



HAL
open science

Découverte et fonctionnalisation du cristal bidimensionnel germanène

Natalia Massara

► **To cite this version:**

Natalia Massara. Découverte et fonctionnalisation du cristal bidimensionnel germanène. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2019. Français. NNT : 2019MULH3005 . tel-03602753

HAL Id: tel-03602753

<https://theses.hal.science/tel-03602753>

Submitted on 9 Mar 2022

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.

Année 2019

N° d'ordre : (attribué par le SCD)

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THESE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
ECOLE DOCTORALE : Ecole Doctorale de Physique et de Chimie-Physique (ED 182)
Discipline : Physique

Présentée et soutenue publiquement

par

Natalia MASSARA

Le 20 décembre 2019

Découverte et fonctionnalisation du cristal bidimensionnel germanène

Sous la direction du Prof. Carmelo PIRRI et de Dr. Mickael DERIVAZ

Jury :

Dr. Andrew MAYNE,	Université de Paris Sud –Orsay	(Rapporteur)
Prof. Laurence MASSON,	Aix-Marseille Université	(Rapporteure)
Prof. Yannick FAGOT-REVURAT,	Université de Lorraine	(Examineur)
Dr. Marie-Christine HANF,	Université de Haute Alsace	(Examineuse)
Prof. Carmelo PIRRI ,	Université de Haute Alsace	(Directeur de thèse)
Dr. Mickael DERIVAZ,	Université de Haute Alsace	(co-Directeur de thèse)

Remerciements

Je tiens à remercier Prof. Vincent Roucoules pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Il m'a offert de faire une thèse dans des conditions optimales.

Je voudrais adresser toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, Prof. Carmelo Pirri et Dr. Mickael Derivaz, pour leur patience, leur disponibilité, leur aide et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion depuis le début de cette thèse. Je voudrais également les remercier pour m'avoir formée aux techniques expérimentales sous ultravide.

Je voudrais remercier les membres du jury, Prof. Laurence Masson, Dr. Andrew Mayne, Prof. Yannick Fagot-Revurat et Dr. Marie-Christine Hanf d'avoir accepté de juger le travail de thèse.

Je voudrais également remercier le groupe de simulation de Prof. Philippe Sonnet, l'IS2M qui ont mené réalisé tous les calculs DFT sur lesquels j'ai pu m'appuyer durant la thèse.

Je désire remercier en particulier Dr. Marie-Christine Hanf, Dr. Samar Hajjar, Dr. Didier Dentel, Dr. Ahmed Mehdaoui, et Dr. Regis Stéphan avec qui j'ai eu de nombreuses discussions scientifiques très constructives et enrichissantes et qui répondaient toujours avec gentillesse à mes nombreuses questions.

Je voudrais remercier de même Emmanuel DENIS et Alban FLORENTIN pour leur aide dans la réparation des problèmes techniques et informatiques.

Un grand merci à tous mes autres collègues pour l'ambiance conviviale durant ces trois années de thèse. Un remerciement spécial pour ma collègue de Bureau Mélania MIRON qui était pour moi comme un deuxième membre de ma famille en France et également, mes amies à Mulhouse : Haifa MOKBEL, Zeinab MCJEIK, Mirna ZGHEIB et Boushra MORTADA.

Je ne terminerai pas mes remerciements sans remercier mes parents, mes sœurs, mes frères et mes beaux-parents, pour m'avoir soutenu durant cette thèse en particulier ces derniers mois, sans lesquels mon travail n'aurait pas vu le jour. Je tiens à remercier également mon futur mari pour sa confiance, son soutien, sa patience, pour avoir su trouver les mots

Remerciements

justes dans les moments les plus difficiles et de m'avoir supporté ces derniers mois de thèse.
Je veux leur dire que ma réussite c'est aussi leur réussite.

Table des matières

Introduction générale	1
I. Etat de l'art sur le système Germanène.....	3
I.1. Le système Ge/Ag(111).....	6
I.2. Le système Ge/Pt(111)	7
I.3. Le système Ge/Au(111).....	10
I.4. Le système Ge/Cu(111)	11
I.5. Le système Ge/MoS ₂	12
I.6. Le système Ge/Sb(111)	13
I.7. Le système Ge/Al(111).....	14
II. Les techniques expérimentales.....	18
Introduction.....	18
II.1. Le dispositif expérimental sous ultravide	18
II.2. Les techniques d'analyses	21
II.2.a. Microscope à effet tunnel (STM)	21
Principe et intérêts	21
Instrumentation	24
Mode de fonctionnement	25
Fabrication des pointes STM par voie électrochimique	26
II.2.b. Diffraction des électrons lents (LEED)	28
Principe et intérêts	28
Instrumentation	29
II.2.c. Spectroscopie de diffusion ionique (LEIS).....	30
II.2.d. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	32
II.2.e. Diffraction de photoélectrons (XPD).....	35

II.3.	Les techniques de préparation, de dépôt et de contrôle	38
II.3.a.	Préparation du substrat	38
II.3.b.	Les moyens d'évaporation MBE	41
II.3.c.	La microbalance à quartz	42
II.3.d.	Préparation de la couche de germanène sur Al(111).....	43
III.	Croissance du germanène sur du substrat Al(111).....	45
	Introduction.....	45
III.1.	La structure (3x3) du germanène : étude par STM, LEED et calculs DFT	46
	Conclusion du paragraphe III.1.....	76
III.2.	Etude de la croissance de la couche de germanène en fonction des différents paramètres expérimentaux.....	77
	Conclusion du paragraphe III.2.....	94
IV.	Fonctionnalisation de la couche de germanène avec de molécules de C ₆₀	98
	Introduction.....	98
IV.1.	Préparation du système C ₆₀ /Ge/Al(111).....	100
IV.2.	Sites d'adsorption individuels des molécules C ₆₀ sur le système Ge/Al(111) 101	
IV.3.	Couche étendue de C ₆₀ sur le système Ge/Al(111)	105
IV.4.	Structures électroniques du système C ₆₀ /Ge/Al(111).....	118
	Conclusion	123
	Conclusion générale.....	127

Introduction générale

Introduction générale

Le graphène a attiré une attention primordiale dans le monde entier dans le domaine de la science et de la technologie, car il ouvre la voie à des dispositifs ayant de nouvelles propriétés physiques et chimiques. Ce matériau merveilleux a conduit une nouvelle recherche dans la croissance et l'étude des propriétés physiques des cristaux 2D, c'est-à-dire des cristaux formés par une seule couche atomique. Certains de ces matériaux 2D sont exfoliés directement de leurs propres cristaux 3D, tel que le disulfure de molybdène (MoS_2), le disulfure de tungstène (WS_2), le nitrure de bore hexagonal (hBN) et le graphène lui-même. En revanche, d'autres matériaux 2D du groupe IV, à l'exception du graphène, ne sont pas obtenus par une simple exfoliation de matériaux 3D. Leur synthèse se fait de manière artificielle et c'est l'un des grands challenges de nos jours.

Le germanène est un de ces matériaux qu'on ne peut pas exfolier à partir du matériau 3D. Il a reçu l'attention des chercheurs scientifiques ces dernières années et il a été synthétisé sur différentes substrats. Le travail de cette thèse qui est présentée dans cette mémoire est essentiellement expérimental et réalisé au sein de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M-UMR7361. Il porte sur la croissance d'un feuillet de germanène sur un substrat Al(111), sur une compréhension détaillée de sa croissance et sur sa fonctionnalisation par des molécules de fullerène C_{60} . Ce travail a été fait en collaboration étroite avec le groupe de simulations numériques dirigé par le professeur Philippe Sonnet de l'IS2M.

L'ensemble du travail fait au cours de cette thèse sera présenté comme suit :

Le chapitre I de cette mémoire est consacré à introduire le sujet, la motivation pour ce travail et à l'état de l'art, en décrivant les travaux réalisés par différents groupes ayant publié sur le germanène.

Le chapitre II de cette mémoire est dédié à la présentation du dispositif expérimental sous ultravide dans lequel les expérimentations ont été menées. Les techniques de préparations, de dépôts et de contrôle sont également décrites ainsi que les différentes techniques d'analyse tel que la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la diffraction de photoélectrons (XPD), la diffraction des électrons lents (LEED), la microscopie à effet tunnel (STM) et la diffusion d'ions de basse énergie (LEIS).

Le chapitre III est consacré à la croissance du germanène sur un substrat Al(111). Une première partie du chapitre sera consacrée à la formation d'une couche complète de germanène, de périodicité (3x3) par rapport à la période (1x1) de la surface Al(111), pour laquelle nous avons suivi une démarche historique détaillée en incorporant les connaissances progressivement apportées par ce travail de thèse. Dans une deuxième partie, nous avons tenté de comprendre les conditions de formation d'une autre phase, de période ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) par rapport à la période (1x1) de la surface Al(111), minoritaire, observée durant les dépôts de Ge/Al(111). Cette phase se forme pour des quantités déposées bien inférieures à celles nécessaires pour faire le tapis de germanène, mais persiste localement dans certaines conditions expérimentales de préparations. Nous avons réalisé de nombreuses expériences en jouant sur des facteurs de croissance tels que la température du substrat, la quantité de Ge déposée et le taux d'évaporation du Ge pour obtenir l'une ou l'autre des phases seulement.

Le chapitre IV présente une étude expérimentale et théorique de la fonctionnalisation de la couche de germanène déposée sur Al(111) avec des molécules de fullerènes C₆₀. Dans ce travail, nous avons étudié les sites d'adsorption individuels des molécules C₆₀ sur germanène/Al(111) pour ensuite réaliser une couche complète de ces molécules. Ainsi, nous nous sommes attachés à l'étude de la structure atomique et électronique d'une monocouche de C₆₀ sur Ge/Al(111).

Une conclusion sera donnée en fin de document.

Chapitre I

*Etat de l'art sur le système
germanène*

I. Etat de l'art sur le système Germanène

Le graphène, un matériau bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille sur un plan unique, a attiré une attention primordiale dans le domaine de la science et de la technologie. Une des caractéristiques physiques du graphène est une extraordinaire mobilité des porteurs de charges. Cette propriété est associée à une structure électronique particulière aux points K de la zone de Brillouin du graphène, en cônes de Dirac. La découverte du graphène ouvre la voie à la conception de dispositifs ayant des propriétés physiques et chimiques nouvelles et à des applications potentielles extrêmement intéressantes [1]–[3]. La découverte de ce matériau exceptionnel a été le point de départ de très nombreuses études, expérimentales et théoriques sur d'autres matériaux pouvant potentiellement croître sous une forme 2D. Les études théoriques prévoient que des structures 2D de nombreux éléments peuvent exister, sous une forme libre tout au moins, et présenter des propriétés intéressantes.

Parmi ces matériaux 2D potentiellement réalisables, on trouve ceux de la colonne IV du tableau de Mendeleïev, à savoir : le silicène et le germanène qui sont des couches bidimensionnelles monoatomiques de Si et de Ge, respectivement, de structure en nids d'abeille comme illustré en Figure 1(a). Il a été montré théoriquement que les structures stables de silicène et de germanène en free-standing (libre, sans support) présentent une corrugation ou buckling contrairement au graphène où les atomes de carbone préfèrent être tous dans le même plan, formant des liaisons sp^2 [4], [5]. Les atomes de Si et de Ge occuperaient ainsi alternativement deux plans décalés de ΔZ comme cela est montré en Figure 1(b). Cette corrugation peut prendre des valeurs différentes selon la méthode de calcul utilisée ou le support sur lequel la croissance est prévue. Cahangirov et al. [5] montrent dans une étude basée sur des calculs de DFT que les atomes de Si et de Ge peuvent rester stables dans une structure en nids d'abeille présentant une corrugation faible ("low buckling"), avec un ΔZ de 0,44 Å et 0,64 Å pour silicène et germanène en free-standing, respectivement. Le paramètre de maille du silicène et du germanène, en free-standing présentant ainsi un "low-buckling", est prédit être entre 3,83 et 3,86 Å pour silicène et 3,97 et 4,02 Å pour germanène, selon la méthode de calcul utilisée. Ceci correspond à une distance entre les atomes les plus proches de 2,25 et 2,28 Å pour les atomes de Si et de 2,38 et 2,42 Å pour les atomes de Ge [5], [6].

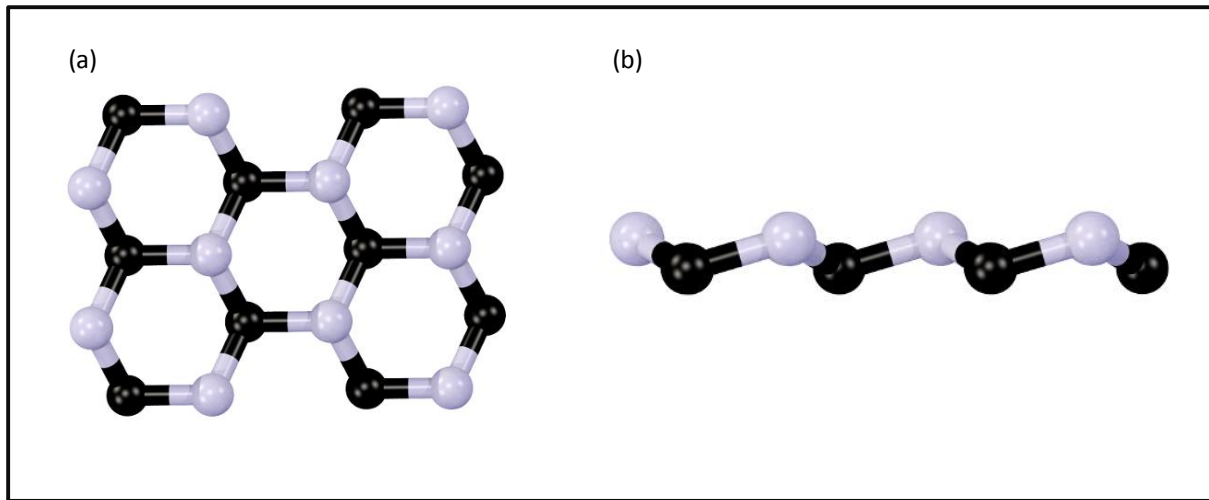


Figure 1 : (a) vue de dessus de la structure nids d'abeille du silicène et du germanène en feuillet libre (freestanding) et (b) vue de côté de la structure du silicène et du germanène montrant la corrugation (buckling).

