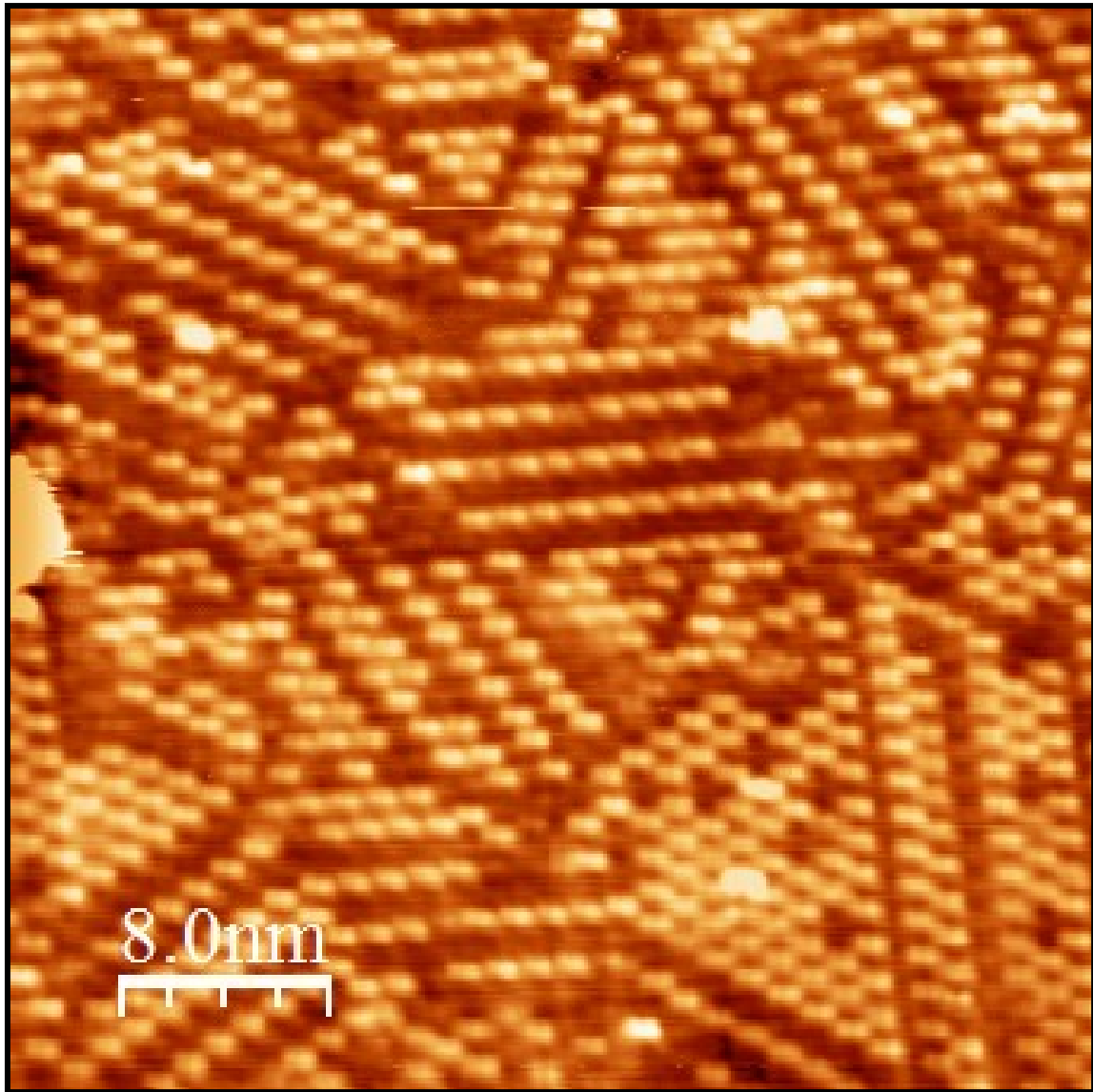


FIG.3.6: Images STM des premiers stades de croissance du feuillet silicène ($40 \times 40 \text{ nm}^2$; $I=1.8 \text{ nA}$, $V=-0.8 \text{ V}$)

Après dépôt d'une monocouche de silicium, la surface est analysée par STM. La figure 3.7 montre une image STM haute résolution correspondant à une structure 4×4 . La maille de la structure est indiquée sur la figure et le paramètre de maille mesure $11,5 \text{ \AA}$ en accord avec les mesures LEED. A l'intérieur de la maille, on image un motif constitué de deux triangles symétriques.

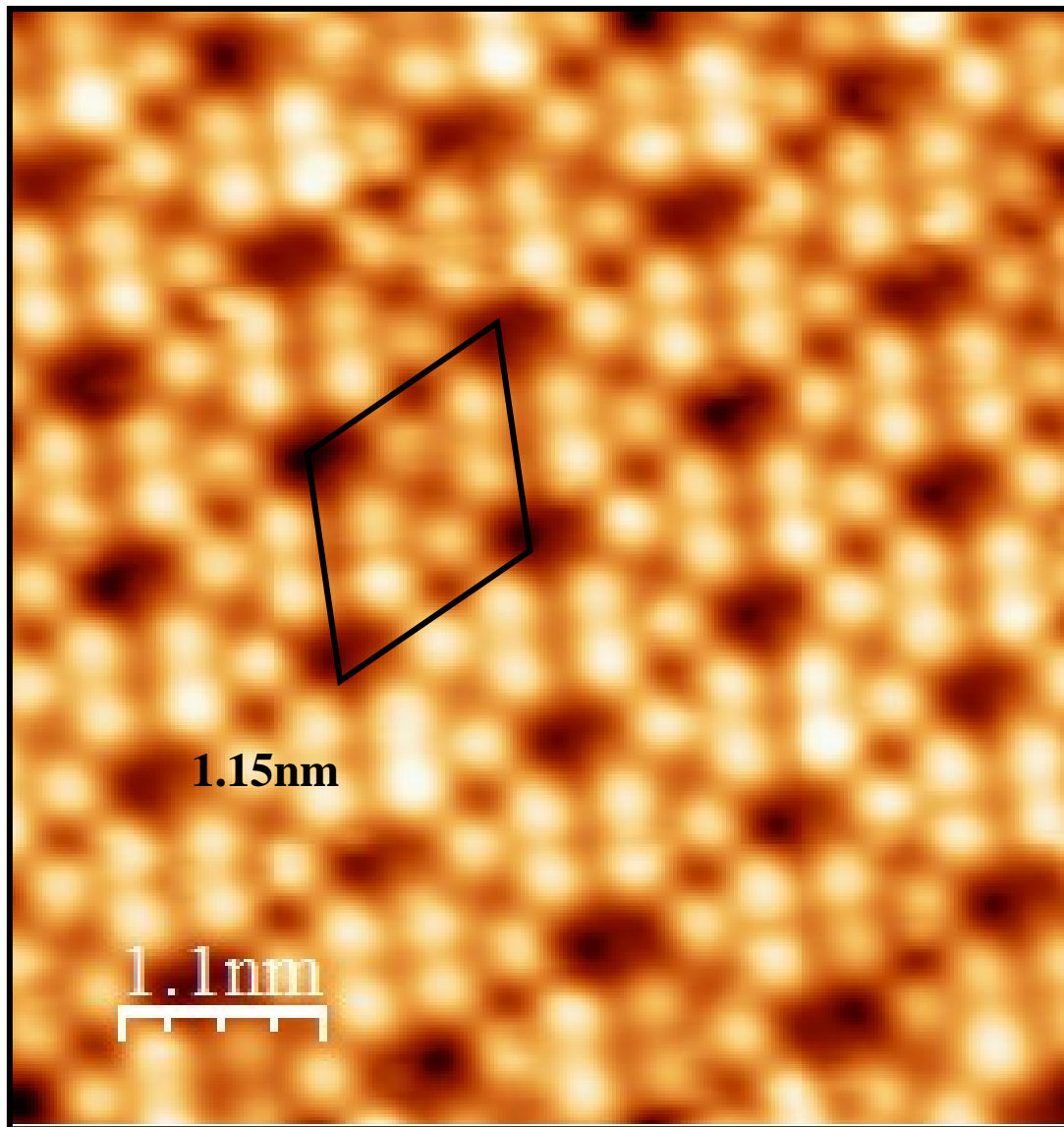


FIG.3.7- Image STM haute résolution de la structure 4x4 ($6.4 \times 6.4 \text{ nm}^2$; $I=0.35 \text{ nA}$, $V= -0.35V$).

Sur une autre zone de la surface on observe deux autres structures différentes de celle correspondant à la structure 4x4. Ces deux structures sont présentées sur la figure 3.8. On observe que ces deux structures ont le même paramètre de maille de 10.4 \AA , mais des motifs différents dans la maille. Cette valeur est la même que celle mesurée en LEED pour la structure $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$. Ceci nous permet de conclure que ces deux structures correspondent toutes les deux à une sur-structure de périodicité $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$. On a donc mis en évidence l'existence de deux types d'arrangement atomique différent qui correspondent au même cliché de diffraction.

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

On appellera ces deux structures type I (FIG.3.8-a) et type II (FIG.3.8-b).

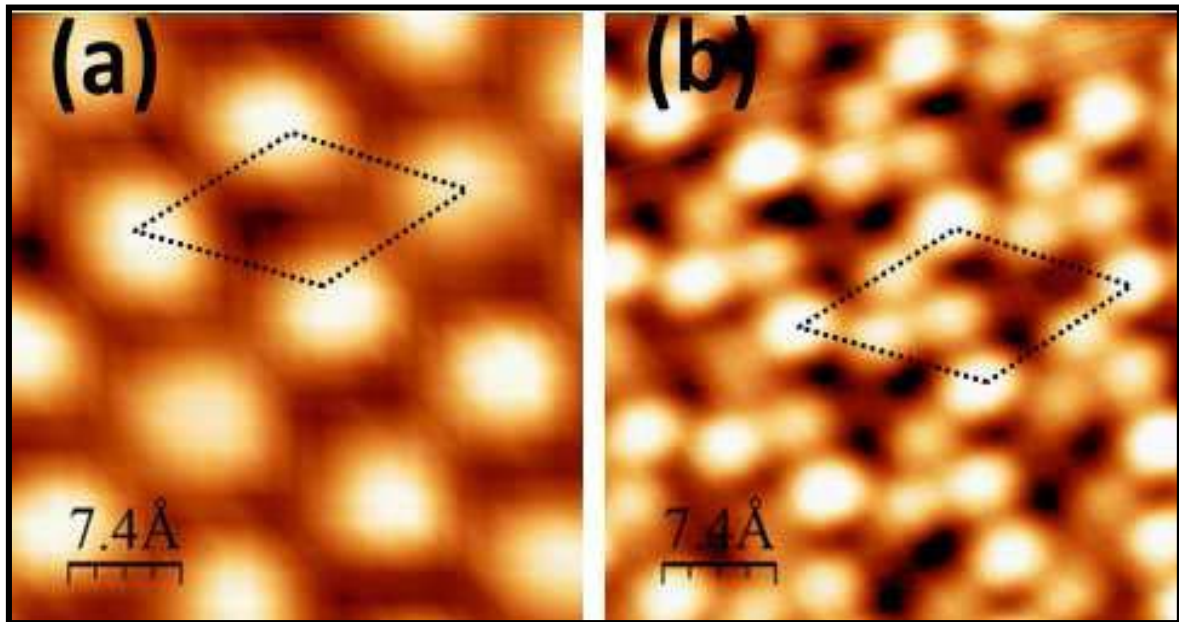


FIG.3.8: Images STM ($6.4 \times 6.4 \text{ nm}^2$; $I=0.2 \text{ nA}$, $V= -1.5 \text{ V}$) des structures $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ a) type I et b) type II. Les mailles sont représentées par des lignes en pointillé.

La maille de la structure type 1 contient une seule protrusion alors que celle correspondant à la structure type II contient quatre protrusions dans des conditions tunnel identiques (figure 3.8). On note aussi que ces deux structures coexistent sur la surface, pour une même préparation de surface.

La figure.3.9, ci-dessous présente une coexistence de la structure 4×4 et la structure $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ type II. Cette image confirme la désorientation relative d'environ 14° entre les mailles des deux structures, qui est donc ici mesurable directement dans l'espace réel. Notons qu'en fonction des conditions de dépôt (température et flux) nous avons pu obtenir de large domaines de la 4×4 ou inversement de $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ mais nous avons toujours observé une coexistence de ces deux structures sur la surface. Nous n'avons pas trouvé de condition où une seule phase pouvait être isolée sur toute la surface.