La mobilité dans ces matériaux 2D est estimée être élevée comme dans le cas du graphène. La vitesse de Fermi calculée sur des structures 2D de silicène et de germanène présentant un "low buckling" est d'environ 10^6 m/s [5], [7] ce qui est similaire à celle calculée pour le graphène. La structure électronique aux points K de ces systèmes 2D présente une dispersion en forme de cône de Dirac [5], [6], [8]. En plus de la mobilité élevée, ces matériaux devraient avoir des propriétés particulières telles que l'effet Hall de spin (Quantum Spin Hall Effect : HQSE). En effet, dans un système à effet Hall quantique de charges, l'application d'un champ magnétique externe provoque le déplacement des charges (électrons) sur des contours bien définis. Contrairement à l'effet Hall quantique de charges, l'effet Hall quantique de spin ne conduit pas à un simple déplacement des charges au niveau du bord d'un conducteur mais il sépare aussi les charges en fonction de leur spin et surtout ne nécessite pas un champ magnétique externe [8]. Un champ magnétique interne qui se couple au spin des électrons est induit par le couplage spin-orbite. Dans ce cas, la présence d'un champ électrique suffit pour avoir l'effet Hall de spin. Enfin, le couplage spin-orbite, primordial dans l'effet Hall de spin, augmente avec le numéro atomique des espèces chimiques constituant l'échantillon et c'est pour cela le silicène et le germanène sont des matériaux 2D très attractifs par comparaison avec le carbone (graphène) pour l'observation du QSHE.

En outre, les calculs DFT montrent que les structures 2D de silicène et de germanène ayant un "low buckling" sont des semi-conducteurs à bande interdite (ou gap) nulle, similaire au graphène [5]–[7]. Selon les paramètres de maille utilisés par Liu et al [6], un gap de 1,55

meV est prédit pour silicène en "low buckling" et un gap légèrement plus grand est prédit pour le germanène en "low buckling" et qui est de 23,9 meV. Ces valeurs sont assez grandes en les comparant à celle du graphène, qui est inférieure à 0,05 meV [8]. D'autre part, dans une étude faite par O'Hare et al. [9], l'ouverture d'une bande interdite et la modification de la bande interdite sous l'effet d'un champ électrique sont prédits dans un matériau 2D présentant un buckling et déposé sur un substrat. Une telle commutation sous l'effet d'un champ électrique peut être utilisée dans différents dispositifs électroniques tels que des transistors à effet de champ fabriqués à partir des cristaux 2D. La possibilité de contrôler la valeur de la bande interdite peut se faire aussi à partir du choix du substrat. Dans certains cas, une interaction forte entre le substrat et le cristal 2D peut supprimer la bande interdite. En revanche, lorsque l'interaction est faible entre le substrat et le cristal 2D déposé par-dessus, la bande interdite peut subsister.

Tous ces éléments font que le silicène et le germanène pourraient être des bons candidats pour intégrer l'industrie électronique actuelle et avoir des applications prometteuses. Toutefois, le silicène et le germanène n'existent pas à l'état naturel sous forme libre (free-standing). Et, contrairement au graphène ou d'autres matériaux 2D, ils ne peuvent pas être exfoliés du matériau massif. Leur réalisation en feuillets libres reste un défi pour le moment. La synthèse de silicène et de germanène doit être faite d'une façon artificielle et sur un substrat adéquat. Il est bien entendu que le rôle du substrat est particulièrement important, car il détermine souvent la symétrie du système 2D déposée par-dessus, le buckling de la couche 2D, le transfert de charge entre la couche et le substrat, ainsi que d'autres propriétés.

Dans la dernière décennie, de nombreuses recherches se sont concentrées sur le silicène [10]–[20]. Des résultats parfois contradictoires ont été annoncés, suscitant de grands débats sur l'existence et les propriétés de ces feuillets de silicène. Malgré ces controverses, on pourrait dire que l'étude de ce système 2D silicène était un bon choix vu qu'en 2015, la première preuve d'un transistor à effet de champ à base de silicène a été démontrée [21]. Toutefois, Ce dispositif en silicium nécessite des améliorations pour ajuster la structure de bande et optimiser le transport de charge. C'est ainsi que l'espoir des chercheurs repose sur les recherches futures en ingénierie d'interface qui pourraient être des voies prometteuses pour perfectionner ce dispositif.

En parallèle avec ces travaux, nous avons proposé d'explorer la croissance du germanène, prédit être l'analogue du silicène mais à base de germanium. Des efforts

expérimentaux ont été faits pour faire croître du germanène sur des différents substrats. Plusieurs surfaces métalliques ont été d'abord choisies comme substrat pour déposer du germanène à savoir : Ag(111), Pt(111), cristal Ge₂Pt, Au(111), Al(111) et Cu(111). Plus tard, germanène a été déposé sur MoS₂, substrat présentant une bande interdite et sur Sb(111), un semi-métal.

I.1. Le système Ge/Ag(111)

En 2000, Oughaddou et al. [22] ont choisi un cristal d'Ag(111) comme substrat pour déposer du germanium. Ils montrent dans leur étude qu'un dépôt de 1/3 MC (monocouche) de germanium induit une surstructure ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° pour laquelle les atomes de Ge sont incorporés dans la première couche d'argent du substrat formant un alliage de surface ordonné Ag₂Ge. Cette surstructure ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° a été observée en LEED. Par contre, aucun contraste chimique n'a été observé entre les atomes de Ge et d'Ag sur les images STM à haute résolution atomique. Les atomes de Ge sont absolument indiscernables de ceux d'Ag à toutes les tensions après un dépôt de 1/3 MC de Ge. Ce modèle structural a été justifié par des calculs d'énergie totale ab-initio et des mesures de spectroscopie de photoémission. Les calculs d'énergie totale en ab-initio montrent une préférence pour des atomes de Ge de se trouver dans des sites de substitution remplaçant certains atomes d'Ag de la surface. Et les mesures de photoémission indiquent un caractère métallique pour les atomes de Ge de substitution induit par des interactions avec les atomes d'Ag. Les données de photoémission montrent que les densités électroniques locales sur les sites de Ge et de Ag sont presque les mêmes pour les deux éléments expliquant ainsi le manque de contraste entre ces différents sites de la phase ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° sur les images STM.

Après cette étude, plusieurs groupes [23], [24] ont affirmé qu'un dépôt de 1/3 MC de Ge sur Ag(111) est un alliage de surface et que les résultats obtenues sont cohérents avec la surstructure ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° observé en LEED par Oughaddou et al [22]. Au-delà de 1/3 MC de Ge, une nouvelle phase commence à apparaître. Les images STM obtenues sur cette phase à température ambiante par Wang et al. [24] montrent des ondulations périodiques à longue distance sous forme de vallées et de collines sur lesquelles une structure hexagonale de périodicité ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) est observée. Cette structure ondulée a été également observée en STM dans une étude récente faite par Lin et al. [25] qui l'ont interprété comme étant une couche de

Ge pur. Les images STM de Lin et al. sont acquises à 77k et montrent un contraste en nids d'abeilles avec une périodicité ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) au lieu du contraste hexagonal observé par Wang et al. pour la même phase [24].

L'étude de Lin et al. [25] ne contredit pas le fait qu'à 1/3 MC de Ge il y a formation d'un alliage de surface de type Ag_2Ge . Par contre ils suggèrent qu'un processus de démixtion se produit avec l'augmentation de la quantité de Ge déposée. Tout au début d'un dépôt de Ge, les atomes d'Ag empilés forment des îlots près des marches du substrat. Avec l'augmentation de la quantité de Ge, une nouvelle phase constituée des ondulations irrégulières apparaît. Ces ondulations s'organisent avec la progression du dépôt de Ge pour atteindre une phase complètement ordonné à environ 0,74 MC et obtenir ainsi la phase ondulée décrite dans les études précédentes [24], [26]. Lin et al. poursuivent dans leur démarche et montrent qu'avec un dépôt de Ge supplémentaire, la phase de Ge ondulée se transforme à son tour en une phase qu'ils ont appelé "quasi-free-standing". C'est une transition brutale sans aucune phase intermédiaire entre les deux phases citées. Il est à signaler que la phase quasi-free-standing est aussi une monocouche de Ge, observée sur une surface ayant un recouvrement estimé de 1,08 MC. Malgré les ondulations observées en STM, cette phase est ordonnée à grande distance comme l'indique la présence d'un diagramme de diffraction des électrons lents. Le paramètre de maille de cette phase extrait du diagramme de diffraction d'électrons lents est estimé à 3,91 Å. Cette valeur est assez proche de la valeur théorique pour du germanène free-standing. Enfin, Lin et al. montrent qu'au niveau de la structure électronique, cette phase conserve certaines caractéristiques prédites pour le germanène free-standing bien qu'elle soit affectée par le substrat Ag qui est en-dessous.

I.2. Le système Ge/Pt(111)

Dans une autre étude, un nouveau substrat a été proposé par Li et al. [27] pour déposer du germanène : le platine Pt(111). Le choix du substrat a été basé sur sa faible interaction à l'interface avec des feuillets bidimensionnels adsorbés, tel que le graphène, par rapport à d'autres métaux. Le germanium a été déposé sur Pt(111) à température ambiante. L'échantillon a été recuit ensuite à une température comprise entre 600 K et 750 K pendant 30 min pour obtenir une surface ordonnée. Ils ont choisi de faire le recuit à une température en

dessous de 800 K pour éviter la formation d'un alliage de surface Ge-Pt [28]. Par la suite, la surface a été caractérisée en LEED, en STM et par des calculs de DFT.

En LEED, ils observent une superstructure ($\sqrt{19 \times \sqrt{19}}$ R23,4°) sur le système Ge/Pt(111) [27]. Les images STM correspondantes à haute résolution atomique montrent deux protubérances par cellule unité, ayant cependant des intensités différentes. Cette différence de brillance pourrait indiquer que ces deux protubérances ne sont pas à la même hauteur par rapport au plan du substrat. La différence de hauteur est de 0,6 Å. Cette valeur est proche de la valeur du buckling prédit pour une couche de germanène en free-standing [5]. Une ligne de scan suivant les protubérances les plus brillantes de l'image STM révèle une périodicité dans le plan de l'échantillon de 12 Å. Cette distance correspond bien à une périodicité de surface ($\sqrt{19 \times \sqrt{19}}$) par rapport au substrat Pt(111), en accord avec l'observation en LEED. Parallèlement, Li et al. proposent un modèle structural théorique qui décrit cette reconstruction et qui est compatible avec les données expérimentales. Le modèle proposé est une reconstruction (3x3) du germanène sur une ($\sqrt{19 \times \sqrt{19}}$) du Pt(111), la maille (3x3) du germanène étant définie par rapport au germanène free-standing prédit théoriquement. La maille élémentaire est formée de 18 atomes de Ge disposée en nids d'abeilles dont 3 atomes de Ge sont soulevés par rapport aux autres atomes de la maille. Ces atomes soulevés donnent le contraste brillant en STM. Le calcul de la fonction de localisation électronique (ELF) montre que les atomes de Ge adjacents forment des liaisons covalentes attestant la formation d'une couche de germanène 2D continue sur la surface de Pt(111).

Li et al. n'évoquent pas la formation d'un alliage de surface, les Ge n'interagissant pas avec le substrat. Cependant, il est à noter que la même structure, ($\sqrt{19 \times \sqrt{19}}$) R23,4° à deux domaines tournés de 13,2°, a été observée précédemment en LEED par Ho et al [28]. Dans cette étude, un échantillon de Ge/Pt(111) a été recuit à 900-1200 K pour former un alliage de surface Ge-Pt visant à obtenir un catalyseur à longue durée de vie. Il a été montré que le cliché LEED ne présentait aucune tache de diffraction, même pas la (1x1) du substrat Pt(111) pour des systèmes de Ge/Pt(111) recuits à des températures égales ou inférieures à 800 K. La structure ($\sqrt{19 \times \sqrt{19}}$) R23,4° apparaît en LEED seulement après recuit à 900 K, en opposition avec les observations de Li et al. Par photoémission, Ho et al. ont montré qu'après recuit à des températures comprises entre 900 K et 1200 K, l'intensité des raies du Ge a chuté d'une manière significative par rapport à ce qu'elle était avant recuit. Ceci a été expliqué par le fait que certains atomes de Ge diffusent profondément dans le volume lors du chauffage à 900-1200 K alors que le reste des atomes de Ge forment un alliage à la surface, de sorte que les

atomes de Ge sont incorporés par substitution dans la couche supérieure du substrat Pt(111). Les images STM montrent que la longueur du vecteur unitaire pour cette superstructure est 12,1 Å qui est équivalent à $\sqrt{19}$ fois la longueur du vecteur unitaire de Pt (2,77 Å). Le modèle attribué à ces images STM montre que les atomes de Ge sont dans le même plan que les atomes Pt et qu'il n'y a qu'un atome de Ge dans chaque cellule ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$). Ainsi, ce modèle est différent de ce qui a été proposé ultérieurement par Li et al. Li et al. indiquent dans leur étude, que le modèle proposé par Ho et al. ne décrit pas leurs observations expérimentales.

Plus récemment, Švec et al. [29] ont étudié une surstructure ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) $R23.4^\circ$ induite par un dépôt de Si sur Pt(111). Ce résultat sera mis en parallèle avec celui obtenu pour le germanium. Les images STM montrent que certaines parties de la surstructure $\sqrt{19}$ semblent être une continuation de surface de la structure (1x1) du Pt(111), modifiée par la présence des formes triangulaires avec des contrastes clairs et sombres. Les lignes de scan tracées sur ces images STM révèlent que la phase ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) et la surface nue du Pt(111) sont situées dans la même couche atomique. Cela indique que les atomes de Si sont probablement incorporés dans la surface de Pt (111). De plus, ils suggèrent d'après leurs mesures de photoémission (réalisées à $h\nu = 150$ eV), que tous les atomes de Si ont un environnement chimique très similaire ainsi qu'une forte hybridation avec leur support Pt(111). Sur la base de calculs théoriques, ils proposent un modèle formé des tétramères de Si_3Pt pour décrire cette surstructure. En s'inspirant de cette interprétation, ils suggèrent que la configuration ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) observé sur le système Ge/Pt(111) est aussi un alliage de surface de type Ge_3Pt .

Toujours pour le système Pt-Ge, Bampoulis et al. [30] assument avoir formé une couche de germanène en déposant du Pt sur un substrat de Ge(110). Un dépôt de quelques monocouches de Pt sur Ge(110) suivi d'un recuit à des températures voisines de 1100 K conduit à la formation de gouttes liquides qui cristallisent à température ambiante en nano-cristaux 3D sur le substrat Ge(110). Le diagramme de phase prévoit la formation d'alliages Ge-Pt lors du refroidissement des gouttes, dont sont constitués les nano-cristaux 3D, de composition Ge_2Pt . La couche superficielle de ces cristaux 3D observée en STM, présente une structure en nids d'abeille ayant un paramètre de maille de $4,4 \pm 0,2$ Å et la distance entre les voisins les plus proches est de $2,5 \pm 0,1$ Å. La différence de hauteur entre l'atome le plus brillant et le plus sombre du nid d'abeille est de $0,2$ Å. Les données expérimentales de cette couche superficielle semblent en accord avec les prédictions théoriques obtenues pour le germanène en free-standing, hormis que le buckling observé expérimentalement de $0,2$ Å est inférieur à celui prédit théoriquement pour le germanène en free-standing qui est de $0,64$ Å.