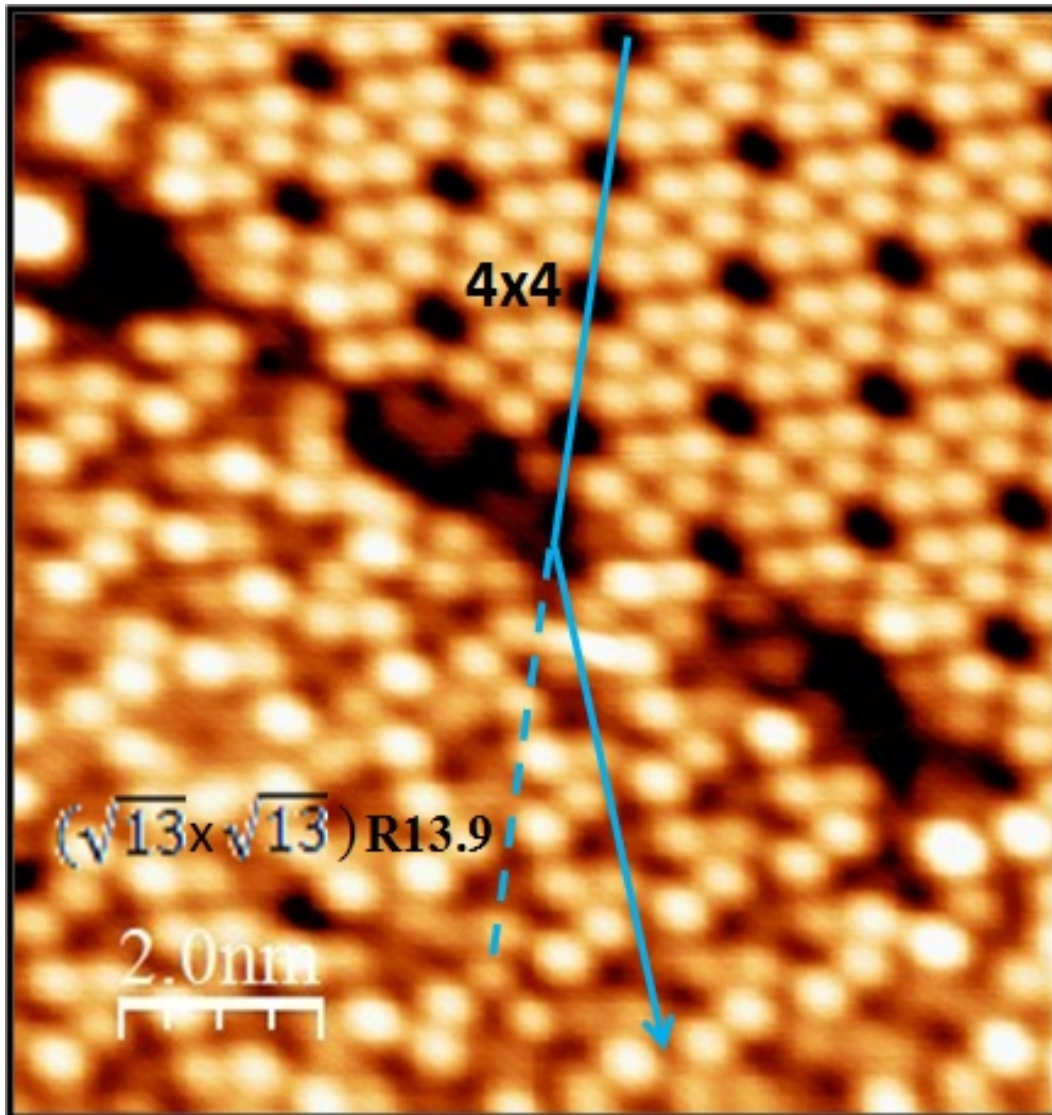


FIG.3.9- Image STM ($10 \times 10 \text{ nm}^2$ $I = 0.2 \text{ nA}$, $V = -1.7 \text{ V}$) du silicène sur la surface Ag(111) montrant la coexistence des deux structures 4×4 et $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ type II.

Plus récemment des groupes se sont intéressés à la croissance de multicouches de silicène. En effet, croître des multicouches de silicène aura un impact direct sur l'intégration du silicène en microélectronique.

C'est ainsi des multicouches de silicène présentant une structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ont été reportées [68-70]. Cependant de récents résultats montrent que ces multicouches ne correspondent en fait qu'à du silicium diamant épitaxié sur l'argent [71,72]. Ces études expliquent la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ observée par une simple reconstruction de surface induite par l'argent qui ségrégerait en surface de silicium et formerait cette structure. Ces résultats sont appuyés par le fait qu'il est connu que l'argent déposé sur la surface de Si(111) forme une substructure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. [73]

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

D'autres études sont nécessaires pour valider ou pas cette formation de multicouches de silicène. En particulier des mesures de photoémission pour vérifier la ségrégation de l'argent en surface. Des mesures de diffraction de rayons X peuvent aussi permettre de remonter à la structure cristallographique de ces multicouches.

Interprétation et discussion :

Une étude théorique basée sur des calculs *ab-initio* a permis d'interpréter les images de topographies STM. Les structures observées correspondent en fait à un seul et même feuillet de silicène. La différence réside dans le fait que le feuillet tourne par rapport aux directions de haute symétrie du substrat en fonction de la température de substrat lors du dépôt de silicium, ce qui donne lieu à différentes structures de surfaces[37,74] et donc à différentes corrugations atomiques observées en STM.

La structure la plus souvent observée est la structure (4x4) pour laquelle une super-maille (3x3) du feuillet de silicène coïncide avec une super-maille (4x4) du substrat d'argent. Dans ce modèle, les axes du feuillet de silicène et ceux du substrat d'argent sont donc rigoureusement parallèles. Le modèle atomistique correspondant est présenté dans la figure.3.10. Une super-maille contient 18 atomes de silicium, qui ne sont pas tous dans un même plan : 12 atomes de silicium sont situés à 2.2 Å au-dessus de la surface et les 6 autres sont situés à 3Å.

La distance qui sépare deux atomes silicium proches voisins est 2.35 Å avec une distance latérale de 2.23 Å et une corrugation verticale de 0.8 Å. Le premier plan du substrat d'argent est affecté également, avec une corrugation verticale de 0.4 Å. Les 6 atomes de silicium que l'on image pas on STM sont montrés sur la figure par des petits cercles. Ils sont situés exactement sur les atomes d'argent.

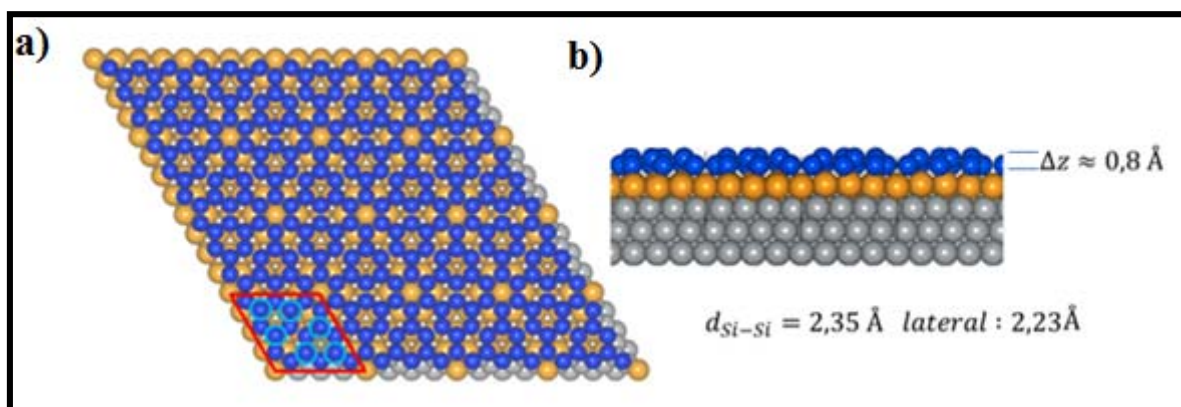


FIG.3.10- modèle atomistique vue de face a) et vue de profil b) de la structure Si/Ag(111)-(4x4) les atomes de silicium sont en bleu tandis que la premier couche d'Ag(111) est jaune ; les couches profondes sont en gris.

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

L'image STM simulée à partir de ce modèle (figure.3.11) reproduit très bien l'image STM expérimentale (figure 3.7).

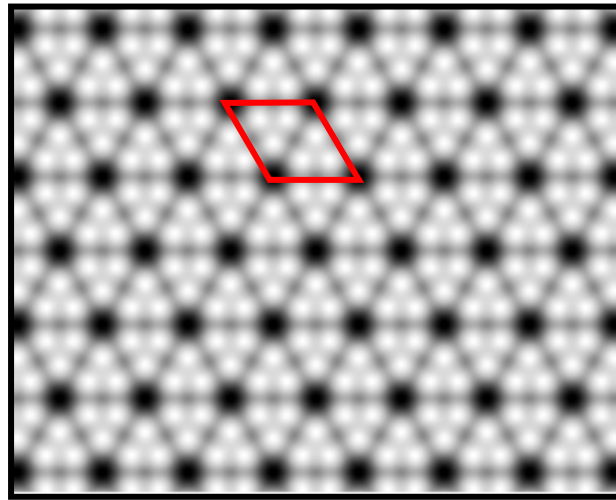


FIG.3.11- Image STM simulée pour une tension de $-1.4V$ de la structure $Si/Ag(111)-(4 \times 4)$ telle que modélisée en figure 3.10.

Les deux structures présentant une maille $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13,9^\circ$ avec deux types différents d'images STM ont aussi été modélisées.

La figure 3.12. illustre le modèle présenté pour la structure $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13,9^\circ$ type I. Dans ce modèle, une super-maille $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ du silicène coïncide avec une super-maille $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ de l'argent. L'orientation relative entre les axes du silicène et de l'argent est de $33^\circ (=19,1^\circ + 13,9^\circ)$. Cette fois-ci la maille contient 14 atomes situés dans deux plans différents. Un seul atome de silicium occupe une position plus haute que les autres. Le plan de ces atomes occupant la position la plus haute est situé à 3.4 \AA au-dessus du substrat d'argent tandis que l'autre plan est situé à 2.2 \AA au-dessus. La corrugation du feuillet de silicène est donc de 1.2 \AA , tandis que celle du premier plan du substrat d'argent est de 0.6 \AA . La distance des proches voisins Si-Si est de 2.35 \AA avec une corrugation latérale de 2.43 \AA .

Les atomes que l'on image pas on STM sont montrés sur la figure par des petits cercles. Ils sont situés exactement sur les atomes d'argent.

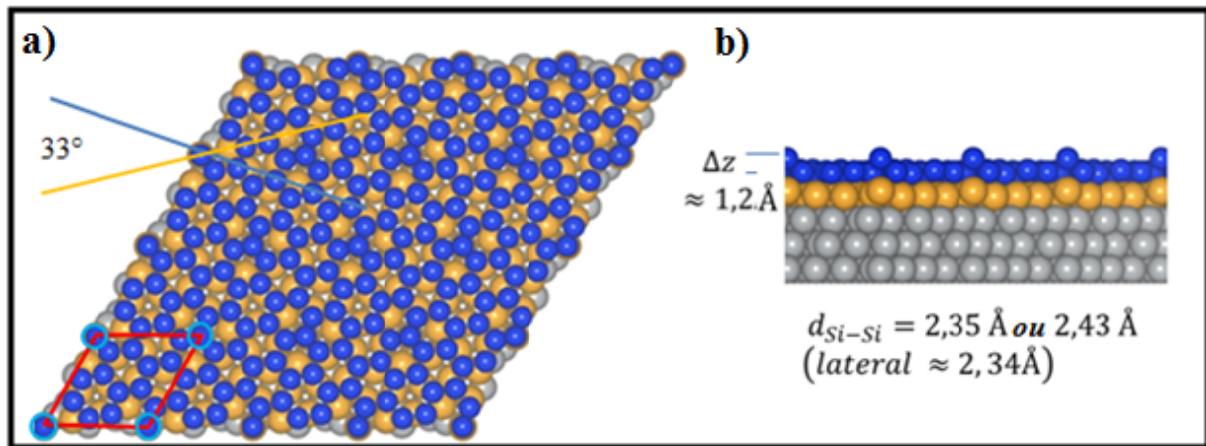


FIG.3.12- modèle atomistique vue de face a) et vue de profil b) de la structure Si/Ag(111)- $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ - type I. La coloration des atomes est la même que dans la FIG.3.10.

L'image STM simulée à partir de ce modèle est présentée dans la figure.3.13. Seuls les atomes occupant le plan le plus haut sont imagés en STM, en accord avec l'image STM expérimentale.

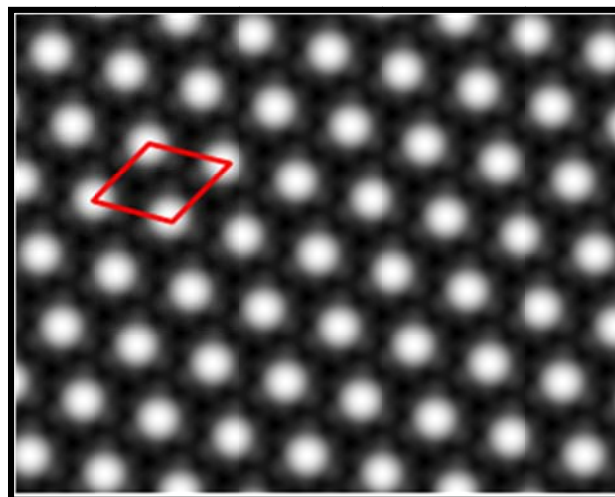


FIG.3.13- Image STM simulée pour une tension de $-1.4V$ de la structure Si/Ag(111)- $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ - type I telle que modélisée en FiG.3.12.

Le structure $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ type II est obtenue par une simple rotation par rapport à la maille $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ -type I. En effet comme dans le modèle de type 1, la super-maille $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ du silicène coïncide avec une super-maille $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ de l'argent. Mais dans le type II, l'orientation relative entre les axes du silicène et de l'argent est de $5,2^\circ$ ($=19,1^\circ - 13,9^\circ$). Le modèle correspondant est présenté sur la figure.3.14. On a toujours 14 atomes par maille comme c'est le cas de la maille $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ - type I.

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

Mais la rotation par rapport au substrat d'argent implique une corrugation très différente du feuillet de silicène. Dans le modèle de type II, les atomes sont plus proches de la surface que dans l'autre cas. Ils sont aussi situés sur deux plans mais quatre atomes de silicium occupent une position plus haute que les autres, la distance proches voisins Si-Si varie entre 2.35 et 2.40 Å avec une distance latérale de 1.89 Å.

Les atomes que l'on image pas on STM sont montrés sur la figure par des petits cercles. Ils sont situés exactement sur les atomes d'argent.

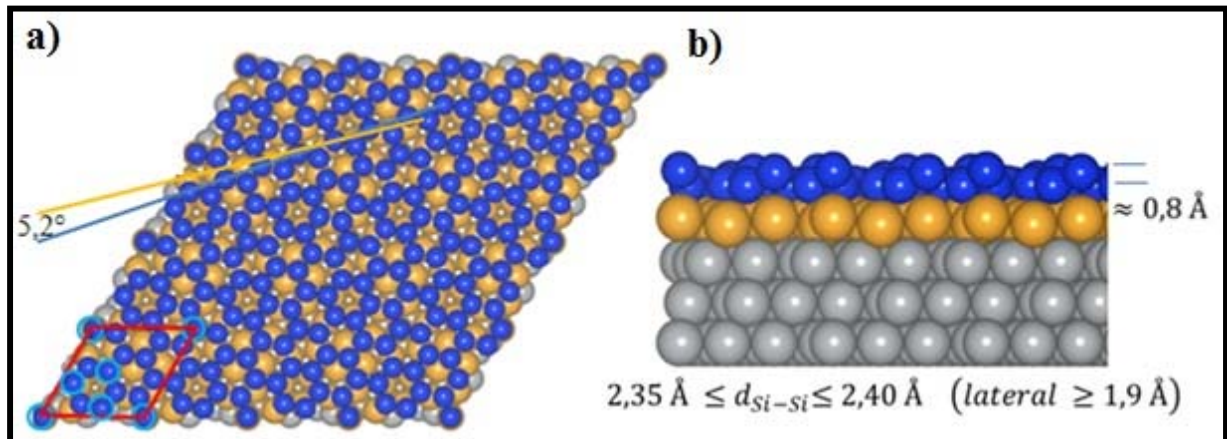


FIG.3.14- modèle atomistique a) vu de haut et b)vue latéralement de la structure Si/Ag(111)- $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ -II la coloration des atomes est la même que dans la FIG.3.10.

L'image STM simulée à partir de ce modèle est présentée dans la figure 3.15. L'image est en bon accord avec l'image expérimentale.

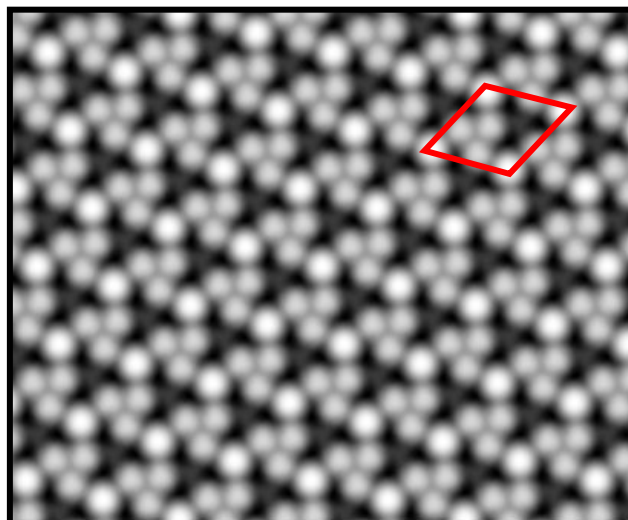


FIG.3.15 Image STM simulée pour une tension de -1.4V de la structure Si/Ag(111)- $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ R13,9° -II telle que modélisée en FiG.3.14.

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

Nous avons remarqué que la structure $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -type II présente souvent des défauts sous formes de joints de grains. La figure.3.16 montre un joint de grain séparant deux domaines. La ligne noire en pointillés indique ce joint de grain. La maille correspondante à chaque domaine est représentée.

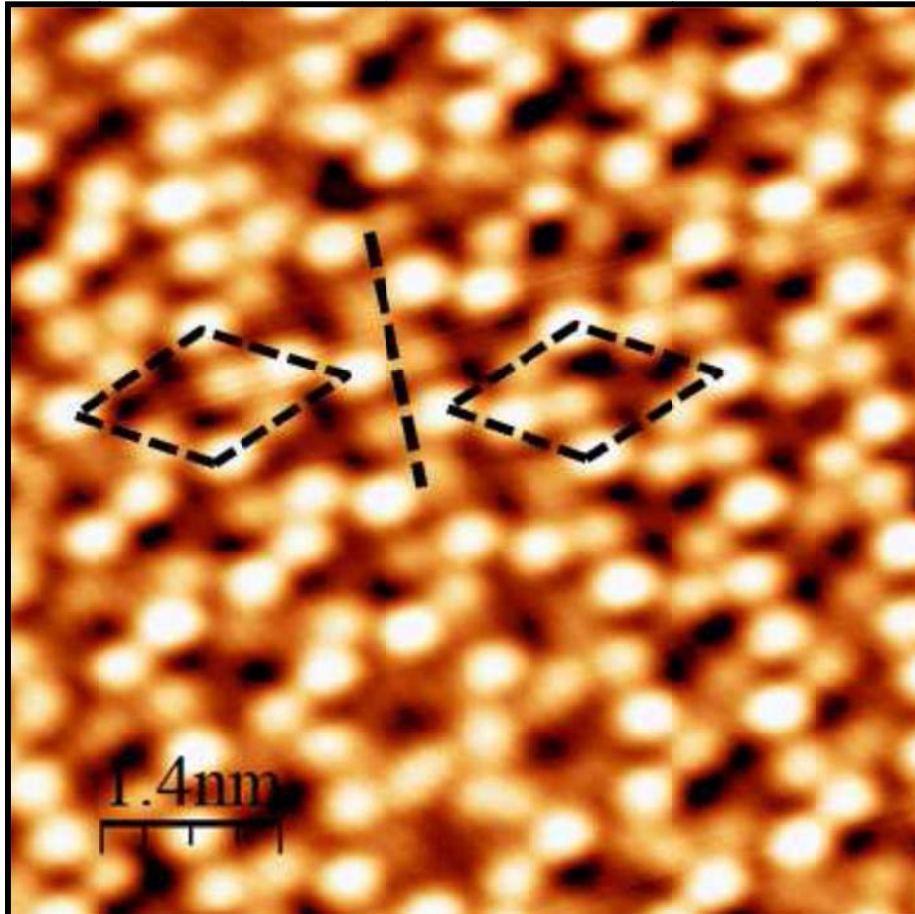


FIG.3.16- Image STM haute résolution ($I= 0.2 \text{ nA}$, $V= -1.5V$) correspondant à la structure $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ type II montrant un joint de grain séparant deux domaines. Le joint de grain est montré par une ligne en pointillés.

On observe aussi que les domaines séparés par le joint de grain présentent une chiralité, car leurs motifs imagés par STM (chaque motif comprend au total quatre protrusions dans une maille) ne sont pas superposables par translation.

Pour expliquer ces images nous avons dessiné deux domaines dans la figure 3.17. Soient situés au sommet des atomes d'argent qui sont connectés par un triangle rouge. Le domaine de gauche est décalé par rapport au domaine de droite par une translation de vecteur $d = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$. Les atomes qui, dans une maille de droite, étaient situés au-dessus des atomes

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

d'argent et formaient le triangle rouge sont maintenant dans des creux. D'autres atomes sont maintenant sur les atomes d'argent et forment un triangle noir qui n'a pas la même position dans la maille. \vec{a} et \vec{b} les vecteurs de base de la surface d'Ag(111).

Les deux mailles (noire et rouge) sont totalement chirales comme observé sur les images STM.

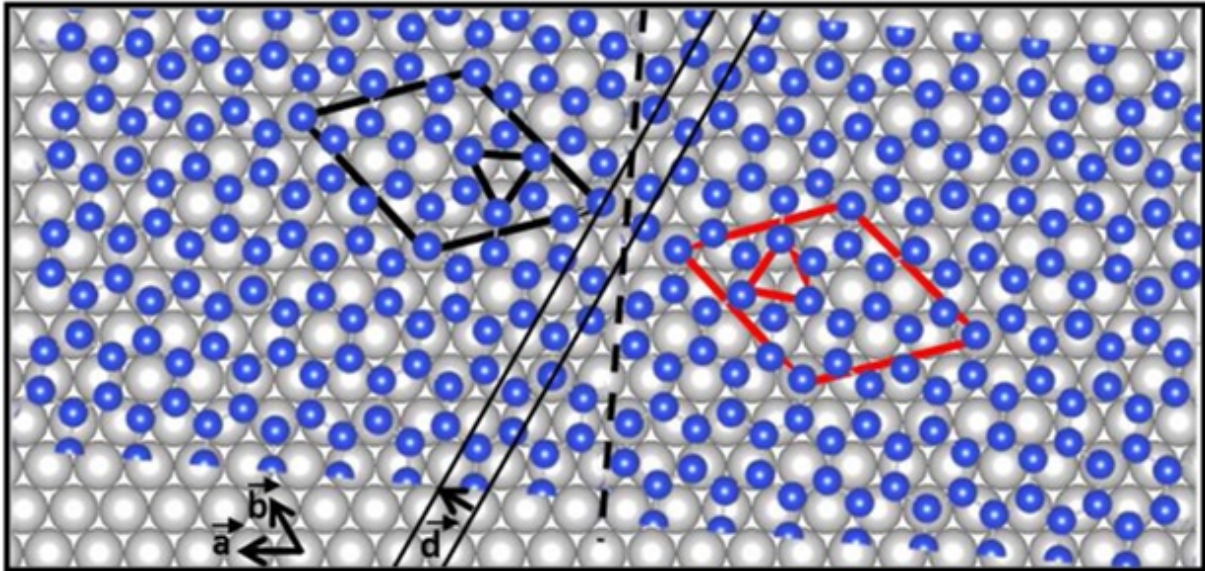


FIG.3.17- Modèle de la formation du joint de grain. Les atomes de Si et Ag sont représentés respectivement par des boules bleues et grises. Les mailles de la substructure sont indiquées de part et d'autre du joint de grain.