Les mesures de spectroscopie par effet tunnel révèlent que la couche atomique située sous la couche en nid d'abeille est plus métallique que la couche en nid d'abeille elle-même. Ces observations sont compatibles avec un modèle formé par un réseau hexagonal constitué des atomes métalliques (dans ce cas des atomes de Pt) sur lequel une couche semi-conductrice avec un réseau en nids d'abeille est posé. Bampoulis et al. ont proposé que la couche de surface de ces cristaux Ge_2Pt est une couche de germanène.

I.3. Le système Ge/Au(111)

En 2014 un autre groupe a choisi le substrat Au(111) pour faire croître du germanène [31]. Ce choix a été basé sur le fait que le substrat d'or pourrait éviter la formation d'un alliage. Cette conclusion provient d'une étude réalisée sur le système inverse, Au/Ge(111), pour lequel les atomes d'Au ne forment pas d'alliage avec le substrat Ge(111) [32]. Concernant le système Ge/Au(111), le LEED correspondant à une monocouche de Ge déposée sur un substrat d'Au(111) maintenu à 473 K, montre des taches de diffraction assez complexes. Dávila et al. [31] ont interprété ces taches de diffraction comme étant une combinaison de trois phases distinctes de périodicités : $(\sqrt{7}\times\sqrt{7}) R19,1^\circ$, (5×5) et $(\sqrt{19}\times\sqrt{19}) R23,4^\circ$ par rapport à la (1×1) du substrat d'Au(111). Cependant en STM, les images ne montrent que la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$. Les mesures de niveau de cœur de Ge 3d acquises à une énergie de photons $h\nu = 135$ eV sur des dépôts de Ge faites à 473 K, ont été interprétées avec une composante unique étroite. Dávila et al ont conclu à la présence d'un environnement unique pour les atomes de germanium à la surface. Ainsi, ils ont proposé un modèle pour décrire la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ observé expérimentalement. Ce modèle est identifié comme étant une reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ du germanène au-dessus d'une surface $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ d'Au(111). Ici encore, d'autres résultats expérimentaux viennent apporter des informations complémentaires, avec des conclusions différentes quant à la formation d'alliage Ge-Au.

En effet, en 2017 Wang et Uhrberg [33] indiquent dans une étude faite sur le système Ge/Au(111) que certains atomes de Ge diffusent dans le substrat d'Au (111) lors du recuit à 573 K d'un dépôt de Ge fait à température ambiante. Ces conclusions semblent en accord avec des mesures plus anciennes de dépôt de Ge sur Au(111) réalisées par Cantero et al [34] et par Zhuang et al. [35]. Ces derniers déclarent que lorsque la température du substrat est inférieure à 350 K, il y a tendance à la formation de clusters de Ge sur le substrat Au(111).

Pour des températures du substrat de 400K, une monocouche ordonnée de Ge se forme. Enfin, pour une température de substrat de 600 K durant un dépôt, un mélange Ge-Au se forme au lieu d'un film de Ge pur. Cette température est très voisine de celle de 573 K utilisée pour le recuit par Wang et Uhrberg [33]. Dans l'étude de Wang et Uhrberg, seules les taches de diffraction de la (1x1) du substrat Au(111), atténué par un dépôt d'une monocouche de Ge, sont observées à température ambiante. Un recuit ultérieur du dépôt de Ge à 573 K entraîne la formation des taches ordonnées donnant lieu à un diagramme compliqué. Pour décrire cette périodicité observée en LEED, ils ont proposé le motif $\begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 8 & -14 \end{pmatrix}$. En STM, les images montrent une couche ordonnée, caractérisée par une alternance périodique de longues (34,1 Å) et de courtes (14,1 Å) distances entre les protubérances brillantes. Ces images STM sont compatibles avec la phase observée en LEED pour laquelle les valeurs correspondantes sont 35 Å et 14,4 Å. Cependant, les mesures en XPS ($h\nu = 135$ eV) montrent une nouvelle composante sur le spectre de Ge 3d, ce qui n'a pas été reporté dans les mesures faites par Dávila et al. sur une monocouche de Ge sur Au(111) réalisé à 473 K [31]. De plus, Wang et Uhrberg montrent que la bande de dispersion parabolique, observée en ARPES après un dépôt de 1ML de Ge recuit à 573 K, persiste après plusieurs cycles de décapage et de recuit. Ils l'ont attribuée à la structure électronique d'un alliage Au-Ge dans le volume du substrat Au et non pas à un empilement de couche de germanène en surface comme étant décrit dans la référence [36]. Les résultats expérimentaux de Wang et Uhrberg conduisent ainsi à l'image suivante sur le système Ge/Au(111) préparé dans les conditions de cette étude : le recuit initial du substrat Ge/Au(111) à 573 K ne conduit pas seulement à une structure ordonnée d'une couche de Ge en surface, mais également à une diffusion de certains atomes de Ge dans le cristal Au.

I.4. Le système Ge/Cu(111)

Dans une étude récente et originale, Quin et al. [37] montrent un moyen pour limiter l'influence d'un substrat métallique sur une couche 2D de germanène. Ce moyen consiste à insérer une couche tampon entre le germanène et le substrat afin de découpler la couche de Ge de son support. En effet, une étude théorique montre qu'une forte hybridation entre la couche de Ge et un substrat métallique peut modifier et même détruire la forme de la structure de bande en cône de Dirac prévue théoriquement pour le germanène en free-standing [38]. Partant d'une monocouche de Ge sur Cu(111), Qin et al. [37] montrent que cette monocouche

est une (1x1) du germanène quoique cette monocouche ne présente pas un buckling et les mesures de conductivité différentielle (dI/dV) montrent que cette couche perd les caractéristiques de l'état de Dirac. De manière surprenante, une courbe de conductivité différentielle en forme de V est obtenue pour un dépôt de bicouche de Ge. Toutefois, le minimum de la courbe n'atteint pas totalement la valeur zéro au point de Dirac. Par contre, les calculs de densité de charge montrent que la couche supérieure de germanène est découplée électroniquement du substrat Cu(111) par la couche inférieure de germanène, qui sert de couche tampon. Ce travail réalisé par Quin et al. montre que le matériau germanène pourra exister, avec des caractéristiques intéressantes, et suggère qu'il pourra être formé de manière découplée de son substrat de croissance. Ils proposent donc une solution intéressante pour la croissance de systèmes 2D sur un substrat métallique. Toutefois, une étude détaillée et claire de la croissance de la première couche de Ge sur un substrat métallique est toujours nécessaire pour estimer le degré d'hybridation avec son support.

I.5. Le système Ge/MoS₂

Ce problème crucial d'interaction ou hybridation des états du germanène avec ceux de son support a amené certains scientifiques à réaliser la croissance sur un substrat semi-conducteur. Un substrat très intéressant aurait pu être le MoS₂. En 2016 Zhang et al. [39] ont annoncé que le germanène peut croître sur MoS₂. Ils ont annoncé que celui-ci commence à croître près des défauts préexistants sur la surface de MoS₂ pour ensuite être étalé sur toute la surface. Les images STM montrent une structure hexagonale ayant une périodicité de $3,8 \pm 0,2$ Å différent de celle mesurée sur le substrat MoS₂ avant dépôt de Ge ($3,16$ Å). Les mesures de conductivité logarithmique différentielle (dI/dV) faites sur cette couche montrent une forme en V bien définie. La conductivité différentielle est proportionnelle à la densité d'états pour des tensions d'échantillon faibles. Par conséquent, ils suggèrent que la densité d'état de cette couche observée en STM présente également une forme en V, qui est l'une des caractéristiques d'un système de Dirac 2D. Ces observations ont été appuyées par des calculs de DFT. Ils ont proposé un modèle compatible avec toutes ces observations expérimentales. Il est à noter que le germanène utilisé ici, a été contracté latéralement d'environ 5% par rapport au germanène free-standing ayant un paramètre de maille de $3,97$ Å. Le modèle consiste d'une (5x5) de la cellule unitaire du germanène placée sur une (6x6) de la cellule unitaire de

MoS₂ ayant une constante de réseaux de 3,18 Å. Toutefois, à propos de la forme en V observée de la densité d'état, qu'elle soit expérimentalement par STS ou bien prédite théoriquement, elle n'est pas totalement nulle au point de Dirac. Ceci indique qu'une monocouche de Ge sur MoS₂ ne présentera pas forcément toutes les propriétés attendues et attribuées au germanène libre.

I.6. Le système Ge/Sb(111)

Un substrat semi-métallique a également été choisi pour déposer du germanène en 2016: l'antimoine Sb(111) [40]. Comme pour le substrat MoS₂, le choix du substrat Sb(111) a été guidé par le fait que la densité d'états électroniques d'un semi-métal est faible, ce qui probablement n'affectera pas beaucoup la structure intrinsèque et les propriétés électroniques du germanène. Le germanène a été déposé sur un substrat Sb(111) maintenu à 470 K. A cette température de substrat, ils observent en STM des feuillets de monocouche de Ge formés des domaines de germanène en mosaïque au lieu d'un feuillet continu de germanène. Sur ces domaines en mosaïque, ils observent une structure atomique hexagonale ayant un paramètre de maille de $0,40 \pm 0,01$ nm. Ce paramètre de maille est en accord avec la valeur théorique du germanène en free-standing. Ils suggèrent donc que ces domaines en mosaïque sont bien des domaines de (1x1) du germanène. Toutefois, la couche de Ge manque d'ordre à longue distance, ce qui explique que seules les taches (1x1) du Sb(111) sont observées en LEED. Des calculs DFT proposent un modèle compatible avec les observations faites en STM. La structure adoptée dans ce modèle présente un buckling de 0,67 Å, presque identique à celui du germanène en free-standing (0,64 Å). Il est également annoncé dans cet article que la couche de germanène n'interagit que faiblement avec le substrat Sb(111), vu que la distance la plus courte entre les atomes de Ge et le substrat Sb est de 3,65 Å, distance considérée trop grande pour une liaison chimique. D'après ces résultats, les auteurs ont abouti à la conclusion que la couche de germanène maintient sa configuration de free-standing sur le substrat Sb(111), ce qui implique que les propriétés électroniques désirées du germanène peuvent être préservées.

I.7. Le système Ge/Al(111)

En 2015, notre équipe a proposé le substrat d'aluminium Al(111) comme un substrat alternatif pour déposer du germanène [41]. A l'époque, seuls les substrats métalliques étaient connus comme supports de germanène. L'aluminium est un métal simple et le cristal d'Al(111) ne présente pas de reconstruction de surface, ni pas de liaisons pendantes directionnelles. D'où, l'interaction entre le substrat Al(111) et la couche de Ge pourra être faible. Nous reviendrons sur cette motivation dans le chapitre II dans lequel sont présentées nos expériences en détail. Nous présenterons également les résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres groupes qui ont travaillé sur le système Ge/Al(111).

Références Bibliographiques

- [1] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, et P. Kim, « Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene », *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 201-204, nov. 2005, doi: 10.1038/nature04235.
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene », *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 197-200, nov. 2005, doi: 10.1038/nature04233.
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « The electronic properties of graphene », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, n° 1, p. 109-162, janv. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [4] K. Takeda et K. Shiraishi, « Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 20, p. 14916-14922, nov. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.14916.
- [5] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, et S. Ciraci, « Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 23, p. 236804, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.236804.
- [6] C.-C. Liu, W. Feng, et Y. Yao, « Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, n° 7, p. 076802, août 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.076802.
- [7] M. Houssa, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, et A. Stesmans, « Electronic properties of two-dimensional hexagonal germanium », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 8, p. 082111, févr. 2010, doi: 10.1063/1.3332588.
- [8] A. Acun *et al.*, « Germanene: the germanium analogue of graphene », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, n° 44, p. 443002, nov. 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/44/443002.
- [9] A. O'Hare, F. V. Kusmartsev, et K. I. Kugel, « A Stable "Flat" Form of Two-Dimensional Crystals: Could Graphene, Silicene, Germanene Be Minigap Semiconductors? », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 2, p. 1045-1052, févr. 2012, doi: 10.1021/nl204283q.
- [10] B. Lalmi *et al.*, « Epitaxial growth of a silicene sheet », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 22, p. 223109, nov. 2010, doi: 10.1063/1.3524215.
- [11] A. Kara *et al.*, « A review on silicene — New candidate for electronics », *Surface Science Reports*, vol. 67, n° 1, p. 1-18, janv. 2012, doi: 10.1016/j.surfrep.2011.10.001.
- [12] G. L. Lay, P. D. Padova, A. Resta, T. Bruhn, et P. Vogt, « Epitaxial silicene: can it be strongly strained? », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, n° 39, p. 392001, sept. 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/39/392001.
- [13] H. Jamgotchian *et al.*, « Growth of silicene layers on Ag(111): unexpected effect of the substrate temperature », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, n° 17, p. 172001, avr. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/17/172001.
- [14] B. Feng *et al.*, « Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111) », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 7, p. 3507-3511, juill. 2012, doi: 10.1021/nl301047g.
- [15] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, et Y. Yamada-Takamura, « Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 24, p. 245501, juin 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.245501.
- [16] T. Morishita, M. J. S. Spencer, S. Kawamoto, et I. K. Snook, « A New Surface and Structure for Silicene: Polygonal Silicene Formation on the Al(111) Surface », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 42, p. 22142-22148, oct. 2013, doi: 10.1021/jp4080898.
- [17] S. Cahangirov *et al.*, « Electronic structure of silicene on Ag(111): Strong hybridization effects », *Phys. Rev. B*, vol. 88, n° 3, p. 035432, juill. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.035432.

- [18] R. Arafune *et al.*, « Structural transition of silicene on Ag(111) », *Surface Science*, vol. 608, p. 297-300, févr. 2013, doi: 10.1016/j.susc.2012.10.022.
- [19] G. Prévot *et al.*, « Formation of silicene on silver: Strong interaction between Ag and Si », *physica status solidi (b)*, vol. 253, n° 2, p. 206-217, 2016, doi: 10.1002/pssb.201552524.
- [20] G. Prévot, R. Bernard, H. Cruguel, et Y. Borensztein, « Monitoring Si growth on Ag(111) with scanning tunneling microscopy reveals that silicene structure involves silver atoms », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 21, p. 213106, nov. 2014, doi: 10.1063/1.4902811.
- [21] L. Tao *et al.*, « Silicene field-effect transistors operating at room temperature », *Nature Nanotechnology*, vol. 10, p. 227, févr. 2015.
- [22] H. Oughaddou *et al.*, « Ge/Ag(111) semiconductor-on-metal growth: Formation of an Ag₂Ge surface alloy », *Phys. Rev. B* 62, 16653 (2000).
- [23] E. Golias, E. Xenogiannopoulou, D. Tsoutsou, P. Tsipas, S. A. Giamini, et A. Dimoulas, « Surface electronic bands of submonolayer Ge on Ag(111) », *Phys. Rev. B*, vol. 88, n° 7, p. 075403, août 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.075403.
- [24] W. Wang, H. M. Sohail, J. R. Osiecki, et R. I. G. Uhrberg, « Broken symmetry induced band splitting in the Ag₂Ge surface alloy on Ag(111) », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 12, p. 125410, mars 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.125410.
- [25] C.-H. Lin *et al.*, « Single-layer dual germanene phases on Ag(111) », *Phys. Rev. Materials*, vol. 2, n° 2, p. 024003, févr. 2018, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.2.024003.
- [26] H. Oughaddou *et al.*, « Germanium Adsorption on Ag(111): An AES-LEED and STM Study », *J. Nanosci. Nanotech.*, vol. 7, n° 9, p. 3189-3192, sept. 2007, doi: 10.1166/jnn.2007.677.
- [27] L. Li *et al.*, « Buckled Germanene Formation on Pt(111) », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 28, p. 4820-4824, juill. 2014, doi: 10.1002/adma.201400909.
- [28] C.-S. Ho, S. Banerjee, M. Batzill, D. E. Beck, et B. E. Koel, « Formation and structure of a (p 19 p 19) R 23 . 4-Ge / Pt (111) surface alloy », 2009.
- [29] M. Švec *et al.*, « Silicene versus two-dimensional ordered silicide: Atomic and electronic structure of Si- (19 × 19) R 23 . 4 ° /Pt(111) », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 20, p. 201412, mai 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.201412.
- [30] P. Bampoulis, L. Zhang, A. Safaei, R. van Gastel, B. Poelsema, et H. J. W. Zandvliet, « Germanene termination of Ge₂Pt crystals on Ge(110) », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 26, n° 44, p. 442001, nov. 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/44/442001.
- [31] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, et G. Le Lay, « Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene », *New J. Phys.*, vol. 16, n° 9, p. 095002, sept. 2014, doi: 10.1088/1367-2630/16/9/095002.
- [32] M. Göthelid *et al.*, « Geometry of the Ge(111)-Au($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30° reconstruction », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 7, p. 4470-4475, août 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.4470.
- [33] W. Wang et R. I. G. Uhrberg, « Investigation of the atomic and electronic structures of highly ordered two-dimensional germanium on Au(111) », *Phys. Rev. Materials*, vol. 1, n° 7, p. 074002, déc. 2017, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.1.074002.
- [34] E. D. Cantero *et al.*, « Growth of germanium on Au(111): formation of germanene or intermixing of Au and Ge atoms? », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 28, p. 18580-18586, 2017, doi: 10.1039/C7CP02949G.
- [35] J. Zhuang *et al.*, « Cooperative Electron-Phonon Coupling and Buckled Structure in Germanene on Au(111) », *ACS Nano*, vol. 11, n° 4, p. 3553-3559, avr. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b00687.

- [36] M. E. Dávila et G. Le Lay, « Few layer epitaxial germanene: a novel two-dimensional Dirac material », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 20714, août 2016, doi: 10.1038/srep20714.
- [37] Z. Qin *et al.*, « Direct Evidence of Dirac Signature in Bilayer Germanene Islands on Cu(111) », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 13, p. 1606046, avr. 2017, doi: 10.1002/adma.201606046.
- [38] Y. Wang *et al.*, « Does the Dirac cone of germanene exist on metal substrates? », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 28, p. 19451-19456, 2016, doi: 10.1039/C6CP03040H.
- [39] L. Zhang *et al.*, « Structural and Electronic Properties of Germanene on MoS₂ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, n° 25, p. 256804, juin 2016, doi: 10.1103/PhysRevLett.116.256804.
- [40] J. Gou *et al.*, « Strained monolayer germanene with 1 × 1 lattice on Sb(111) », *2D Mater.*, vol. 3, n° 4, p. 045005, sept. 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/4/045005.
- [41] M. Derivaz *et al.*, « Continuous Germanene Layer on Al(111) », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 4, p. 2510-2516, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00085.

Chapitre II

Les techniques expérimentales

II. Les techniques expérimentales

Introduction

Ce chapitre est composé de trois parties distinctes. Dans la première partie, nous présentons une description du bâti ultravide dans lequel les expérimentations ont été menées et la nécessité de l'ultravide. Dans une deuxième partie nous détaillerons les techniques de préparation, de dépôt et de contrôle tel l'épitanie par jet moléculaire MBE et la microbalance à quartz. Et dans la troisième partie, nous décrivons les techniques d'analyse utilisée durant cette thèse. Ces différentes techniques sont le microscope à effet tunnel (Scanning Tunnelling Microscopy STM), la diffraction des électrons lents (Low Energy Electron Diffraction LEED), la spectroscopie d'ions de basse énergie (Low Energy Ion Spectroscopy LEIS), la spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS) et la diffraction de photoélectrons (X-ray Photoelectron Diffraction XPD).

II.1. Le dispositif expérimental sous ultravide

L'ensemble des expériences effectuées durant ma thèse a été réalisé dans un bâti ultravide représenté par le schéma de la Figure II.1-1 . Ce bâti est composé de quatre chambres principales et de deux sas d'introduction. Ces chambres sont isolées les unes par rapport aux autres par des vannes. La pression dans les chambres principales est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} mbar. Et le transfert de l'échantillon d'une chambre à l'autre se fait à l'aide des cannes de transfert.

Les quatre chambres principales sont :

- La chambre d'analyse
- La chambre d'évaporation MBE
- La chambre STM
- La chambre de préparation des pointes STM

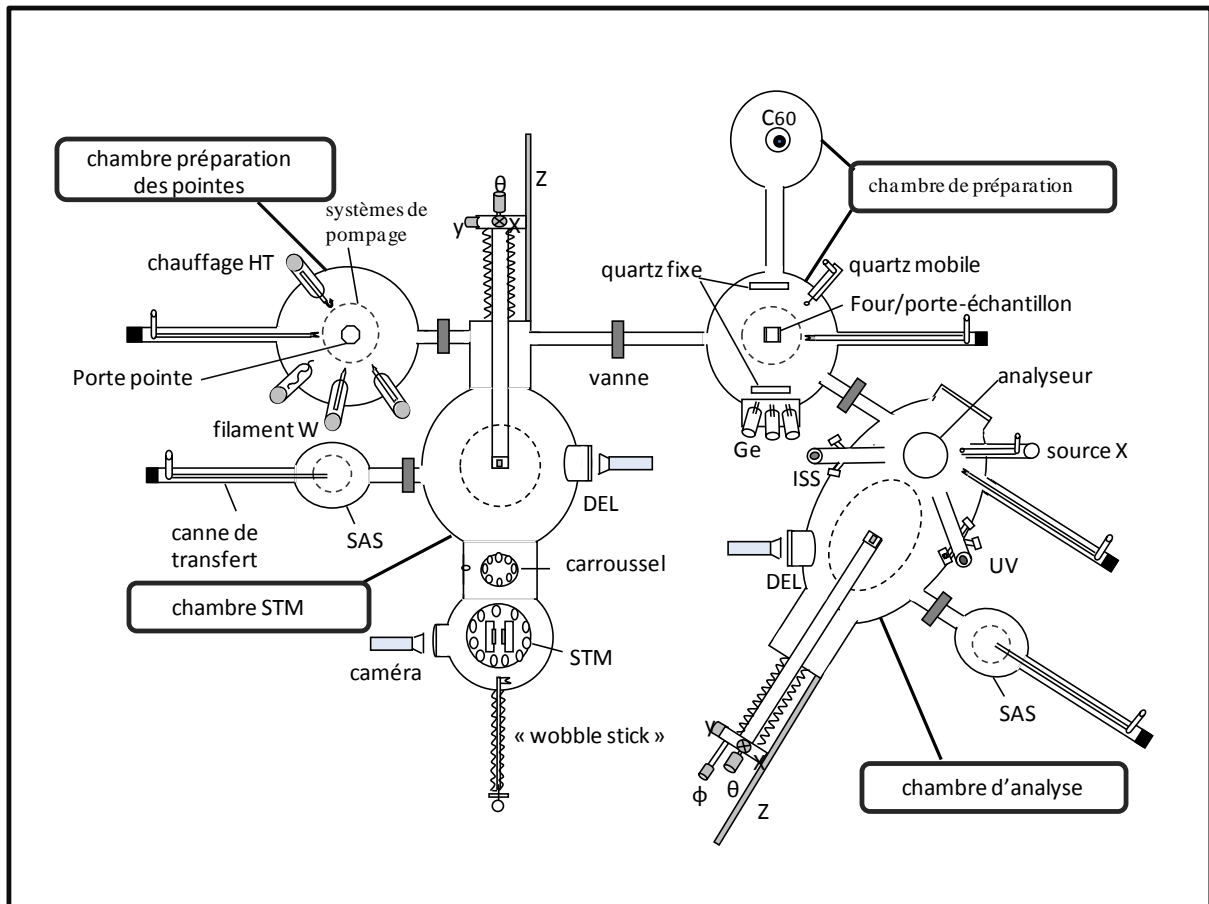


Figure II.1-1 : Schéma représentant le bâti ultravide

La chambre d'analyse est équipée par :

- Un manipulateur à 5 degrés de libertés (x, y, z, θ et φ) et un système de recuit.
- Une ligne de gaz reliée à une bouteille d'hélium ainsi qu'une bouteille de néon. La ligne d'hélium nous sert pour faire des mesures LEIS et celle de néon pour décaper l'échantillon pour ainsi avoir une surface propre d'un échantillon donné.
- Un diffractomètre à électrons lents (DEL) de marque Omicron®. Ce diffractomètre a été utilisé durant ma thèse pour faire des mesures du LEED.
- Une source XPS de rayons X : Mg- K_{α} : $h\nu = 1253.6$ eV et Al- K_{α} : $h\nu = 1486.6$ eV, obtenues en bombardant une anode Mg et Al respectivement, avec des électrons ayant une énergie de 15 keV.
- Un analyseur à hémisphères concentriques de rayon moyen 125 mm. Il est équipé d'un système de lentilles électrostatiques servant à focaliser le faisceau de photoélectrons, et ainsi faire varier le diamètre de la surface analysée. Elles

assurent également l'accélération ou la décélération des électrons pour que leur énergie cinétique soit compatible avec l'énergie de passage de l'analyseur. Les mesures XPS faites durant la thèse sont obtenues pour des énergies de passage de 20 ou 50 eV.

- Cet analyseur intègre un détecteur de photoélectrons composé de 7 multiplicateurs d'électrons de type Channeltron[®] situés au niveau du plan de sortie de l'analyseur.
- Un canon à ions de marque Omicron[®] ISE 100 qui sert de source d'ions pour le décapage de l'échantillon et comme source d'ions pour les mesures LEIS.

La chambre d'évaporation MBE comprend six cellules d'évaporation parmi lesquelles la cellule de Ge que nous avons utilisée durant ma thèse et trois balances à quartz (2 fixes et 1 mobile qui peut être placée au niveau de l'échantillon). Les cellules d'évaporation sont refroidies par une circulation d'eau lors d'un dépôt. De plus, un four est disponible dans la chambre pour réaliser des dépôts à températures variables entre 300 K et 800 K. Ce four est intégré au porte échantillon de la chambre qui se trouve face aux cellules d'évaporation. Cette chambre MBE intègre également une autre chambre dans laquelle nous avons placé une cellule de C₆₀.

La chambre STM comporte un microscope à effet tunnel (STM) de marque Omicron fonctionnant à température ambiante, un carrousel pour placer les pointes STM et les échantillons. De plus, la chambre contient un diffracteur LEED et un dispositif de chauffage de l'échantillon.

La chambre préparation des pointes comprend un filament de W et une électrode permettant de préparer in-situ les pointes STM par bombardement électronique afin de les chauffer avant utilisation dans le microscope. Ceci permet de les dégazer et de désorber l'éventuel résidu d'oxyde au bout des pointes.

Chaque chambre de ce bâti ultra vide est connectée à un système de pompage pour assurer le vide dans les chambres. Ce système est constitué de trois types de pompe :

- La pompe primaire ou la pompe à palette : elle amène un vide primaire de 10⁻² mbar. Cette pompe présente des limitations à ce stade là.
- La pompe turbo-moléculaire : son rôle est de baisser la pression de 10⁻² jusqu'au vide limite de l'ordre de 10⁻¹⁰ à 10⁻¹¹ mbar.

- La pompe ionique : elle permet de maintenir le vide dans la gamme des 10^{-11} mbar sans vibrations de l'ensemble expérimental pendant les mesures STM.

Cet environnement ultravide est indispensable à l'étude des surfaces pour deux raisons principales. D'une part, le travail sous ultra vide protège la surface des substrats des contaminants qui se trouve dans l'air ambiant (comme le carbone, l'oxygène et la vapeur d'eau), le plus longtemps possible. D'autre part, vu les techniques d'analyse utilisées, l'essentiel des informations acquises compte surtout sur des électrons issus de l'échantillon. C'est ainsi qu'il est nécessaire que les électrons émis par l'échantillon aient un libre parcours moyen suffisant dans l'ensemble sous vide pour atteindre les détecteurs.

II.2. Les techniques d'analyses

II.2.a. Microscope à effet tunnel (STM)

Principe et intérêts

Le microscope à effet tunnel est un des outils de microscope en champ proche. Cette technique a été inventée en 1982 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer [1]. Ils ont reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Cette technique nous fournit des images reflétant la topographie de surfaces conductrices voire parfois semi-conductrices. La résolution spatiale des microscopes STM est bien plus grande que les distances interatomiques, ce qui permet à cette technique de nous donner une image dans l'espace réel de l'arrangement géométrique des atomes en surface. Cette technique n'étant pas une technique de diffraction, elle ne nous donnera cependant qu'une information partielle sur le réseau cristallographique de surface. Le microscope à effet tunnel peut permettre aussi de faire des mesures de spectroscopie locales [2]. Malheureusement, notre microscope ne permet pas d'acquérir les mesures de spectroscopie. Même si cela était possible, des mesures de spectroscopie à température ambiante seraient entachées de bruit.

Le microscope à effet tunnel exploite la propriété ondulatoire des électrons. Cette technique est basée sur l'effet tunnel, un phénomène physique connu depuis les origines de la mécanique quantique. Un transport d'électrons peut se produire par effet tunnel en appliquant une faible tension entre deux électrodes séparées par une barrière isolante. Dans le cas du microscope à effet tunnel, les deux électrodes sont la pointe STM et la surface du film à

étudier. Et la distance "d" entre la pointe et l'échantillon est considérée comme la largeur de la barrière isolante. La physique quantique nous permet d'avoir une estimation quantitative du courant tunnel en fonction de la distance "d". Une expression approchée du courant tunnel est donnée par [3] :

$$I_T = AU_T e^{-2d\sqrt{2m\phi/\hbar^2}}$$

où A une constante, U_T tension appliqué entre la pointe et l'échantillon, \hbar constante de Planck et ϕ le travail de sortie de l'échantillon. D'après cette expression, le courant tunnel décroît exponentiellement avec la distance d. La distance d pointe-échantillon pour acquérir les images que nous présenterons est typiquement inférieure à 1 nm dans le cas d'un microscope à effet tunnel. En outre, le courant tunnel dépend également de la densité électronique de l'échantillon et de la pointe à l'endroit où se trouve la pointe sur la surface de l'échantillon.