III.3. Étude Par nc-AFM :

Nous avons étudié la surstructure 4×4 par AFM en mode non contact. Le but étant de voir si les images STM ne sont pas dominées par un effet électronique afin de confirmer le modèle proposé. La figure 3.18.a est une image STM montrant différents domaines correspondants à la structure 4×4 et à la $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13.9^\circ$. La figure 3.18.b est une image STM de la structure 4×4 . La figure 3.18.c est une image AFM enregistrée en mode hauteur constante sur la même zone de la figure 3.18.b. Cette image est enregistrée à tension nulle. En effet la présence du courant tunnel peut influencer sur la fréquence de vibration de la pointe et induire des artéfacts dans l'image. On observe clairement que les deux images sont identiques ce qui confirme que les images STM ne sont pas dominées par un effet électronique et que les protrusions observées correspondent bien à des atomes. La figure 3.18.d, présente l'image STM sur laquelle est juxtaposé le modèle extrait des calculs.

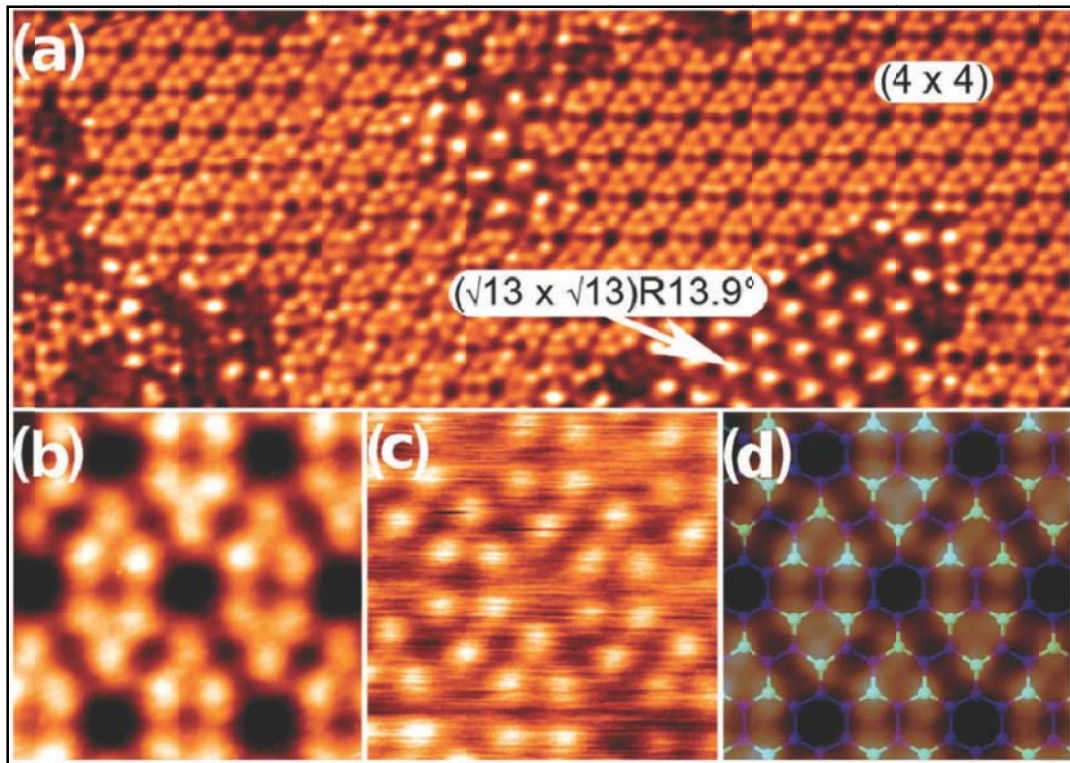


FIG.3.18-Image STM de résolution atomique de l'Ag(111) ($26 \times 10 \text{ nm}^2$) après dépôt d'une monocouche de silicium à 230°C a) zones contenant les deux reconstructions bien connues, la 4×4 et la $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13.9^\circ$. ($U = -200 \text{ mV}$, $I_t = 1.1 \text{ nA}$), b) image STM montrant un agrandissement de la structure 4×4 . c) la même zone est analysée par nc-AFM à hauteur constante et pour $\Delta f = -17 \text{ Hz}$, $a_{osc} = 220 \text{ pm}$ et $U = 0.0 \text{ V}$. (d) image STM de la 4×4 sur laquelle est juxtaposé le modèle théorique.

III.4. Analyse par PES :

III.4.1. Résultats :

Dans cette partie nous avons préparé une surface couverte en majorité par une structure 4×4 . La figure.3.19 présente le spectre des niveaux de cœur Si2p enregistrés en incidence normale avec une énergie de photon de 147 eV . Pour chaque spectre, l'énergie de liaison est référencée rapport au niveau de Fermi.

Nous avons ajusté les spectres par une fonction de Doniach-Sunjich[36] convoluée avec une fonction gaussienne.

Deux composantes S1 et S2 sont suffisantes pour reproduire le spectre. La première est située à $99,01 \text{ eV}$ et la deuxième composante est située à $99,59 \text{ eV}$.

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

Les paramètres suivants ont été utilisés dans l'ajustement :

- Ecartement spin-orbite "spin orbit splitting": 0,607 eV
- Rapport de branchement « branching ratio » : 0,5
- Largeur à mi-hauteur de la gaussienne S1 : 140 meV, S2 : 90 meV
- Paramètre d'asymétrie : 0,09
- Largeur à mi-hauteur de la lorentzienne: 0,04 eV

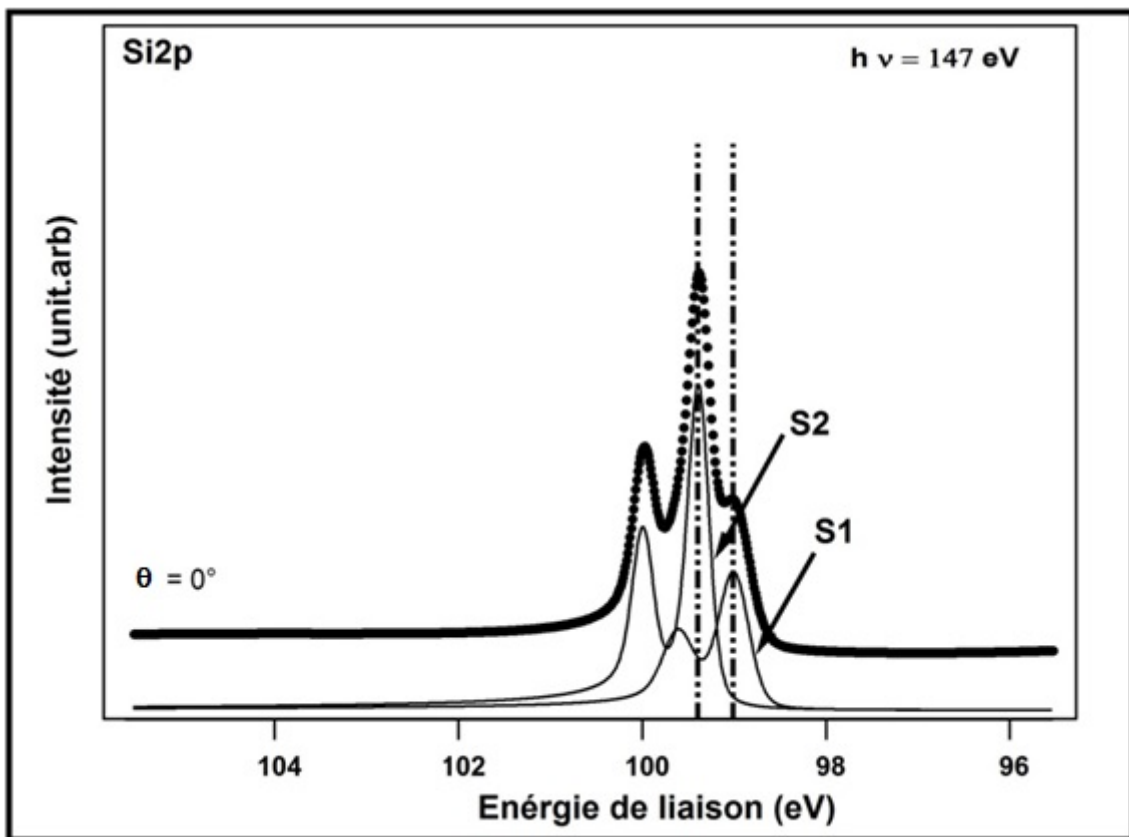


FIG.3.19-Spectre des niveaux de cœur 2p du silicium mesuré en émission normale à une énergie de photons de 147 eV pour un dépôt d'une monocouche de silicium montrant une structure 4x4. Déconvolution en deux composantes S1 et S2.

Interprétation et discussion :

Le fait d'avoir deux composantes est la signature de l'existence de deux environnements chimiques dans le feuillet de silicène. On note aussi que ces composantes sont très bien définies et présentent un paramètre d'asymétrie de 0.09 qui traduit le caractère métallique de cette structure [75]. La largeur à mi-hauteur des gaussiennes relative à chaque

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

composante est faible (0,14 meV pour S1 et 0.09 meV pour S2) ce qui est une signature d'un très bon ordonnancement des atomes de silicium.

Ceci doit être mis en relation avec les images STM et AFM qui indiquent que les atomes de silicène ne sont pas à la même hauteur. Donc ils ont un environnement chimique différent. Certains sont situés justes au-dessus des atomes d'argent et d'autres sont situés dans des positions creuses. La composante S1 de faible énergie peut être attribuée aux atomes de silicium situés entre les atomes d'argent (positions creuses). La composante S2 d'énergie proche de celle du silicium massif est attribuée aux atomes situés sur les atomes d'argent

III.5. Réactivité de feuillet du silicène vis-à-vis de l'oxygène :

III.5.1. Etude par STM et PES:

La figure.3.20 présente une image STM correspondant à une structure 4x4 propre. Après exposition de la surface à 10 L d'oxygène on observe qu'elle est un peu réactive. Uniquement quelques protrusions associées à l'oxygène sont observées (figure.3.21). L'image figure.3.22 correspond à une exposition de la surface à 100 L d'oxygène. Cette fois-ci on observe de plus en plus de protrusions associées à l'oxygène. Cependant on observe toujours des parties de la 4x4 qui n'ont pas réagi à l'oxygène.

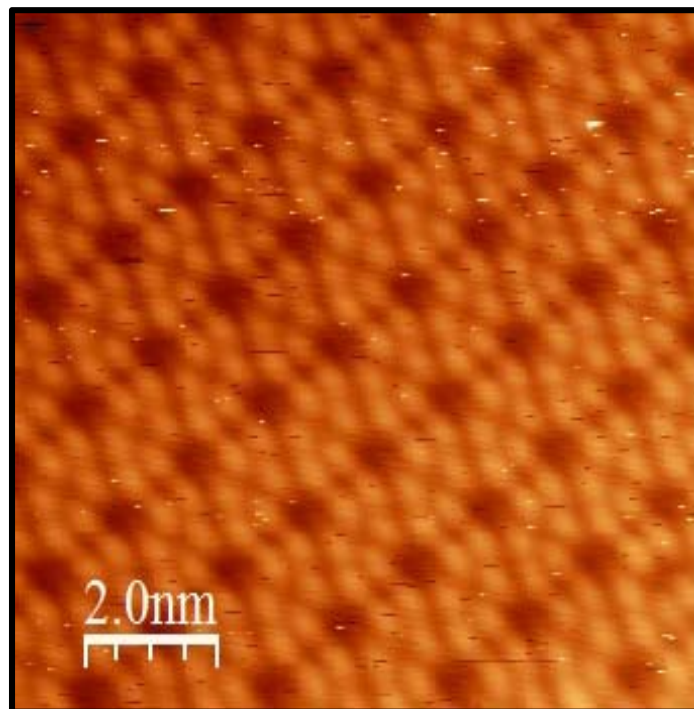


FIG.3.20-Image STM de résolution atomique du feuillet silicène avant exposition à l'oxygène ($10 \times 10 \text{ nm}^2$; $I = 0.35 \text{ nA}$, $V = -1.3 \text{ V}$).

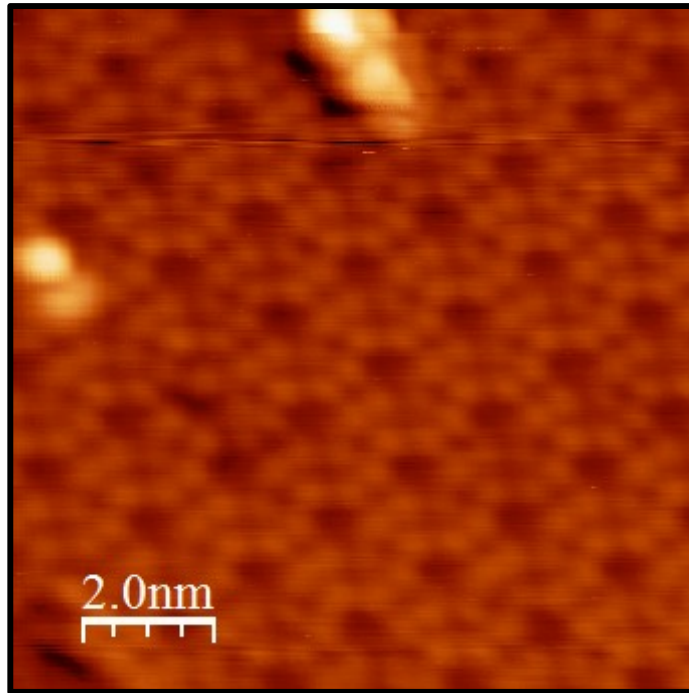


FIG.3.21-Image STM du feuillet silicène après exposition à 10L d'oxygène (10x 10 nm²), (I= 0.35 nA, V= -1.3 V)

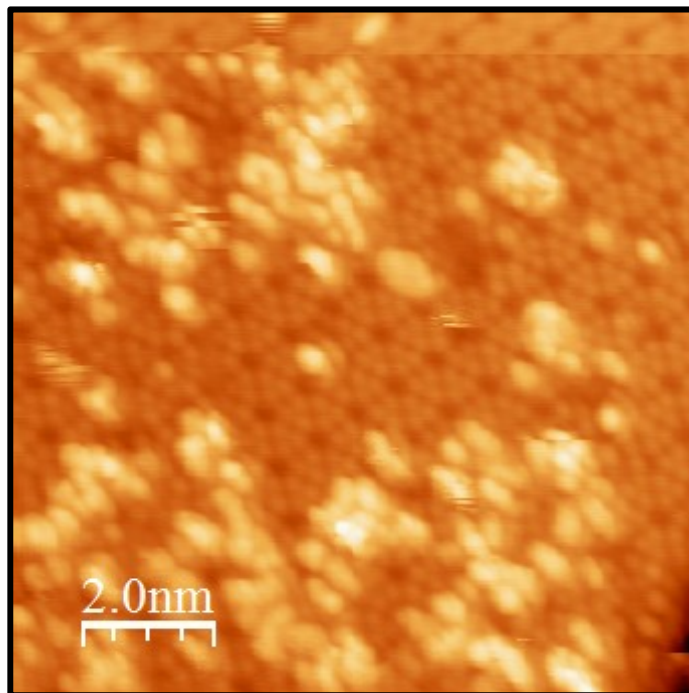


FIG.3.22-Image STM de résolution atomique du feuillet silicène après exposition à 100L d'oxygène (10x 10 nm² ; I= 0.35 nA, V= -1.3 V) .

Nous avons suivi l'oxydation de la structure 4x4 de silicène par photoémission en l'exposant à différentes doses de l'oxygène moléculaire. La figure 3.23 présente l'évolution

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

des niveaux de cœurs de Si 2p en fonction de la dose de l'oxygène (0L, 50L, 100L, 500L) et à température ambiante. L'énergie des photons est 147 eV.

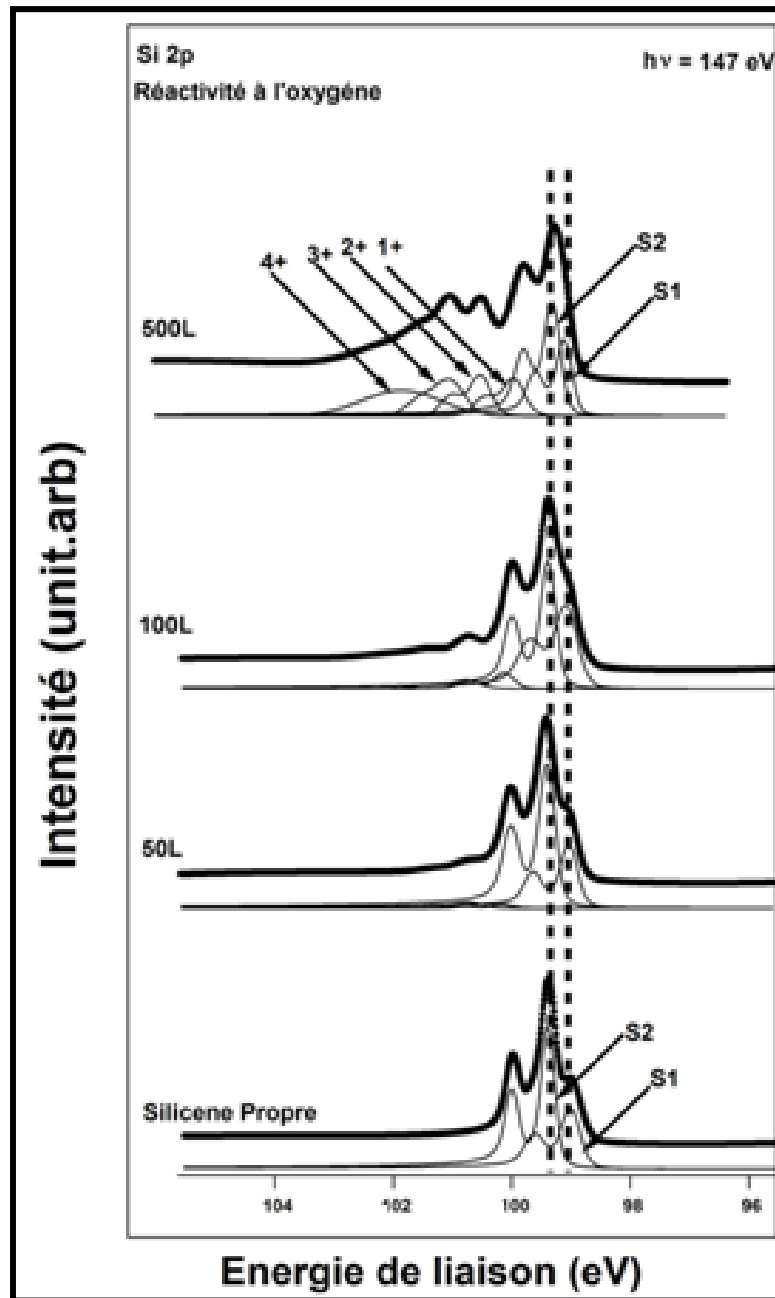


FIG.3.23- niveau de cœur Si2p enregistré avant et après exposition à différentes doses d'oxygène (50L , 100L , 500L). les flèches indiquent les composantes des différents degré d'oxydation de silicium (S1+,S2+,S3+ et S4+).

L'ajustement du spectre Si2p correspondant au silicène propre a été faite avec une fonction asymétrique de type Doniach-Sunjić convolué avec une gaussienne et comme en l'avais vu dans le paragraphe IV-4 un bon ajustement est obtenu avec deux doublet

Chapitre3. Croissance du silicène sur Ag(111)

uniquement S1 et S2. Après oxydation, un bon ajustement est obtenu en incluant d'autres doublets supplémentaires. Ces composantes correspondent aux degrés d'oxydation de silicium (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+}) situées respectivement à +0.96 eV, +1.65 eV, +2.35 eV, +3.75 eV.

Discussion

Bien que les images STM montrent que la structure 4×4 est réactive pour des doses proches de 100 L, des parties de la surface restent néanmoins propres. On peut donc se poser la question sur le mécanisme d'oxydation de la surface. Un cas de figure qui peut avoir lieu est que lorsqu'un atome d'oxygène vient s'adsorber sur la surface, il crée un défaut qui devient plus réactif et donc devient un site préférentiel d'oxydation. L'oxygène qui arrive sur la surface va de préférence se fixer sur ce défaut laissant des parties propres de la surface. Une oxydation avancée peut donc avoir lieu avec des doses élevées d'oxygène.

Ces résultats sont corroborés par les résultats de la photoémission. En effet, on observe que l'apparition des premiers états d'oxydation a lieu uniquement à partir d'une exposition à 100 L d'oxygène. Les niveaux de cœur de $\text{Si}2p$ ne sont pas affectés qu'après exposition à 100 L d'oxygène ce qui montre une certaine résistivité vis-à-vis de l'oxygène. Le premier état d'oxydation apparaît à 0.96 eV vers les hautes énergies par rapport au $\text{Si} 2p_{3/2}$. Cependant les deux composantes correspondantes au silicène propre sont toujours mesurables en accord encore avec les résultats STM. Ceci montre une certaine stabilité de silicène vis-à-vis de l'oxygène même à fortes doses. Ces résultats vont dans le sens d'une certaine stabilité de silicène.

Les quatre composantes Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+} situées respectivement à +0.96 eV, +1.65 eV, +2.35 eV, +3.75 eV attribués aux états d'oxydations du silicium +1, +2, +3, +4 sont en accord parfait avec les déplacements chimiques observés dans le cas des rubans silicène et dans le cas de l'interface Si/SiO_2 [76].

Chapitre.4

Synthèse chimique de feuillets de Silicium

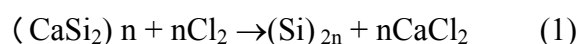
La synthèse chimique du silicène, de par son faible coût, pourrait devenir un moyen simple et rapide pour obtenir des couches de silicène à partir de matériaux comprenant une structure de feuillets 2D du silicium. Divers travaux ont rapporté la synthèse à différentes dimension des produits à base de silicium notamment les nanoparticules de silicium, les nanorubans[78,74] ou nanotubes[79,40] en plus des différents types de nano feuillets constitués des substrats oxydés[80-84] Cependant, les travaux réalisés sur la synthèse de feuillets de silicium ou silicène sont à leurs débuts.

De point de vue chimique, le silicium a plus tendance à former des composés binaires de type zintl. Dans ces binaires, le silicium forme la partie anionique tandis que la partie cationique peut être formé à base des alcalins, alcalino-terreux ou des métaux lanthanides. Ces composés qui entrent dans la classe spéciale intermétallique connue comme phase zintl, portent le nom d'Edward zintl qui a focalisé ses travaux à l'étude de ces structures. Ce type de phase a pour définition [85] : Composés qui peuvent contenir un métal alcalin ou alcalino-terreux et un autre élément métal, semi-métal, ou semi-conducteurs à faible gap.

Dans ce chapitre, nous allons exposer la synthèse chimique des feuillets de silicium en rappelant tout d'abord les travaux antérieurs réalisés sur la synthèse des feuillets de silicium par des réactions topo chimique des phases zintl en couche. Ensuite on présentera nos résultats récents sur la synthèse des feuillets de silicium par la méthode d'exfoliation chimique du disiliciure de calcium CaSi_2 assistée par oxydoréduction [41].

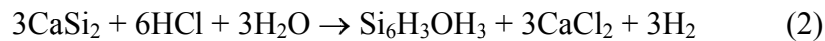
IV.1. Synthèse des feuillets de silicium via la réaction topo chimique des phases zintl

Le premier travail permettant d'éliminer l'ion métallique Ca^{2+} intercalé dans CaSi_2 a été réalisé par l'équipe de Bonitz [86] *et al* par un traitement des suspensions de CaSi_2 avec CCl_4 dans Cl_2 gazeux (eq.1).



Chapitre4. Synthèse chimique de feuillets de Silicium

La réaction montre l'obtention d'une structure 2D de silicium instable, trop réactif et difficile à manipuler et à traiter [87,88]. La synthèse de feuillets (2D) de silicium stable ($\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$) est réalisée pour la première fois par Wholer et coll. en 1863[89]. Ce travail a permis l'obtention d'une structure stable dont la synthèse est le résultat d'une réaction topo chimique impliquant la transformation de CaSi_2 en présence d'une solution d'acide chlorhydrique vers une solution jaune de silicium (eq.2).



L'apport des modifications sur ce processus était le sujet de divers travaux notamment celui de Kautsky [90] qui a modifié les conditions opératoires pour arriver à synthétiser un produit amorphe vert-gris « siloxene » [91] et qui présente des propriétés optiques intéressantes [92,93].