Pour des échantillons métalliques ou semi-conducteurs le courant tunnel est dû au transfert des électrons de la bande de valence vers les états inoccupés de la pointe (qui est à la masse) quand l'échantillon est à un potentiel négatif. Ces électrons ont une énergie comprise entre E_F et $E_F - eU_T$, où U_T est le potentiel de l'échantillon. Une illustration de ce phénomène est donnée dans la Figure II.2-1. De même, le courant tunnel est dû à un transfert des électrons de la bande de valence, dans une gamme d'énergie comprise entre E_F et $E_F + eU_T$, de la pointe vers les états inoccupés de la bande de conduction de l'échantillon quand celui-ci est à un potentiel U_T positif. Il est ainsi possible de faire circuler le courant tunnel dans les deux sens, comme cela est schématisé sur la Figure II.2-2. Ainsi, la valeur du courant tunnel en un point donné de l'échantillon dépend de la convolution des densités d'états occupés de l'échantillon ou de la pointe, selon le signe de U_T , et des densités d'états inoccupés de l'échantillon et de la pointe. Les images STM contiennent donc un mélange d'informations structurales et d'informations spectroscopiques. Ces informations contenant une contribution non négligeable d'effets de densité d'états sont à l'origine d'artéfacts d'interprétation des images STM. Toutefois, ces images ne sont en général pas sélectives en nature chimique des éléments présents sur la surface. Cette technique doit être couplée à d'autres techniques, comme la photoémission par exemple, pour obtenir la nature chimique des atomes de surface. Dans de rares cas, si les états électroniques au voisinage de certains atomes de surface présentent des résonances à certaines tensions U_T entre la pointe et l'échantillon, on peut distinguer différents types d'atomes qui « brillent » différemment. Pour s'assurer que les

effets de densité d'états, dits effets spectroscopiques, sont négligeables dans les images STM, on mesure celles-ci à différentes valeurs de U_T , positives et négatives. Si les images sont identiques, on en conclut généralement que celles-ci traduisent essentiellement la topographie de la surface de l'échantillon.

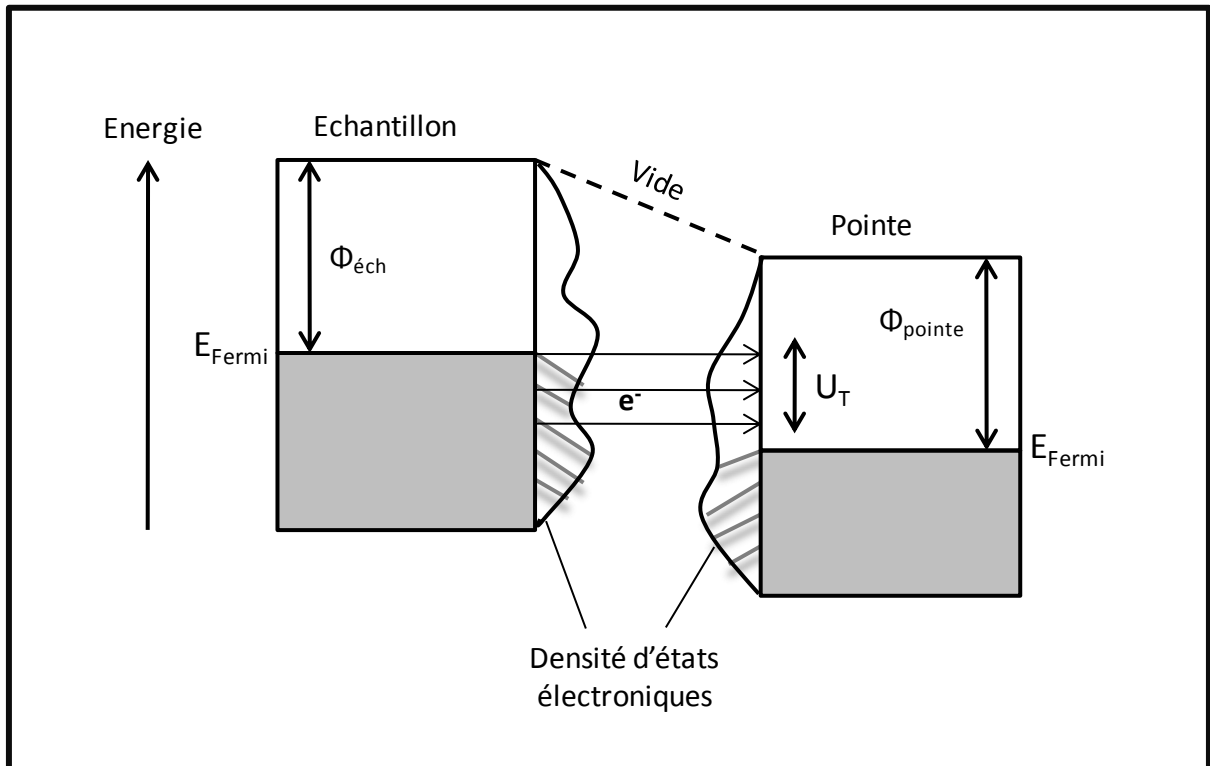


Figure II.2-1 : Principe du courant tunnel avec un échantillon polarisé négativement.

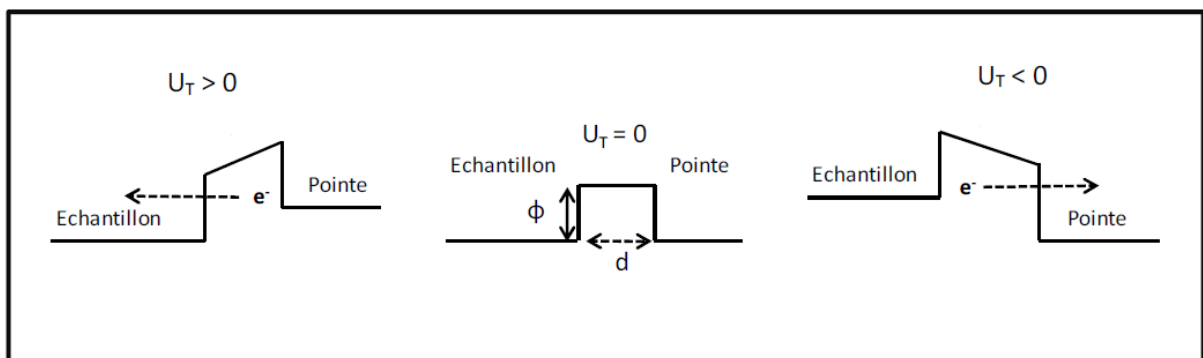


Figure II.2-2 : Le courant tunnel sort de l'échantillon ou rentre dans l'échantillon selon le signe de la tension appliquée.

Instrumentation

Dans notre microscope, l'échantillon est fixé sur un tube piézoélectrique auquel sont appliquées des tensions de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de Volts (Figure II.2-3). Le tube piézoélectrique possède 3 séries d'électrodes placées 2 à 2 face à face selon les axes O_x , O_y et O_z . Ces électrodes permettent de lui appliquer des tensions latéralement (4 électrodes) et longitudinalement (2 électrodes selon O_z). Le tube piézoélectrique peut être déformé selon les 3 directions (x , y , z). Ceci entraîne des mouvements possibles de l'échantillon dans ces trois directions. Un mouvement est possible selon la direction (O_z) et il contrôle la distance d pointe-surface. Les deux autres mouvements sont dans le plan de l'échantillon selon (O_x , O_y). Ils permettent des déplacements de l'échantillon de manière à faire une cartographie de celui-ci, dans les deux modes de fonctionnement décrits ci-dessous.

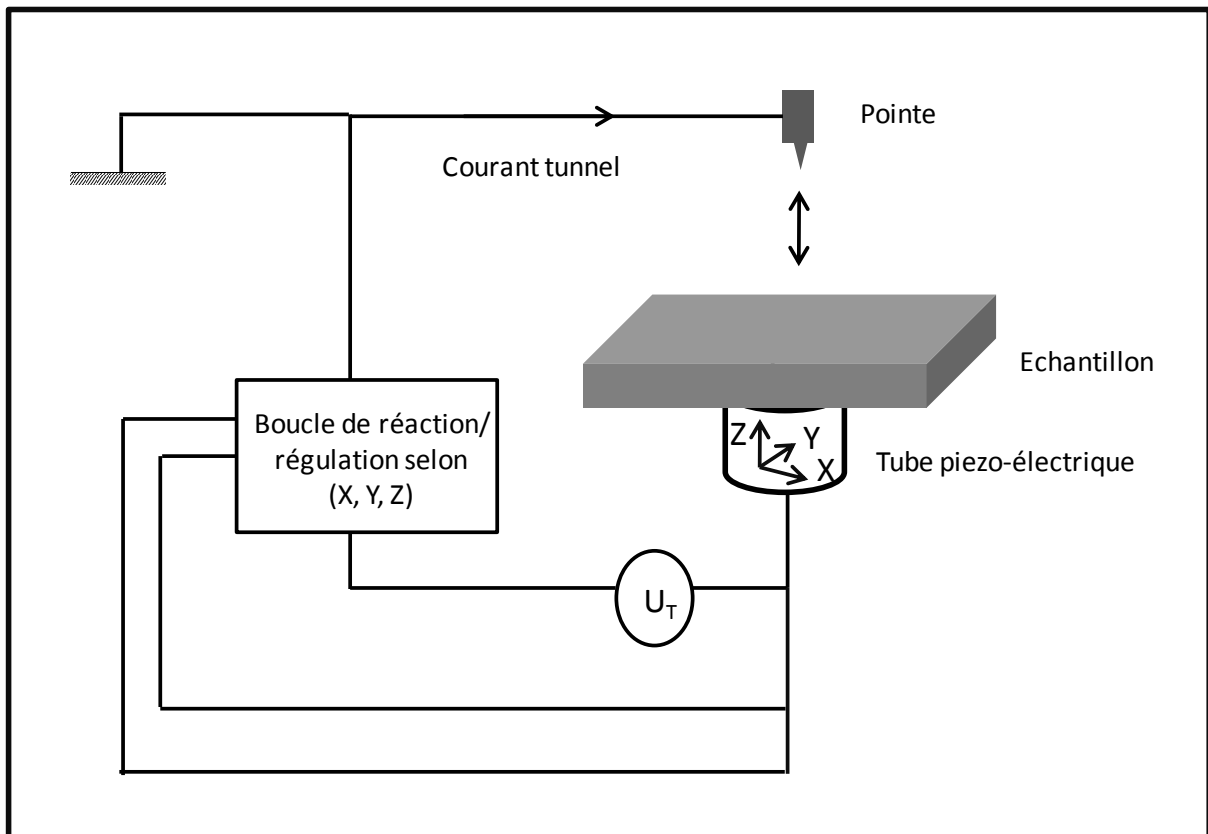


Figure II.2-3 : Représentation simplifiée du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel

Mode de fonctionnement

Le microscope à effet tunnel fonctionne en topographie dans deux modes distincts :

- Le mode balayage à courant constant : Pour ce mode, le courant I_T est fixé et considéré comme une valeur de consigne. Par contre, la position en z de l'échantillon est variable dans ce mode. Ceci permet à l'échantillon de s'approcher ou s'éloigner de la pointe pour conserver cette valeur de consigne. Si le courant tunnel mesuré est plus petit que la valeur de consigne, l'échantillon s'approche de la pointe afin de trouver la valeur du courant I_T fixé. Et contrairement, quand le courant tunnel mesuré est supérieur à I_T , l'échantillon s'éloigne de la pointe. Ces régulations sont assurées par une boucle de contre-réaction. Et les variations de la position z suivant un balayage (O_x , O_y) donne une image STM représentative de la surface. Ce mode permet de faire des cartographies $z(x,y)$, qui sont censés reproduire la topographie de l'échantillon.
- Le mode balayage à position z constante : Pour ce mode, la position z de l'échantillon est maintenue fixe et le courant I_T est variable selon la topographie de l'échantillon dans un déplacement en x et en y . La boucle de contre réaction est ouverte dans ce mode là et l'acquisition des images STM s'obtient par l'enregistrement des variations du courant tunnel durant un balayage suivant (O_x , O_y). Le courant I va varier localement quand les détails de la surface varient. Il augmente pour des protrusions et diminue dans les creux. Ce mode permet de faire des cartographies $I(x,y)$, qui sont censés reproduire la topographie de l'échantillon. Ce mode est plutôt utilisé pour des surfaces planes, ne présentant pas des différences de hauteurs trop importantes.

Durant ma thèse, le mode utilisé est le mode balayage à courant constant. Ce mode diminue considérablement le risque d'une collision entre la pointe et l'échantillon si des objets 3D sont présents sur la surface de l'échantillon.