De point de vue structural, les propositions faites à ce propos ont postulé que la structure est plutôt ondulée identique à celle de $\text{Si}(111)$ stabilisée par l'hydrogène et des groupements hydroxyde constituant les terminaisons hors plan de la couche. Ce résultat était ensuite confirmé après par Dahn et al [94] (figure.4.1).

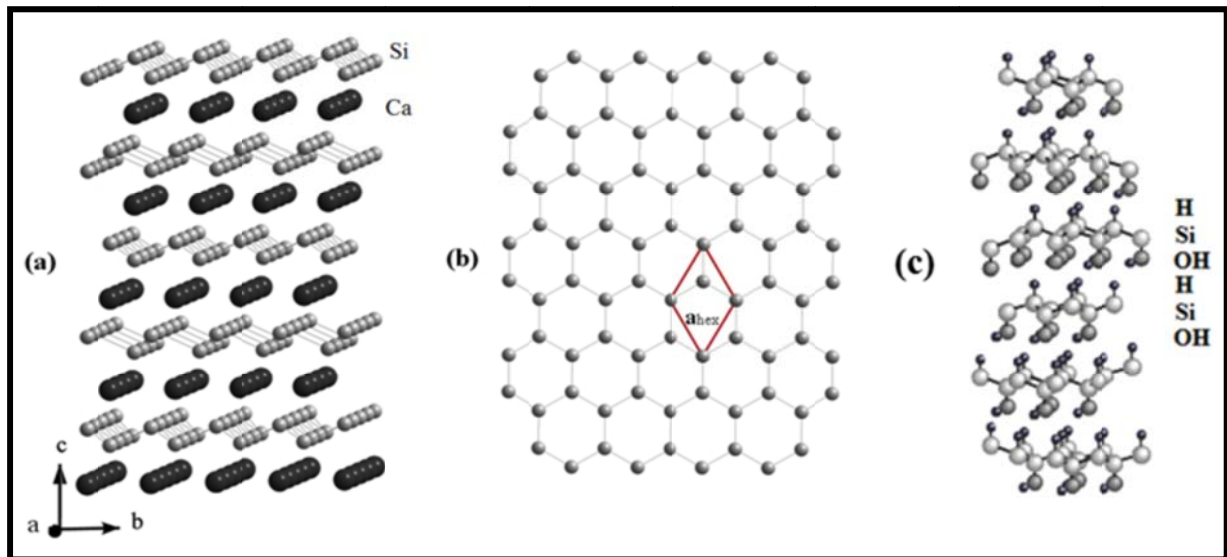
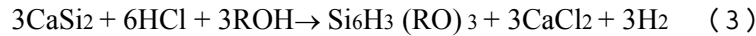


FIG.4.1- (a) structure cristalline du CaSi_2 . Les paramètres de la maille sont : $a= 3.855\text{\AA}$; $c=30.60\text{\AA}$, les plus grand cercle représente les atomes de calcium et les plus petits représente ceux du silicium (b) feuillet de silicium dans la structure cristalline CaSi_2 (c) structure $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$.

Chapitre4. Synthèse chimique de feuillets de Silicium

Le traitement du CaSi_2 dans une solution contenant l'acide chlorhydrique dans le méthanol ou l'éthanol au lieu d'une solution aqueuse conduit à la préparation des siloxenes terminé par des éthers (eq.3) [95] (R= méthyle, ethyle).



L'effet de la température joue aussi un rôle déterminant dans le produit final obtenu puisqu'un traitement à basse température (-30°C) permet l'obtention de feuillet de silicium non oxydé terminé par des atomes d'hydrogène (figure. 4.1) (eq. 4) [96,97]. La réaction à 0°C permet l'obtention des couches de polysilane [93].



L'exfoliation de ces feuillets de silicium a fait l'objet du travail réalisé par Nakano et al [98]. Ils ont pu exfolier des feuillets de silicium d'épaisseur 0,7nm et de longueur allons jusqu'à 200nm. Ce résultat est obtenu après dispersion d'une fine plaque des cristaux de $\text{Si}_6\text{H}_3\text{OH}_3$ dans le dodécylsulfate de sodium. Le produit final est une solution transparente de suspension colloïdale stable pour deux mois. Cependant, les feuillets du silicium restent sensibles à l'oxygène.

L'un des points clés pour arriver à exfolier les couches du silicium du précurseur CaSi_2 en couche élémentaire est d'ajuster la charge entre le silicium et le calcium dans CaSi_2 . Il est à noter que le CaSi_2 est de structure ionique et l'interaction électrostatique entre Ca^{2+} et $(\text{Si}_2)_\alpha^{2-}$ est très grande. De ce fait, il est nécessaire de réduire la charge négative du silicium. Nakano et coll. [51] ont ainsi dopé le CaSi_2 par le magnésium pour aboutir à un nouveau matériau $\text{CaSi}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}$ utilisé comme précurseur de synthèse du silicium nanofeuillets. L'exfoliation de $\text{CaSi}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}$ est réalisé dans une solution de chlorhydrate de propylamine (PA-HCl) et permet ensuite d'intercalé le cation métallique Ca^{2+} . Le traitement est accompagné par l'évolution de l'hydrogène et le matériau est converti en mélange des feuillets de silicium et d'un solide noir métallique insoluble. Le sédiment métallique est ensuite éliminé et une solution de coloration marron claire qui contient les feuillets de silicium est récupérée. Cependant, le processus d'exfoliation utilisé par l'équipe de Nakano [51] a conduit à moins de 1% de feuillet de silicium oxydé.

Chapitre4. Synthèse chimique de feuillets de Silicium

IV.2. Exfoliation Chimique de CaSi_2 assisté par oxydoréduction :

En dépit de ces études, la synthèse chimique de feuillets de silicium pur n'a pas encore été rapportée. Dans la présente étude, nous rapportons nos résultats [41] sur la synthèse de feuillets de silicium par exfoliation chimique de $(\text{Si}_2)_{\infty}^{2-}$ à partir de CaSi_2 en utilisant une procédure modifiée publié par Nakano et coll.[51]. Nous avons nommé cette méthode « exfoliation chimique assistée par oxydo-réduction (RACE) ». Rappelons que CaSi_2 est un matériel ionique ($\text{Ca}^{2+} (\text{Si}_2)^{2-}$) et la réduction de la charge sur les couches de silicium (chargés négativement) est une étape importante afin de diminuer la forte interaction électrostatique entre les couches de Ca^{2+} et $(\text{Si}_2)^{2-}$. Pour réaliser ce but, nous avons ainsi choisit le potassium comme élément à faible électronégativité qui se caractérise par une faible température de fusion 63.2°C et une grand réactivité.

IV.2.1. Protocole expérimental :

Un tube de 150 ml de Schlenk avec un barreau d'agitation magnétique est chargé avec 2,66 mmol CaSi_2 (Aldrich, Ca: 30-33% et Si: 60-62%) (255,1 mg) et 5,32 mmol de potassium métallique (Merck, 96%) (208 mg). Le tube est purgé avec du N_2 trois fois puis chauffé, sous une pression de 0.01 mbar, à 160°C pendant 5 heures. Après refroidissement à température ambiante, une solution dégazée de 10g de chlorhydrate d'isopropylamine (HCl iPA) dans 50 mL d'éthanol, est ajoutée progressivement sous azote. Le mélange est dégazé par trois cycles de vide-azote puis agité magnétiquement à température ambiante pendant 24 heures pour former un précipité de fines particules de couleur vert-brun. Ensuite, 50 ml d'eau dégazée est ajoutée, et le mélange est laissé décanter pendant une période de 30 à 40 minutes pour former un dépôt noir au fond du tube de Schlenk. Ce dépôt correspond à CaSi_2 n'ayant pas réagi comme confirmé par diffraction des rayons X. Les particules en suspension (moins dense que l'eau) sont récupérées par filtration et le solide est lavé avec de l'eau froide 3 fois afin d'éliminer tous les sels de chlorure formés. Le solide brun-vert est séché à température ambiante sous vide pendant 4 heures. Les feuilles de silicium sont ainsi obtenues avec un rendement de 20% par rapport au CaSi_2 utilisé.

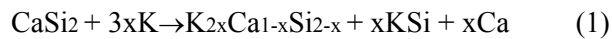
Chapitre 4. Synthèse chimique de feuillets de Silicium

V.2.2. Résultats et discussion :

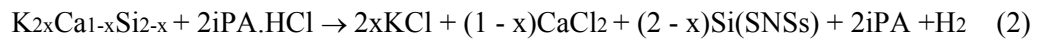
a. Proposition du mécanisme d'exfoliation

Les travaux réalisés par Nakano et al.[51] pour l'exfoliation chimique de $(\text{Si}_2)_\infty^{2-}$ à partir de $\text{CaSi}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}$ nous ont aidés à proposer un mécanisme de synthèse des feuillets de silicium par la méthode RACE :

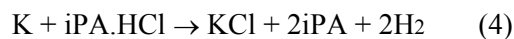
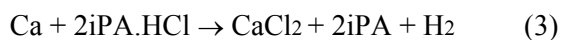
1) La diffusion du potassium dans le CaSi_2 à une température de 160°C conduit à la formation de $\text{K}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_{2-x}$ en plus d'une faible quantité de KSi et du calcium métallique obtenu par la réduction de Ca^{2+} par K comme le montre la réaction suivante (eq.1) :



2) Le mélange réactionnel obtenu traité à température ambiante par une solution dégazé de chlorhydrate d'isopropylamine (i-PAHCl) dans l'éthanol conduit à l'obtention d'une suspension de coloration brun verdâtre correspondant aux feuillets de silicium. La réaction est accompagnée par une évolution d'hydrogène. Cette étape peut être résumée dans la réaction suivante (eq.2):



Il est important de noter qu'après ajout de la solution de (iPA.HCl) une évolution énorme de l'hydrogène est observé qui est due à l'oxydation du potassium en excès (eq.4) et du calcium intercalé (eq.3) qui s'accompagne par une libération des feuillets du silicium.



b. Analyses structurales des feuillets de silicium

Nous avons analysé le produit synthétisé par spectroscopie de photoémission X (XPS), la microscopie à haute résolution électronique à transmission (HR-TEM), ainsi que la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

Chapitre4. Synthèse chimique de feuillets de Silicium

Les niveaux de cœurs de Si 2p ont été mesurés par XPS au rayonnement synchrotron SOLEIL sur la ligne de faisceau de TEMPO. La figure.4.2 présente le niveau de cœur de Si 2p. On remarque que l'énergie de liaison de Si2p est de 100 eV environ.

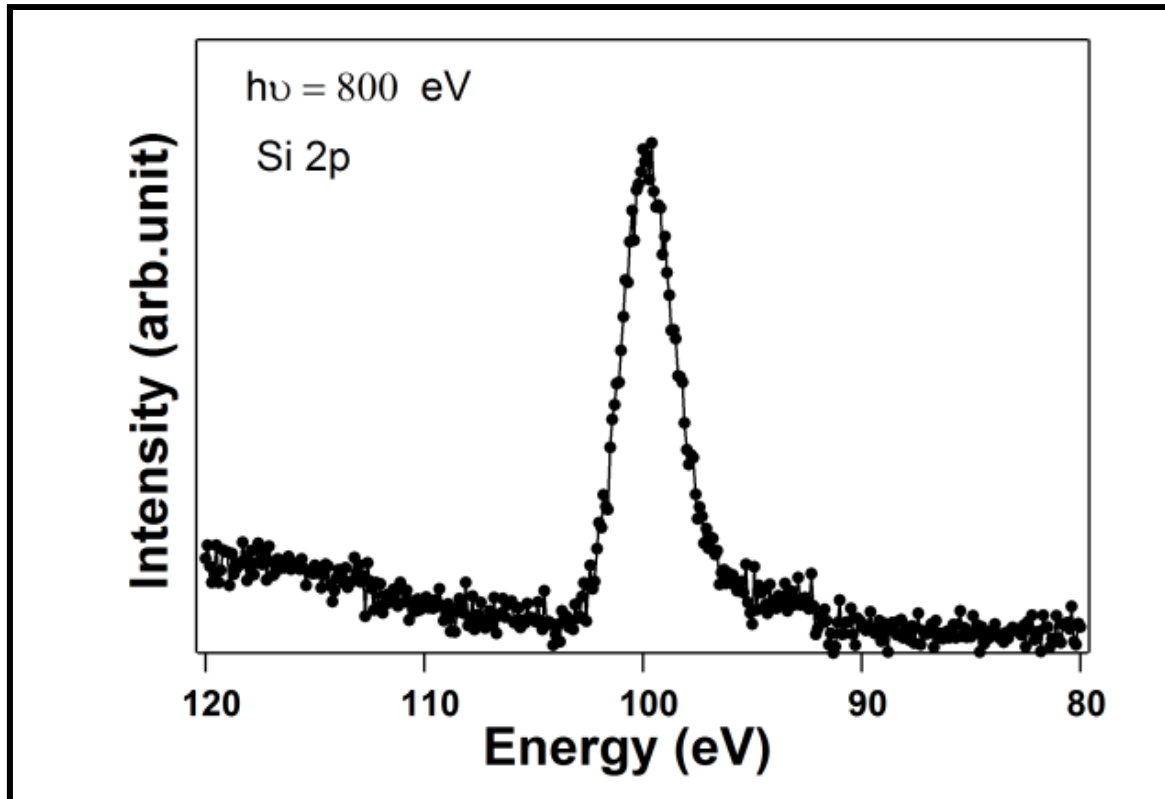


Fig.4.2: Spectre XPS du produit synthétisés. Le niveau Si 2p de base est représenté