Fabrication des pointes STM par voie électrochimique

Au cours de ma thèse, nous avons fabriqué des pointes STM par voie électrochimique. La méthode utilisée est comme suit Figure II.2-4. On prépare une solution de soude de concentration 2 mol/l. Ensuite, on plonge un fil de tungstène de diamètre compris entre 0.2 et 0.3 mm dans la solution de soude jusqu'à une profondeur de 2 à 3 mm. Le fil de tungstène est placé au centre d'un anneau en acier inoxydable de diamètre 5 cm et d'épaisseur 1 mm. Après la mise en place, on applique une tension de 12 V entre le fil de tungstène (l'anode) et l'anneau en acier (la cathode). Cette différence de potentiel donne lieu à la réaction électrochimique qui se traduit par une attaque du fil de W. Cette réaction est essentiellement localisée dans le disque formé par l'anneau qui sert de cathode, placé à la surface de la solution de soude. Ainsi, le fil est attaqué sur une zone réduite comme le montre la Figure II.2-4. La réaction chimique qui se produit au niveau de l'anode est :

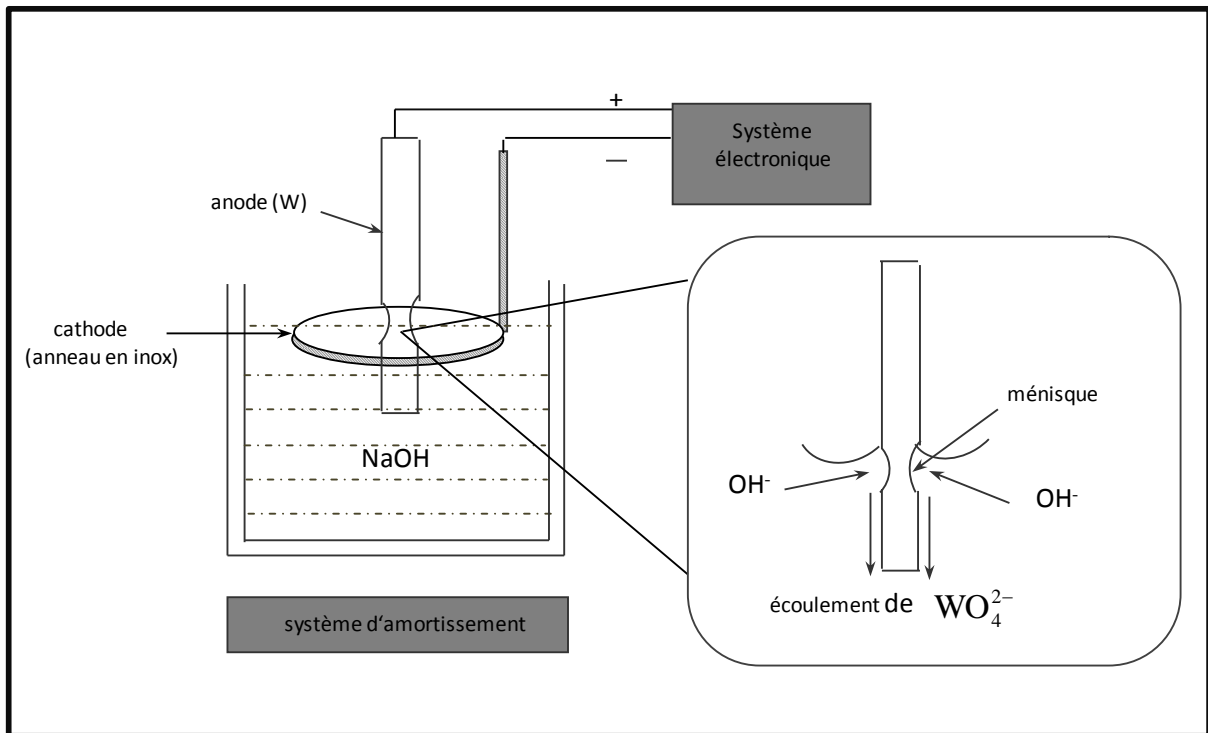
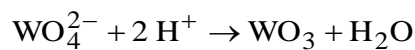


Figure II.2-4 : Schéma représentant l'attaque électrochimique

L'attaque électrochimique est pilotée par une électronique qui coupe la tension appliquée entre l'anneau et le fil si le courant électrochimique descend en dessous d'une valeur de consigne qui correspond à la rupture des deux parties du fil de W. La partie supérieure du fil sera utilisée comme pointe STM. On rince tout de suite la partie supérieure du filament dans une solution chaude d'eau distillée pour éliminer les résidus de soude et la pointe est placée sur un porte pointe. Avant d'introduire le filament dans le bâti ultravide, il est contrôlé en microscopie optique pour voir si son extrémité est suffisamment fine pour faire une pointe STM acceptable. Si c'est le cas, le rayon au bout de la pointe est plus faible que la limite de résolution du microscope optique et le bout de la pointe apparaît flou.

La pointe introduite sous ultravide reçoit un traitement thermique. En effet, le bout de la pointe est oxydé par le passage dans l'air et doit être nettoyé. L'oxyde de tungstène WO_4^{2-} se transforme en oxyde stable WO_3 suite à l'attaque chimique :



De plus le tungstène pur est recouvert d'une couche fine de WO_3 dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques nanomètres [4]. Un chauffage à haute température du tungstène entraîne la réaction chimique suivante :



L'oxyde WO_2 sublime dès 1000 K. Ainsi, en chauffant la pointe en tungstène à une température au-dessus de 1000 K, on arrive à obtenir une pointe STM métallique propre. Ce chauffage a été réalisé par des flashes thermiques. La pointe de W subit un bombardement électronique, les électrons étant émis par un filament de W au voisinage du bout de la pointe. Le faisceau d'électrons est focalisé sur le bout en appliquant une différence de potentiel de 400 V entre le filament et la pointe. La durée adoptée pour un tel bombardement électronique est de quelques secondes. Cette opération est répétée une dizaine de fois pour obtenir une pointe STM propre. La qualité de la pointe sera testée sur une surface connue, sur laquelle on doit obtenir une résolution atomique. Des cycles de bombardement électroniques entre la pointe et l'échantillon dans le microscope STM sont parfois nécessaires pour parfaire la stabilité de la pointe pendant l'acquisition des images.

II.2.b. Diffraction des électrons lents (LEED)

Principe et intérêts

La diffraction des électrons lents est une des techniques utilisées dans les études structurales des surfaces cristallines [5]. Elle consiste à envoyer un faisceau d'électrons lents monocinétiques perpendiculairement à la surface de l'échantillon et à collecter les électrons diffractés par les premiers plans sous la surface. Les ondes électroniques diffractées interfèrent entre elles pour donner un diagramme de LEED observé sur un écran fluorescent. Sous une incidence normale, la profondeur de pénétration d'un faisceau d'électrons de basses énergies ($10 < E < 100$ eV) est de quelque angströms ce qui correspond aux plans atomiques superficiels de l'échantillon. Ainsi le diagramme de diffraction obtenu est caractéristique du réseau réciproque de surface.

Les conditions de diffraction s'expriment par la relation de von Laüé pour une surface :

$$(\vec{K}_R - \vec{K}_I) \cdot \vec{a}_S = 2\pi m \quad \text{et} \quad (\vec{K}_R - \vec{K}_I) \cdot \vec{b}_S = 2\pi n$$

Où m et n sont des entiers, \vec{a}_S et \vec{b}_S sont les vecteurs de base du réseau direct de la surface et \vec{K}_I et \vec{K}_R sont les vecteurs d'onde des ondes électroniques des électrons incidents et diffractés, respectivement.

Ces conditions s'interprètent géométriquement à partir de la construction d'Ewald (Figure II.2-5). La sphère d'Ewald est une sphère de rayon $1/\lambda$ où λ est la longueur d'onde des électrons incidents. Le réseau réciproque d'un plan bidimensionnel périodique est une famille de tiges perpendiculaires à ce plan et non plus des nœuds comme pour un environnement de volume. D'ailleurs, les directions des faisceaux diffractés sont identifiées par des droites passent par le centre de la sphère d'Ewald et les points d'intersection de la sphère avec les tiges du réseau réciproque. Ainsi, le diagramme de diffraction du réseau réciproque est obtenu en plaçant un écran fluorescent hémisphérique sur la trajectoire des faisceaux diffractés. La position des tâches de diffraction permet alors de déterminer la dimension, les symétries et l'orientation de la maille de surface. Par contre, on n'obtient pas des informations sur la position et la composition chimique des atomes dans la maille. Des informations sur la cristallographie des tous premiers plans de surface peuvent être obtenues par l'analyse des intensités des taches de diffraction en fonction de l'énergie des électrons incidents (courbe de

I(V)). Cependant, des simulations basées sur la théorie dynamique de la diffraction sont nécessaire pour interpréter quantitativement ces courbes de I(V).

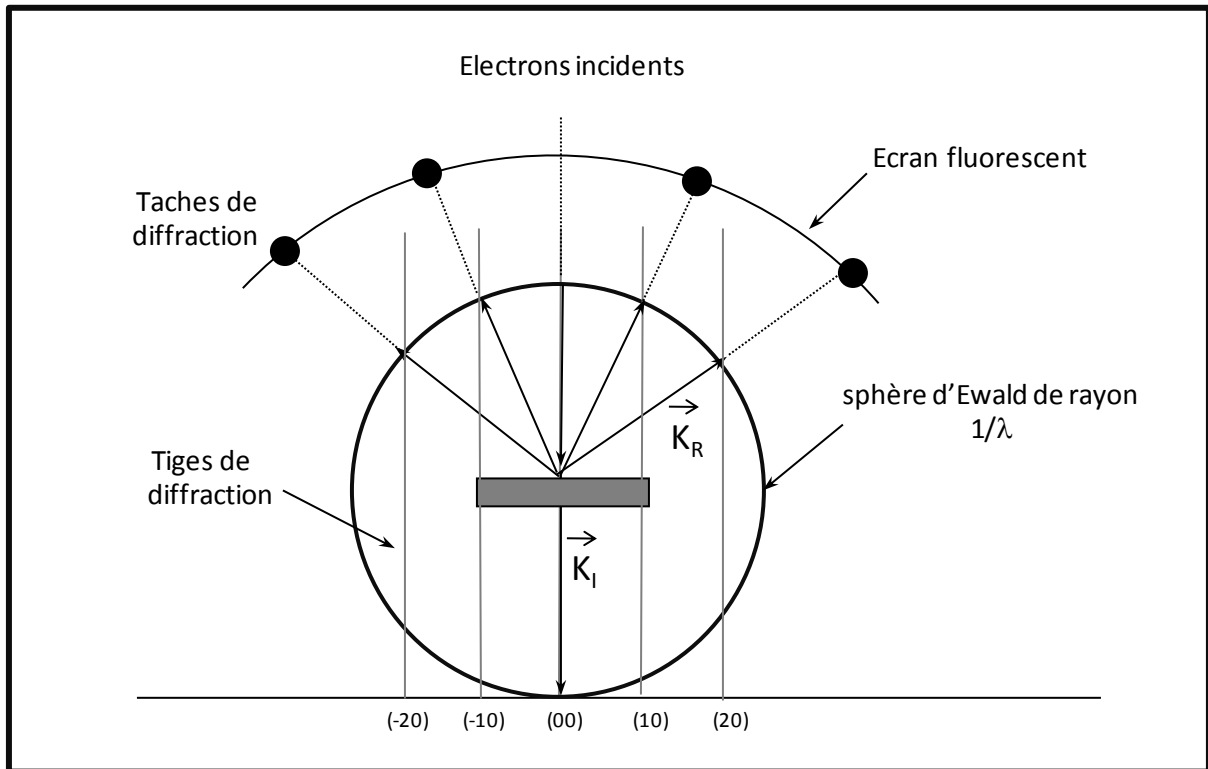


Figure II.2-5 : Interprétation géométrique du cliché LEED à partir de la construction d'Ewald

Instrumentation

Le diffractomètre d'électrons de marque Omicron est composé d'un canon à électrons disposé au centre d'un écran fluorescent transparent et de quatre grilles concentriques. L'échantillon est centré par rapport aux grilles et placé perpendiculairement au canon (Figure II.2-6). Tout comme l'échantillon, deux grilles parmi les quatre sont reliées à la masse. Les deux autres grilles sont portées à un potentiel légèrement inférieur au potentiel accélérateur des électrons incidents dans le but de repousser les électrons secondaires et ne laisser passer que les électrons rétrodiffusés élastiquement par l'échantillon. Ces derniers sont à leur tour accélérés pour atteindre l'écran qui est porté à un potentiel de l'ordre de 5 keV et exciter sa fluorescence.

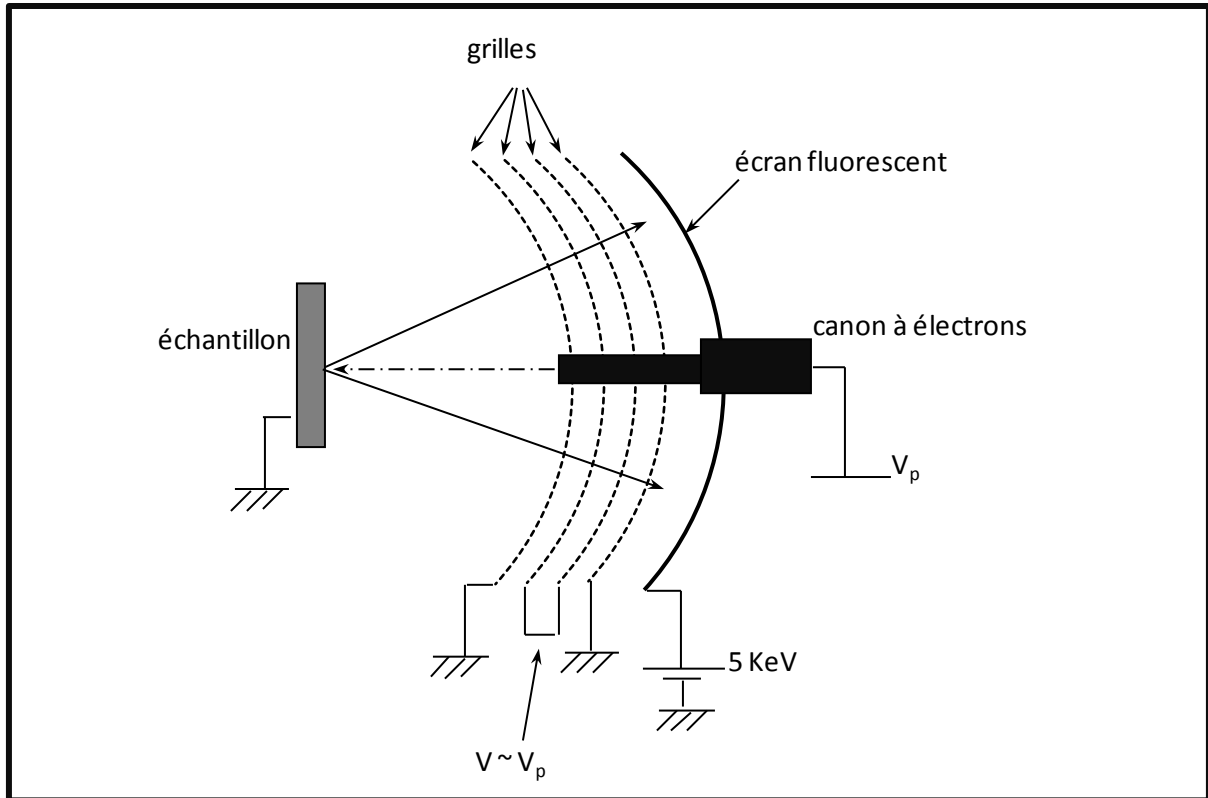


Figure II.2-6 : Schéma illustratif du dispositif LEED

II.2.c. Spectroscopie de diffusion ionique (LEIS)

La spectroscopie de diffusion ionique est une technique d'analyse élémentaire de la surface [6]. Le principe de cette technique est présenté dans la Figure II.2-7. Un échantillon est bombardé par un faisceau d'ions de gaz rares (He^+ dans notre cas), avec une énergie incidente comprise entre 0,5 et 10 keV. Il en résulte une diffusion des ions incidents qui est mesurée suivant un angle de diffusion θ . Dans notre cas, le détecteur est placé perpendiculairement à la surface. Et l'angle entre le canon à ions et le détecteur est de 50° . D'où, l'angle de diffusion θ est de 130° .