A noter qu'à la précision de l'instrument, les énergies de liaison Si sont très proches de celles du silicium massif (~100 eV) [98]. En fait, les mesures XPS montrent que le produit synthétisé contient presque exclusivement des atomes de Si. En outre, afin de vérifier la trace d'oxydation nous avons analysé notre produit par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX). La figure.4.3 montre les différents spectres correspondant à l'analyse des différents grains. La figure.4.3.a correspond à la poudre de départ CaSi_2 montrant deux pics de Si et Ca. Les figures.4.3b et 4.3c correspondent à des grains du produit indiquant que les atomes de calcium ont été complètement enlevés. Cependant, dans la figure.4.2.b on observe une petite trace d'oxygène qui est due à l'exposition de la poudre à l'air. Notons que le pic d'aluminium observé sur tous les spectres de la figure.4.3 est dû au porte-échantillon fait à partir d'aluminium.

Chapitre4. Synthèse chimique de feuillets de Silicium

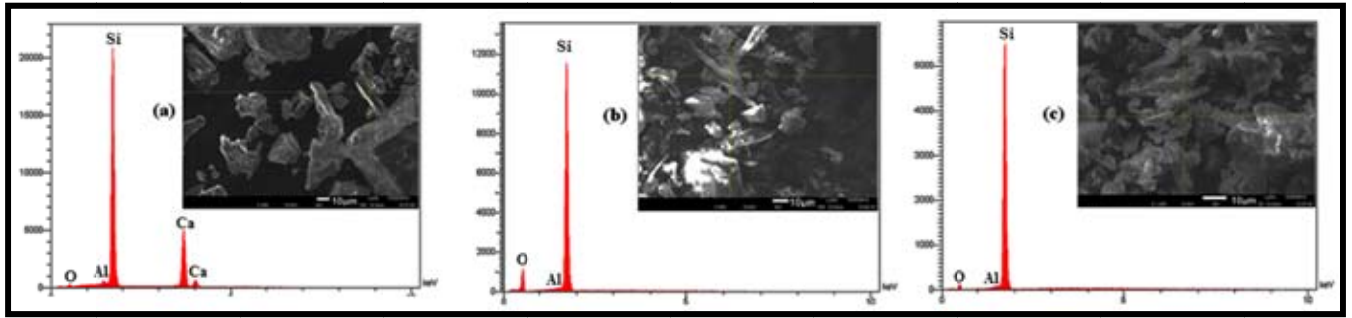


FIG.4.3- Spectres EDX de la zone sélectionnée de grains: (a) matériau de départ (CaSi_2); (b) et (c) de l'échantillon préparé par le procédé RACE.

Afin de donner un meilleur aperçu sur la structure atomique du produit préparé, nous avons effectué des mesures HR-TEM. La figure.4.4.a montre que le produit de silicium synthétisé est constitué de plusieurs feuillets de silicium. A haute résolution, les feuillets de silicium sont très ordonnés figure.4.4.b. Le diagramme de diffraction de la figure.4.4.c représente un arrangement hexagonal. Cela prouve clairement que les feuillets de silicium sont bien ordonnés et cristallins. Ce modèle hexagonal provient directement soit d'un réseau hexagonal quasi-deux dimensions, comme celui de silicène, graphène ou des nanotubes de carbone, ou encore de plans orientés (111) comme les plans de silicium diamant.

Pour le système hexagonal, les taches observées correspondent bien à quatre réflexions type (100) et les deux de type (110). La première tâche dans la figure de diffraction, situé à $3,49 \pm 0,20 \text{ nm}^{-1}$ du centre, donne un espacement intercalaire (d_{100} ou d_{110}) de $0,286 \pm 0,016 \text{ nm}$ dans le réseau direct. A partir de la distance d_{100} (ou d_{110}) qui est égale à $a_{\text{hex}} \times \sqrt{3}/2$ (où a_{hex} est le paramètre de maille du réseau hexagonal 2D, voir la figure 3 (b)), on en déduit une valeur de a_{hex} égal à $0,330 \pm 0,018 \text{ nm}$. Cette valeur est inférieure à celle du $0,38 \text{ nm}$ qui correspond à la constante de réseau hexagonal des couches (111) orientées d'un réseau diamant de silicium. Par conséquent, la structure des feuillets de Si synthétisés ne peut pas correspondre à la structure du plan (111) du Si diamant. Ces feuillets de silicium peuvent correspondre à des plans formés par des structures en nid d'abeilles de Si avec un paramètre de maille de $a_{\text{hex}} = 0,330 \pm 0,018 \text{ nm}$. Ce paramètre de maille donne une distance entre les atomes premiers voisins de silicium de $0,19 \text{ nm}$. Rappelons que toutes les études précédentes indiquent que le silicène est ondulée [74,65, 99-101] avec une corrugation verticale comprise entre $0,04$ et $0,12 \text{ nm}$ [102], ce qui entraîne une distance projetée (dans le plan de l'hexagone) aussi faible que $0,19 \text{ nm}$.

Chapitre4. Synthèse chimique de feuillets de Silicium

Par conséquent, la distance du premier voisin Si-Si dans la présente étude est proche de ceux rapportés pour de silicène sur les surfaces d'argent (0,20, 0,22, 0,25 nm) [99].

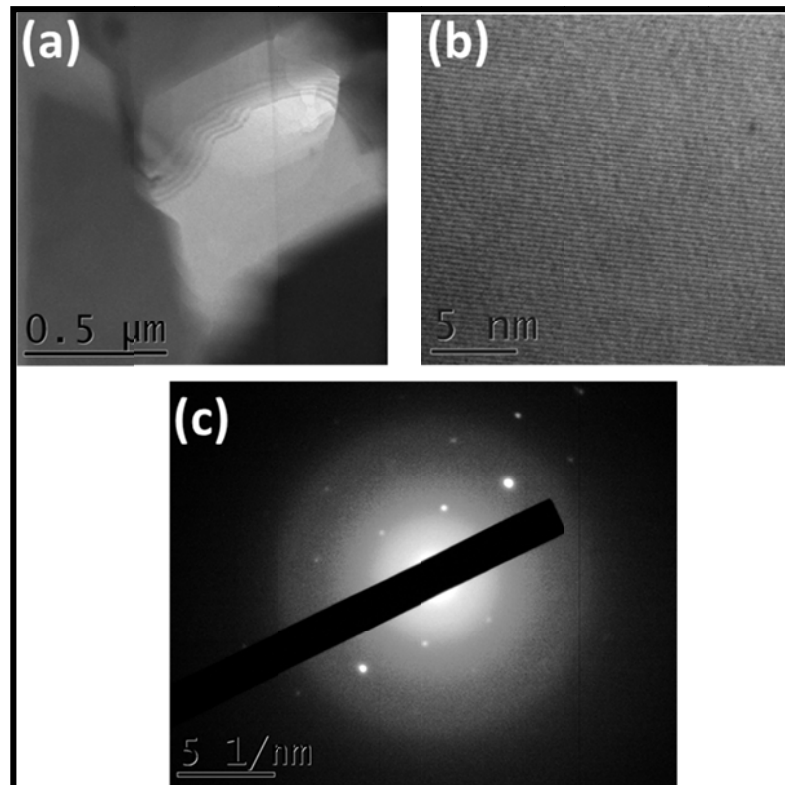


FIG.4.4- a) Image TEM montre un empilement de feuilles de silicium, (b) Image TEM montrant une feuille de silicium cristallin hautement orienté, (c) motif ED enregistré de façon perpendiculaire à la surface de la feuille.

En conclusion, nous avons élaboré une nouvelle méthode de synthèse des nano feuillets de silicium par exfoliation chimique assisté par oxydo-réduction (RACE) à partir du CaSi_2 . La procédure consiste à exfoliation chimique en solution à température ambiante le disiliciure de calcium (CaSi_2) modifié par le potassium métallique. Les données spectroscopiques montrent clairement que les feuilles de Si synthétisés ne correspondent pas à la structure (111) orientée vers la couche de Si de diamant. Ils ont une structure graphitique type hexagonale semblable à celle de silicène. Afin d'augmenter la taille de ces partitions, une synthèse améliorée est à l'étude au moyen d'un stabilisant approprié, ce qui permettra d'éviter l'agrégation des feuilles. Cette voie de synthèse permettra à ces feuillets d'être mieux développés et adoptés pour des applications dans des domaines variés.

Conclusion

Nous avons étudié la croissance du silicène sur des surfaces métalliques Ag(110) et Ag(111) ainsi que sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Nous avons aussi exploré la piste de la synthèse chimique du silicène. Ce travail est réalisé à l'aide de techniques de microscopie à champ proche et de spectroscopies par photoémission.

Pour la face d'Ag(110), nous avons mis en évidence un auto-assemblage de rubans de silicène de même largeur (1.6 nm) suivant une même direction du substrat. Nos mesures indiquent que les atomes de silicium formant les rubans ne forment pas d'alliage avec l'argent, ce qui n'exclut par contre pas une hybridation des états électroniques entre du silicium et de l'argent. La compréhension des états électroniques discrets observés en photoémission reste une question à creuser. Cette question est liée à la question du modèle atomique de ces rubans, pour lequel nous avons fait une nouvelle proposition sur la base des mesures de ST. Ces derniers ne sont pas plats mais formés de deux plans atomiques de silicium situés sur deux hauteurs différentes comme le prévoient les études théoriques.

Nous avons par la suite étudié la réactivité de ces rubans de silicène et nous avons montré qu'ils sont réactifs à partir d'une certaine dose relativement élevée d'oxygène. Même à forte dose des parties des rubans restent inertes. Ce qui va dans le sens que l'hybridation des atomes de silicium n'est pas de type sp^3 mais probablement un mélange d'hybridation sp^2 - sp^3 .

Pour la face d'Ag(111) nous avons étudié les deux principales structures observés pour une monocouche de silicium à des températures inférieure à 250°C et montré que les deux phases coexistent toujours. En comparant nos résultats aux calculs théoriques, nous proposons que des structures correspondent au même feuillet de silicène mais différent seulement par la rotation du feuillet par rapport aux axes de haute symétrie de l'argent. Cette rotation dépend des conditions de croissance, c'est-à-dire de la température de substrat lors du dépôt de silicium. Nous avons aussi montré que ces feuillets présentent des joints de grain que nous avons expliqué par une simple translation des domaines les uns par rapport aux autres. L'étude de la réactivité de ces feuillets vis-vis de l'oxygène a montré un résultat semblable à celui observé dans le cas des rubans de silicène. Par exemple, nous avons trouvé aussi qu'ils sont réactifs pour des doses relativement élevés d'oxygène.

La partie synthèse chimique de silicène a donné des résultats prometteurs. En effet à partir d'un échantillon CaSi_2 on a pu chimiquement éliminer le calcium et obtenir une structure cristallographique de silicium pur de type graphitique.

Le principal défi à l'heure actuelle est de parvenir à synthétiser le silicène sur des substrats isolants afin d'accéder à sa structure intrinsèque, avec comme perspective ultérieure de l'intégrer dans de futurs dispositifs micro-électroniques. Mais cela c'est une autre histoire ...

Bibliographie

- [1] E. Wood, *J. App. Phys.* **23**, 1964, 4, 1306
- [2] Y. Gauthier, Baudouing, Ed. P. Dowben, A. Miller, C. R. C Press, Boca Raton, 1990
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1982, 57
- [4] S. Schintke and W. D. Schneider. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:R49, 2004
- [5] D. Drakova. *Rep. Prog. Phys.*, 64:205, 2001.
- [6] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, (1998, 1983).
- [7] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen. *Phys. Rev. B*, **31**, 1985, 2602.
- [8] N. D. Lang. *Phys. Rev. B*, **34**, 1986, 5947.
- [9] T. A. Jung, F. J. Himpsel, R. R. Schlittler, and J. K. Gimzewski. *Nano Science and Technology*, chapter 2. Springer, Berlin, 1998.
- [10] E. D. L. Rienks, N. Nilius, H.-P. Rust, and H.-J. Freund. *Phys. Rev. B*, **71**, 2005, 241404.
- [11] C. J. Chen, Oxford University Press, 2008.
- [12] H. J. Hug et al. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1999, 3626.
- [13] W. Allers, A. Schwarz, U. D. Schwarz and R. Wiesendanger *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1998, 221.
- [14] M. Tortonese, R. C. Barrett and C. F. Quate *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1993, 834.
- [15] T. Itoh and T. Suga *Nanotechnology* **4**, 1993, 218.
- [16] J. Rycken, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann and K. Ensslin *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1999, 2765.
- [17] M. Todorovic and S. Schultz *J. Appl. Phys.* **83**, 1998, 6229.
- [18] A. Compton et Allison, *X-Rays in Theory and Experiment*, chap. 1, p. 1, 1954
- [19] P. Auger *J. Phys. Radium* **6**, 1925, 183.
- [20] P.W. Palmberg *Appl. Phys. Letters* **13**, 1968 et P.W. Palmberg *Anal. Chemistry* **45**, 1973.
- [21] L. A. Harris *J. Appl. Phys.* **39**, 1968, 1419.
- [22] K. D. Childs, B. A. Carlson, L. A. LaVanier, J. F. Moulder, D. F. Paul, W. F. Stickle, D. G. Watson *Physical Electronics. Inc.*, 1995.
- [23] *Hand book of Auger Electron Spectroscopy*.
- [24] F. C. Frank et J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. London A* 198, 1949, 205.

Bibliographie

- [25] L. Gonzales, Phys. Rev. B **24**, 1981, 3245, J. W. A. Sachtler, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **110**, 19, 1981.
- [26] J. N. Stranski et L. Krastanov, Ber. Akad. Wiss. Wien **146**, 1938, 797.
- [27] E. Lundgren, et al., Phys. Rev. B **59**, 1999, 2431.
- [28] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, J. Kirschner, Phys. Rev. B **52**, 1995, 8528
- [29] M. Volmer et A. Weber, Z. Phys. Chem. **119**, 1926, 277.
- [30] M. M. R. Evans, J. C. Glueckstein, J. Nogami, Phys. Rev. B **53**, 1996, 4000.
- [31] V. Musolino, A. Dal Corso, A. Selloni, Phys. Rev. Lett. **83**, 1999, 2761.
- [32] W. K. Burton, N. Cabrera et F. C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. London A, **243**, 1951, 99.
- [33] H. Hertz, Annalen der Physik, **33**, 1887, 983.
- [34] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 1905, 132.
- [35] J. Kirz and al. X-Ray Data Booklet, Edited by D. Vaughan, Berkley laboratory, (1986).
- [36] S. Doniach et M. Sunjic, J. Phys. C **3**, 1970, 185.
- [37] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, J. Phys. Condens. Matter, **24**, 2012, 314211.
- [38] M. R. Tchalala, M. Ait Ali, H. Enriquez, A. Kara, A. J. Mayne, G. Dujardin and H. Oughaddou Journal of Physics: Conference Series 2014, 491, 012002
- [39] Z. Majzik, M. R. Tchalala, M. Svec, P. Hapala, H. Enriquez, A. Kara, A. J. Mayne, G. Dujardin, P. Jelnek and H. Oughaddou J. Phys. Condens. Matter **25**, 2013, 225301
- [40] M. De Crescenzi, P. Castrucci, M. Scarselli, M. Diociaiuti, P. S. Chaudhari, C. Balasubramanian, T. M. Bhave and S. V. Bhoraskar Appl. Phys. Lett. **86**, 2005, 231901.
- [41] M. R. Tchalala, M. Ait Ali, H. Enriquez, A. Kara, A. Lachgar, S. Yagoubi, E. Foy, E. Vega, A. Bendounan, M. Silly, F. Sirotti, S. Nitshe, D. Chaudanson, H. Jamgotchian, B. Aufray, A. J. Mayne, G. Dujardin and H. Oughaddou J. Phys. Condens. Matter **25**, 2013, 442001.
- [42] H. Yang, A. J. Mayne, M. Boucherit, G. Comtet, G. Dujardin and Y. Kuk Nano Lett **10** 2010, 943.
- [43] J. Cai, P. Rieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenberg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mllen and R. Fasel Nature 2010, 466 470.
- [44] J. van der Lit, M. P. Boneschanscher, D. Vanmaekelbergh, M. Ijs, A. Uppstu, M. Ervasti, A. Harju, P. Liljeroth and I. Swart Nat. Comms. **4**, 2013, 2023.

Bibliographie

- [45] J. H. G. Owen, K. Miki, H. Koh, H. W. Yeom and D. R. Bowler *Phys. Rev. Lett.* **88**, 2002 , 226104.
- [46] P. Soukiassian, F. Semond, A. J. Mayne and G. Dujardin *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1997, 2498.
- [47] P. De Padova, C. Leandri, S. Vizzini, C. Quaresima, P. Perfetti, B. Olivieri, H. Oughaddou, B. Aufray and G. Le Lay *Nano Lett.* **8**, 2008, 2299.
- [48] J. A. Martín-Gago, C. Rojas, C. Polop, J. L. Sacedón, E. Román, A. Goldoni, G. Paolucci, *Phys. Rev. B* **59**, 1999, 3070.
- [49] R. Courths, H. Wern, U. Hau, B. Cord, V. Bachelier, S. Hüfner, *J. Phys. F* **14**, 1984, 1559.
- [50] R. A. Bartynski, T. Gustafsson *Phys. Rev. B* **33**, 1986, 6588.
- [51] H. Nakano, T. Mitsuoka, M. Harada, K. Horibuchi, H. Nozaki, N. Takahashi, T. Nonaka, Y. Seno and H. Nakamura *Appl. Phys. Lett.* **45**, 2006, 6303.
- [52] P. D. Padova, C. Quaresima, C. Olivieri , P. Perfetti, G. L. Lay *App. Phys. Lett* **44**, 2011, 312001.
- [53] J. Wintterlin, R. Schuster and G. Ertl *Phys. Rev. Lett*, **77**, 1996, 123-126.
- [54] F. J. Himpsel, F. R McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmof , G. Hollinger *Phys. Rev. B* **38** (9), 1988, 6084–6096.
- [55] A. Mascaraque, C. Ottaviani, M. Capozzi, M. Pedio and E. G. Michel , *Surf. Sci.* **377**, 1997, 650-654.
- [56] P. J. Grunthaner, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner *J. Appl. Phys.* **61** (2), 1987, 629–638.
- [57] Z. H. Lu, M. J. Graham, D. T. Jang, K. H. Tan *Appl. Phys. Lett.* **63** (21), 1993, 2941–2943.
- [58] M. M. Banaszak Holl, S. Lee, F. R. McFeely *Appl. Phys. Lett.* **65** (9), 1994, 1097–1099.
- [59] S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, *Phys. Rev. Lett.* **93** (12), 2004, 1126101-4.
- [60] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis , M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 2012, 155501.
- [61] D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli, A. Molle. *Adv. Mater* **24**, 2012, 5088.
- [62] C. L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai *Appl. Phys. Express*, **5**, 2012, 045802.
- [63] M. R. Tchalala, H. Enriquez, H. Yildirim, A. Kara, A. J. Mayne, G. Dujardin, M. Ait Ali and H. Oughaddou *Appl. Surf. Sci.* **303**, 2014, 61–66.
- [64] H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J.Y. Hoaran, B. Aufray, and J. P.

Bibliographie

- Bibrián J. *Phys. Condens. Matter*, **24**, 2012, 172001.
- [65] C. L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai *Surface Science* 2013, 608,297-30.
- [66] A. Barbier, *Surf. Sci.* **69**, 1998, 406.
- [67] M.P. Seah *J. Phys. F3*, 1973, 1538.
- [68] P. De Padova, P. Vogt, A. Resta, J. Avila, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn, T. Hirahara, T. Shirai, S. Hasegawa, M. C. Asensio, and G. Le Lay, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 163106.
- [69] E Salomon, R El Ajjouri, G Le Lay and T Angot, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 185003, (2014)
- [70] P. Vogt, M. Berthe, P. De Padova, A. Resta, T. Bruhn, B. Grandidier, P. Capiod, and G. Le Lay, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 021602 (2014)
- [71] A. J. Mannix, B. Kiraly, B. L. Fisher, M. C. Hersam, and N. P. Guisinger, *8* (7), 7538–7547 2014.
- [72] T. Shirai, T. Shirasawa, T. Hirahara, N. Fukui, T. Takahashi, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **89**, 241403(R) (2014).
- [73] R. J. Wilson and S. Chiang *Phys. Rev. Lett.* **58**(4), 369, 1987
- [74] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 2010, 223109.
- [75] P. De Padova, C. Quaresima, P. Perfetti, B. Olivieri, C. Leandri, B. Aufray, S. Vizzini and G. Le Lay *Nano Lett.* **8**, 2008, 271.
- [76] C. Leandri, G. Le Lay, B. Aufray, C. Girardeaux, J. Avila, M. E. Davila, M. C. Asensio, C. Ottaviani, A. Cricenti *Surf. Sci.* **574**, 2005, L9.
- [77] J. E. Ortega, A. Mugarza, V. Repain, S. Rousset, V. Perez-Dieste and A. Mascaraque, *Phys. Rev. B* **65**, 2002, 165413.
- [78] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Leandri, B. Ealet and G. Le Lay, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 2010, 183102.
- [79] J. Sha, J. Niu, X. Ma, J. Xu, X. Zhang, Q. Yang and D. Yang *Adv. Mater.* **14**, 2002, 1219.
- [80] R. E. Schaak and T. E. Mallouk *Chem. Mater.* **14**, 2002, 1455.
- [81] T. Sasaki *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2007, 115 9.
- [82] N. Miyamoto, H. Yamamoto, R. K. Kazuyuki Kuroda *Chem. Commun.* 2002, 2378.
- [83] K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa and J. Kawamata *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2008, 15938.

Bibliographie

- [84] E. L. Tae, K. E. Lee, J. S. Jeong and K. B. Yoon *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2008 , 6534.
- [85] J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, S. C. Sevon, Chapter 6. *Zintl Phases* 2002.
- [86] E. Bonitz , *Chem. Ber.* **94**, 1961, 220.
- [87] H. Kautsky *Z. Naturforsch* **7b**, 1952, 174.
- [88] E. Bonitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1966, 5 462.
- [89] M. S. Brandt, G. Vogt and M. Stutzmann in *Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems* (Eds.: Jutzi P, Schubert U), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pp. 194-213.
- [90] H. Kautsky *Z. anorg. Chem.* 117, 209, 1921.
- [91] A. Weiss, G. Beil and H. Z. Meyer, *Naturforsch.* **35b**, 1979, 25.
- [92] E. Hengge *Fortschr. Chem. Forsch.* **9**, 1967, 145.
- [93] U. Dettla-Weglikowska, W. Honle, A. Molassioti-Dohms, S. Finkbeiner and J. Weber *Phys. Rev. B* **56**, 1997, 13132.
- [94] J. R. Dahn, B. M. Way, E. Fuller and J. S. Tse *Phys. Rev. B* **48**, 1993, 17872.
- [95] Y. Sugiyama, H. Okamoto and H. Nakano *Chem. Lett.* **39**, 2010, 938.
- [96] S. Yamanaka, H. Matsu-ura and M. Ishikawa *Mater. Res. Bull.* **31**, 1996, 307.
- [97] K. Nishimura, Y. Nagao, S. Yamanaka and H. Matsu-ura *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1996, L293.
- [98] H. Nakano, M. Ishii and H. Nakamura *Chem. Commun.* 2945, 2005.
- [99] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L.C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray and H. Oughaddou, *Surf. Sci. Rep.* 67 1, 2012.
- [100] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W. A. Hofer and H.-J. Gao *Nano Lett.* **13**, 2013, 685.
- [101] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, K. Wu, *Nano Lett.* **12** 3507, 2012.
- [102] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804, 2009.