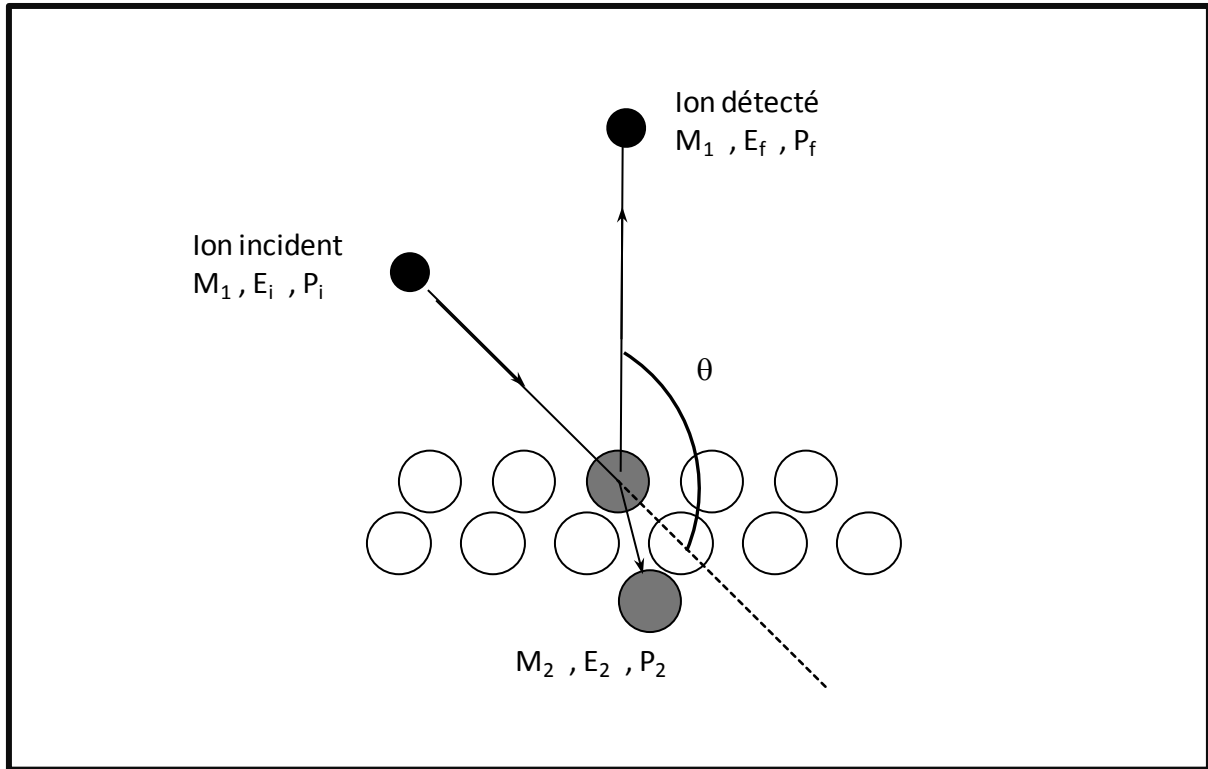


Figure II.2-7 : Principe de spectroscopie de dispersion ionique

Après diffusion des ions incidents par la surface, leur énergie cinétique est modifiée. Cette modification dépend de la nature des atomes cibles, plus particulièrement de la masse de ces atomes. D'après les lois de conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement pour une collision élastique binaire, on obtient la formule suivante :

$$\frac{E_F}{E_i} = \left[\frac{\cos \theta \pm \left[\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{1/2}}{1 + \left(\frac{M_2}{M_1} \right)} \right]^2$$

Où E_F et E_i sont respectivement les énergies cinétiques finale et initiale des ions incidents. M_1 et M_2 sont respectivement les masses de l'ion incident et de l'atome cible. Et θ est l'angle de diffusion.

Connaissant l'angle θ , la masse M_1 de l'ion incident (He^+) et l'énergie incident E_i du faisceau d'ion, il est alors possible de déterminer la masse M_2 à partir de l'énergie des ions après le choc E_F donnés par l'analyseur en énergie. C'est ainsi, la position en énergie des pics dans le spectre LEIS permet d'identifier la nature chimique des atomes présents à la surface.

Cette technique est extrêmement sensible à la surface, donnant des informations de la nature chimique des atomes du premier et du second plan de surface. Les atomes du second plan sont en partie masqués par ceux du premier plan à cause des effets d'ombrage et leur contribution au signal LEIS est réduite. En effet, le nuage électronique de l'atome cible du premier plan diffuse les ions He^+ et empêche une partie de ceux-ci d'aller frapper les atomes du second plan. Ceci se traduit par l'apparition d'un cône d'ombrage qui masque les atomes du second plan aux atomes projectiles. La dimension des cônes d'ombrage, liée à la section efficace de diffusion des ions He^+ , diminue avec l'énergie de ces ions. Dans notre travail nous avons utilisé des ions He^+ à des énergies de 0,8 keV ou 1 keV. Par ailleurs, une cartographie de l'intensité de la raie correspondant aux atomes de He^+ diffusés par une espèce chimique donnée en fonction de l'angle polaire θ et l'angle azimutal φ permet également d'obtenir une information sur l'arrangement atomique dans l'espace réel. Toutefois, l'interprétation de ces variations angulaires nécessite des simulations auxquelles nous n'avons pas accès. Citons enfin que pour des mesures prolongées, les atomes du premier plan peuvent être décapés par les ions He^+ , laissant apparaître au cours du temps ceux du second plan. Ceci est d'autant plus fort que l'énergie des ions He^+ est importante. Nous avons utilisé cet effet de décapage dans nos mesures pour en tirer des conclusions sur les spectres LEIS obtenues.

II.2.d. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron est une technique largement utilisée en science des matériaux [7]. Elle consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon exposé à un rayonnement des photons mono-énergétiques.

La Figure II.2-8 présente le principe de l'expérience et un schéma simplifié du mécanisme de photoémission. Un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé par un électron localisé sur un niveau électronique ayant une énergie de liaison E_L , référée ici par rapport au niveau de Fermi. Ainsi, les électrons photoexcités sont éjectés de leurs niveaux énergétiques et se propagent dans le solide. Durant sa propagation, le photoélectron peut subir plusieurs types d'évènements avant de sortir :

- Il peut ne subir aucune collision ou ne subir que des chocs élastiques. Dans ce cas, l'électron ne perd pas d'énergie durant son parcours et il est alors appelé électron primaire.
- Il peut subir des chocs inélastiques de faible importance : l'électron perd une petite partie de son énergie, de l'ordre de quelques meV suite à des interactions avec des phonons ou des paires électrons-trous. Ces électrons contribuent à élargir les contributions des électrons primaires dans le spectre de distribution en énergie de photoélectrons.
- Il peut subir des chocs inélastiques importants tout en conservant assez d'énergie pour sortir du solide et atteindre le détecteur. Ces électrons sont appelés des électrons secondaires et contribuent vers les basses énergies cinétiques dans le spectre. Ils sont à l'origine du fond continu dans les spectres expérimentaux.

Lorsque les électrons primaires sortent du solide, ils ont une énergie cinétique E_C donnée par la loi de conservation de l'énergie :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi$$

Où Φ est le travail de sortie de l'échantillon qui correspond à une énergie dont l'électron fournit pour franchir une barrière déterminée par le niveau de Fermi et le niveau du vide.

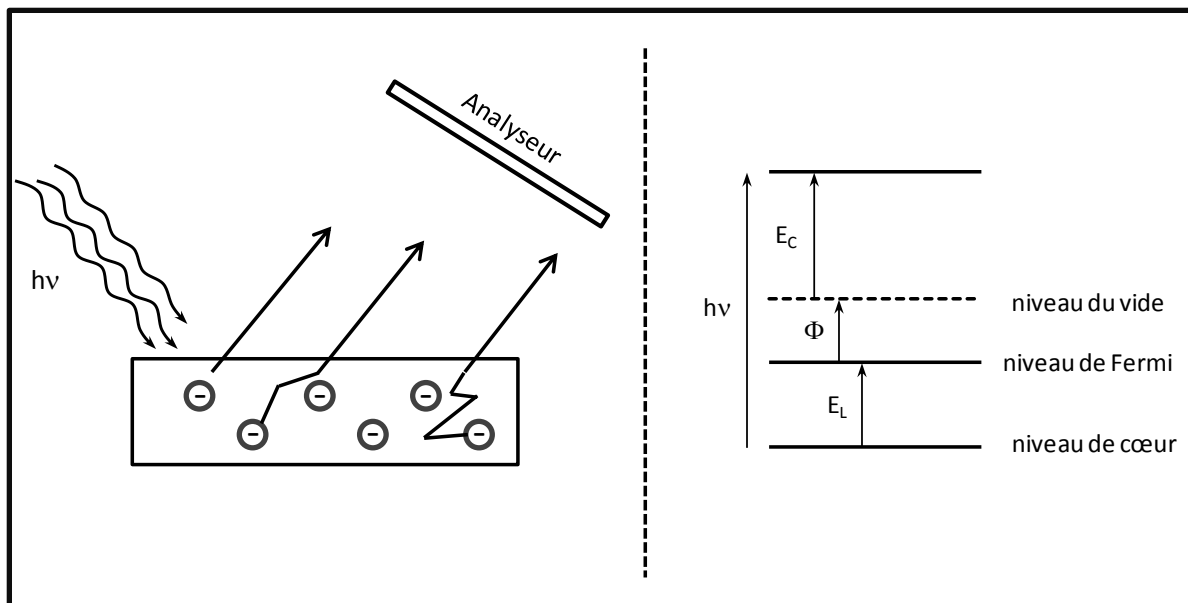


Figure II.2-8 : Principe et schéma du processus de photoémission (XPS)

L'analyse en énergie E_c de ces électrons primaires permet d'avoir des informations concernant les structures électronique et chimique de la surface de l'échantillon. Elle permet d'abord d'avoir une information sur la nature chimique des atomes présents dans l'échantillon, par la mesure de E_c . Pour un même élément chimique, l'énergie cinétique du photoélectron dépend également des interactions de cet atome avec les atomes environnants (liaisons chimiques, transferts de charges, ...). Ainsi, une mesure précise de son énergie de liaison E_L , comparée à celle dans des échantillons de référence, permet d'avoir accès à des informations de structure électronique, comme nous le verrons dans les chapitres suivants. Par exemple, un transfert de charge entre l'atome émetteur du photoélectron et ses voisins se traduira par une modification de l'énergie de liaison de l'électron dans le solide et par une modification de son énergie cinétique quand il est détecté par l'analyseur.

La profondeur de l'échantillon sondée dépend de l'énergie des photons utilisés. En effet, bien que les photons pénètrent dans le substrat sur une distance bien supérieure à la centaine d'angströms, une partie des photoélectrons seront absorbés dans le matériau et ne contribueront pas au signal d'intensité mesuré. D'où, l'épaisseur effective sondée dépend particulièrement du libre parcours moyen des électrons excités. D'ailleurs, l'intensité du flux d'électrons provenant d'une couche à profondeur z est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 e^{-z/\lambda \cos \theta}$$

où λ est le libre parcours moyen des électrons et θ l'angle d'analyse par rapport à la normale à la surface.

Alors, l'épaisseur sondée correspondante à un pourcentage 95 % du signal est de $3\lambda \cos \theta$. Or, λ dépend de l'énergie cinétique des électrons suivant la courbe universelle [8]. Dans notre cas, le rayonnement de la source est de $h\nu = 1486.6$ eV (raie Al- K_α). Alors l'énergie cinétique des électrons 3d du Ge est de $E_c = 1457.8$ eV ce qui correspond à $\lambda = 29.9$ Å et alors la profondeur sondée peut être estimée à 90 Å (pour $\theta = 0$). Pour les électrons des niveaux 2p de Ge, l'énergie cinétique est de 269,8 eV ce qui correspond à $\lambda = 8,9$ Å ainsi une profondeur sondée de 28 Å pour $\theta = 0$. Et pour les électrons des niveaux 2p d'Al, l'énergie cinétique est de 1414 eV, le λ correspondant est de 31 Å, d'où la profondeur sondée est de 94 Å (pour $\theta = 0$).

Les spectres étendus montrent généralement d'autres contributions, comme nous le verrons dans les chapitres suivants. En effet, l'atome photo-excité peut perdre son énergie de manière radiative ou non. Si celle-ci est non radiative et si le photoélectron est émis d'une

couche interne de l'atome (couche K par exemple, énergie E_K), un électron d'une couche d'énergie plus basse (couche L par exemple, énergie E_L) peut récupérer une partie de l'énergie excédentaire et prendre la place initiale du photoélectron. L'énergie ainsi récupérée sera transférée à un troisième électron d'une couche périphérique (couche M par exemple, énergie E_M), dit électron Auger, qui sera émis par l'échantillon. L'énergie cinétique E_c de cet électron Auger respectera le bilan :

$$E_c (\text{Auger}) = E_L + E_M - E_K$$

Ces électrons Auger seront également détectés par l'analyseur et apparaîtront dans le spectre étendu. Dans ce cas, la raie correspondante sera appelée transition Auger LMK. A la différence des photoélectrons, leur énergie ne varie pas avec l'énergie des photons incidents mais ne dépend que de la différence d'énergie entre les différents niveaux participant au processus. Notons ici que cette propriété permet de différencier les photoélectrons primaires des électrons Auger.

II.2.e. Diffraction de photoélectrons (XPD)

La diffraction des photoélectrons par rayons X est une technique utilisée pour étudier la structure de surface d'un échantillon. L'intensité du photoélectron excité est enregistrée en fonction de l'angle azimutal ou de l'angle polaire de l'échantillon. Dans nos études nous avons analysé l'intensité des raies de photoémission en fonction de l'angle polaire θ . L'angle azimutal ϕ est ici maintenu constant dans les plans atomiques denses. Un exemple de graphe donnant la variation de l'intensité d'une raie en fonction de l'angle polaire θ est donné dans la Figure II.2-9 (a).

Tout au long de son parcours vers le détecteur, l'onde électronique associée au photoélectron émis par un atome peut subir une série de processus de diffusion suite à la présence des atomes entourant l'atome émetteur. Ainsi, une partie de l'onde associée au photoélectron, dite onde primaire, est diffractée par chaque atome environnant l'émetteur, dans une sphère centrée sur l'émetteur et d'environ 10 à 15 Å de rayon [9], [10], ce qui correspond à peu près à un libre parcours moyen du photoélectron. L'onde primaire et toutes les ondes diffractées interfèrent pour donner l'intensité de la raie de photoémission associée à cet émetteur. La raie de photoémission globale mesurée par l'analyseur sera la somme des

intensités associées à chaque raie individuelle. La diffraction par chaque atome voisin de l'émetteur du photoélectron est caractérisée par un facteur de diffusion complexe $f(\alpha)$ qui traduit la portion d'onde prélevée à l'onde primaire ainsi que la modification de la phase de cette partie prélevée. L'amplitude de ce facteur de diffusion dépend entre autres de l'angle α entre la direction d'alignement, de l'émetteur et de son diffuseur, et la direction dans laquelle on détecte le photoélectron, comme cela est montré dans la Figure II.2-9(b). Ce facteur de diffusion dépend également fortement de l'énergie du photoélectron, et donc de la longueur d'onde de l'onde associée, comme cela est montré sur la Figure II.2-9(c). Pour des énergies cinétiques élevées du photoélectron, l'amplitude de $f(\alpha)$ présente essentiellement une valeur importante pour des angles α dans un cône de faible ouverture, de l'ordre de 10° à 20° centré sur $\alpha = 0$ (diffusion vers l'avant ou forward scattering) (Figure II.2-9) et dans une moindre mesure dans un cône de faible ouverture, de l'ordre de 10° à 20° centré sur $\alpha = 180^\circ$ (rétrodiffusion ou back scattering).

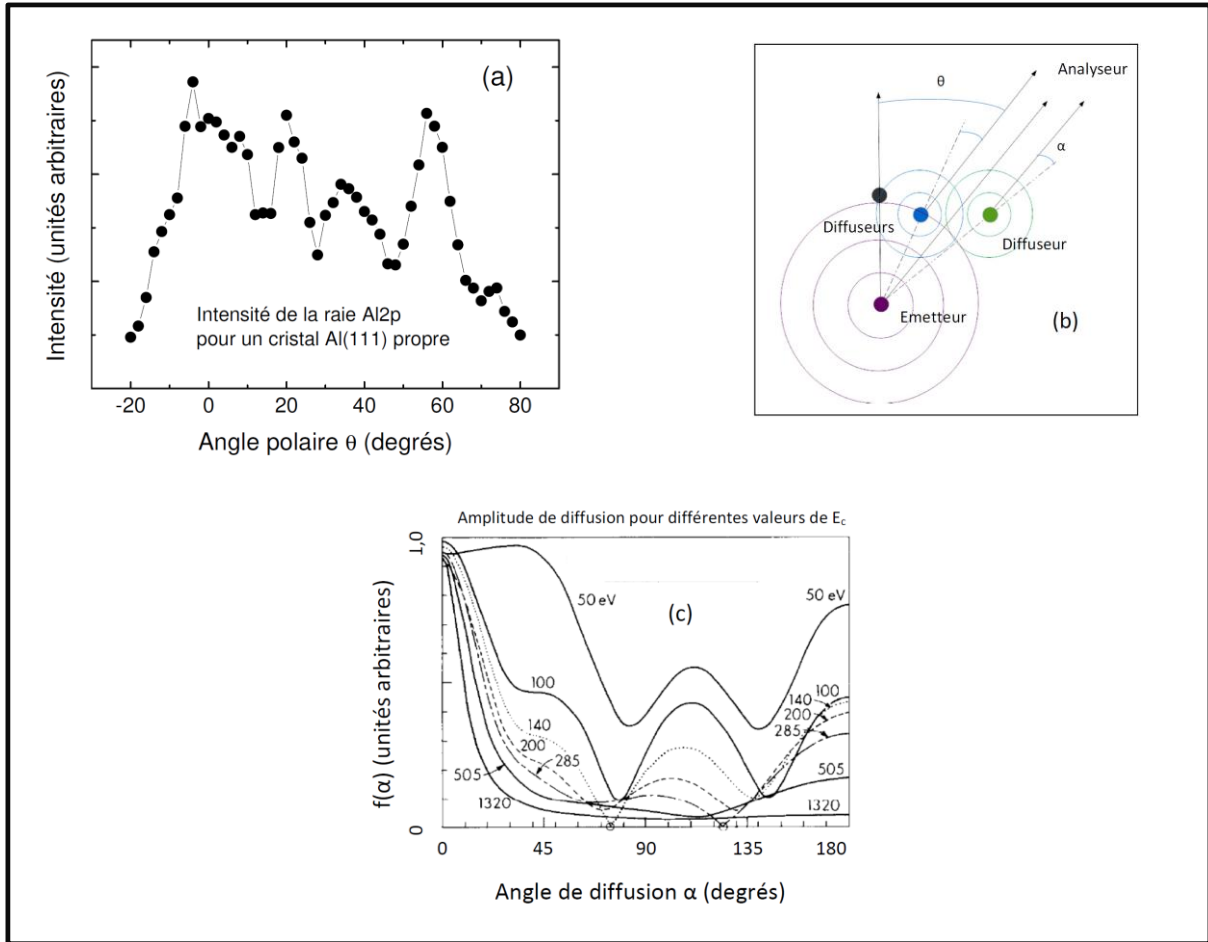


Figure II.2-9 : (a) Modulation de l'intensité de la raie Al₂p dans un plan de haute symétrie en fonction de l'angle polaire θ , (b) Schéma du principe de fonctionnement de la technique XPD, (c) amplitude du facteur de diffusion atomique $f(\alpha)$ en fonction de l'angle α pour différentes valeurs de l'énergie E_c du photoélectron émis [11].

Il en résulte des modulations d'intensité de la raie de photoémission observée suivant des directions particulières dans le cas d'un matériau présentant un arrangement atomique bien ordonné, généralement selon les directions d'alignement atomiques ou rangées atomiques. Ces modulations peuvent atteindre des valeurs de contraste élevées, de l'ordre de 40% pour des systèmes bien cristallisés et des structures cristallographiques ouvertes ou peu denses. Ces modulations apparaissent dans des plans denses du cristal et donc pour des angles azimutaux φ particuliers. Toutefois, le processus mis en jeu ici est un phénomène d'interférence et les maximums observés correspondent à des directions d'interférences constructives, donnant des maximums d'intensité pour d'autres angles polaires ou azimutaux que ceux des alignements atomiques. Ces modulations doivent être interprétées en utilisant des simulations dans un formalisme de diffusion simple ou de diffusion multiple, pour obtenir

des informations structurales locales de qualité. Pour des énergies de photoélectrons élevées et des cristaux de structure atomique peu denses, une interprétation en diffusion simple est généralement suffisante.

II.3. Les techniques de préparation, de dépôt et de contrôle

II.3.a. Préparation du substrat

a) Le manipulateur et son porte échantillon

Le substrat à étudier est fixé sur un porte échantillon en molybdène au moyen de deux pattes en tantale maintenues par quatre vis (Figure II.3-1). Ce porte échantillon est placé sur un manipulateur disposant d'un four permettant le recuit de l'échantillon. La température est contrôlée par un pyromètre infrarouge IRCON fonctionnant dans un intervalle de 670 K à 1200 K et par le thermocouple se trouvant à l'arrière du porte échantillon.

Le manipulateur permet de faire des mouvements selon 5 degrés de libertés : trois pour la translation (x , y , z) et deux pour la rotation (θ et φ) (Figure II.3-2). Il est indispensable pour l'ensemble de techniques de préparation et d'analyse.

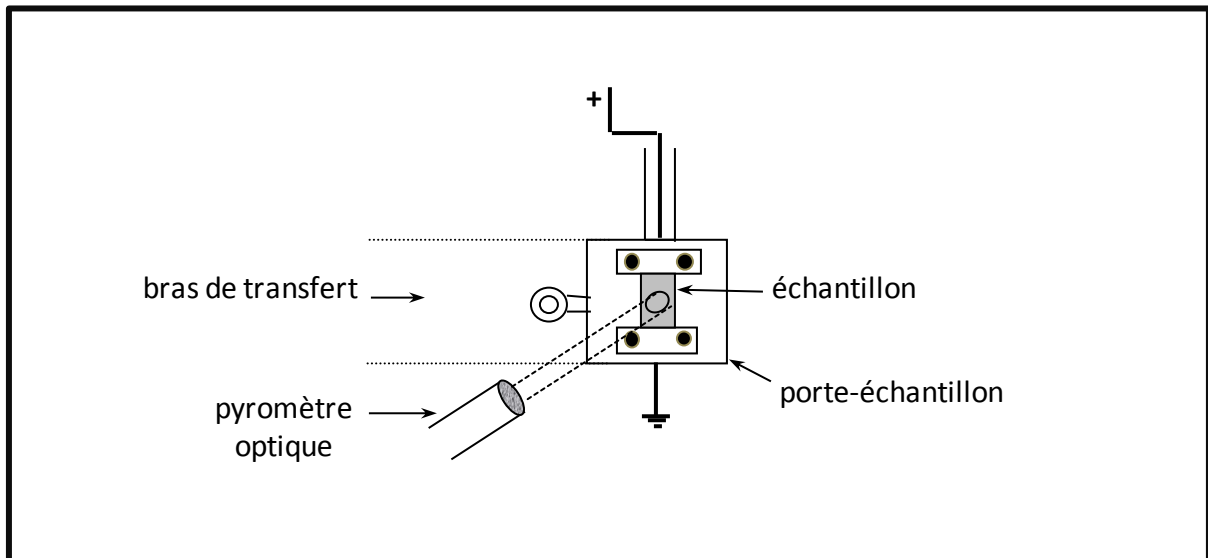


Figure II.3-1 : Schéma du porte échantillon

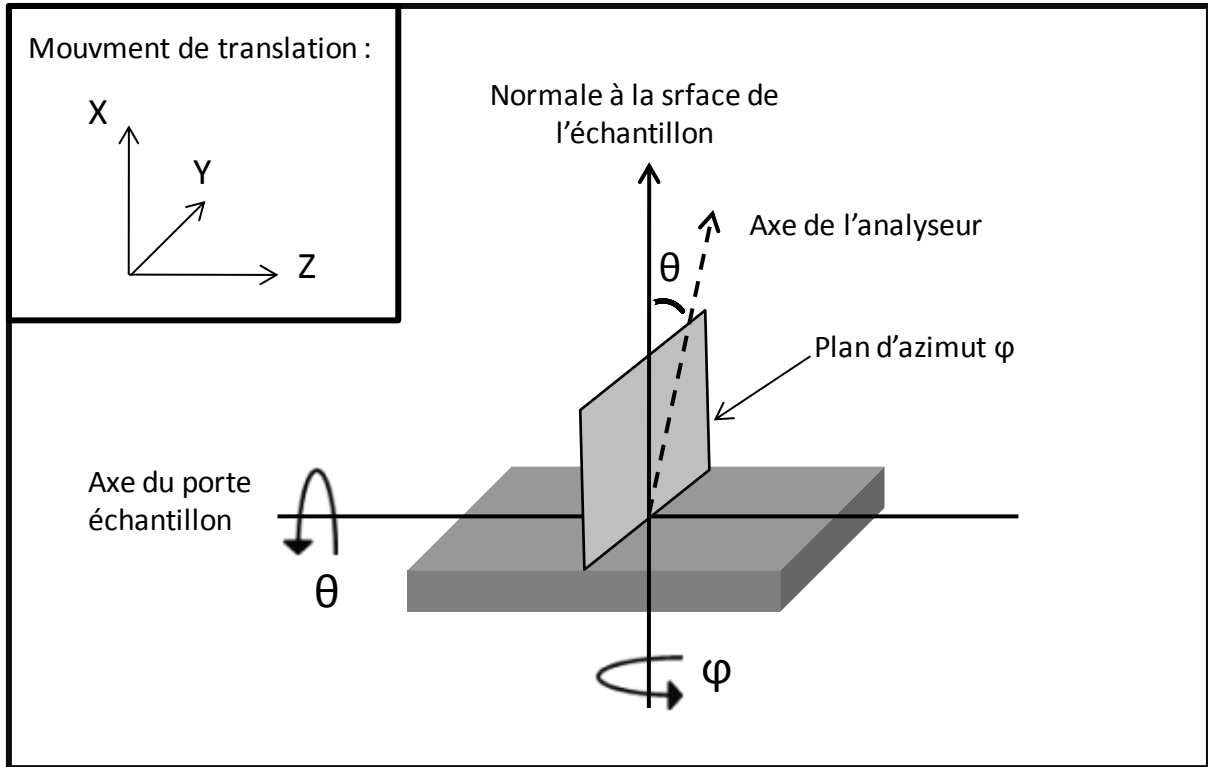


Figure II.3-2 : Schéma représentant les mouvements de rotation suivant θ et φ du manipulateur et de translation (x, y, z).

b) Nettoyage de la surface

La difficulté majeure du substrat aluminium Al est sa réactivité élevée avec l'oxygène qui conduit à la formation d'un oxyde de surface. D'où, avant chaque dépôt de Ge et après chaque expérience, il faut bien nettoyer le substrat Al(111) pour se débarrasser des polluants présent à la surface comme l'oxygène O et le carbone C. Notre procédure de nettoyage consiste d'un décapage toute la nuit et d'un recuit pendant 1h30 min.

Le décapage est effectué à l'aide des ions de Ne. Un gaz de néon est rentré dans le canon à ion suite à l'ouverture d'une vanne de fuite. Cette dernière permet de contrôler la pression de gaz. Sur nos expériences, une pression de l'ordre $1,5 \times 10^{-7}$ mbar est utilisée. Un faisceau des ions Ne^+ est réalisé par bombardement électronique. Un filament est chauffé et émet des électrons qui sont accélérés et entrent en collision avec les atomes de Ne. Ces électrons forment un courant d'émission qui dans notre cas est de 3 mA. Ainsi, les ions de Ne résultant de l'interaction électrons/gaz sont accélérés à une énergie de 1300 eV et viennent bombarder la surface de l'Al(111), arrachant les contaminants de surface.

Or, ce bombardement a aussi un impact sur la cristallinité du substrat d'Al avec l'implantation de certains ions de Ne^+ dans le substrat d'Al. Un recuit est nécessaire pour retrouver une bonne qualité cristalline du substrat. Pour ce faire, le cristal est porté à une température d'environ 753 K, mesurée par un pyromètre infrarouge. Le recuit à cette température est maintenu pendant 1h30min dans la chambre d'analyse afin de recristalliser la surface du substrat Al(111) et de dégazer les ions de Ne^+ implantés.

La propreté de la surface est contrôlée par photoémission de rayons X (XPS). La Figure II.3-3(a) montre un spectre étendu sur une large gamme d'énergies de liaison des photoélectrons, obtenu en XPS sur un substrat Al(111) avant nettoyage. Les pics situés à une énergie de liaison 285 eV et 1220 eV peuvent être attribués aux niveaux de cœur C_{1s} et à la transition Auger C_{KLL} du carbone. Les pics situés aux énergies de liaison d'environ 530 eV et 970 eV correspondent aux niveaux de cœur O_{1s} et à la transition Auger O_{KVV} . La Figure II.3-3(b) présente le spectre étendu obtenu sur le même substrat mais après un décapage d'une nuit suivi d'un recuit. On constate la disparition des pics associés à l'oxygène et au carbone confirmant l'efficacité de la procédure de nettoyage. Par contre, on remarque l'apparition de deux pics situés à une énergie de liaison de 670 eV et à 870 eV. Ils correspondent au niveau de cœur Ne_{1s} et à la transition Auger Ne_{KLL} du néon, ce qui montre qu'une petite quantité des ions Ne^+ resteront implantés sous la surface même après recuit. On a essayé d'augmenter la durée de recuit, mais nous n'avons pas observé de changement.

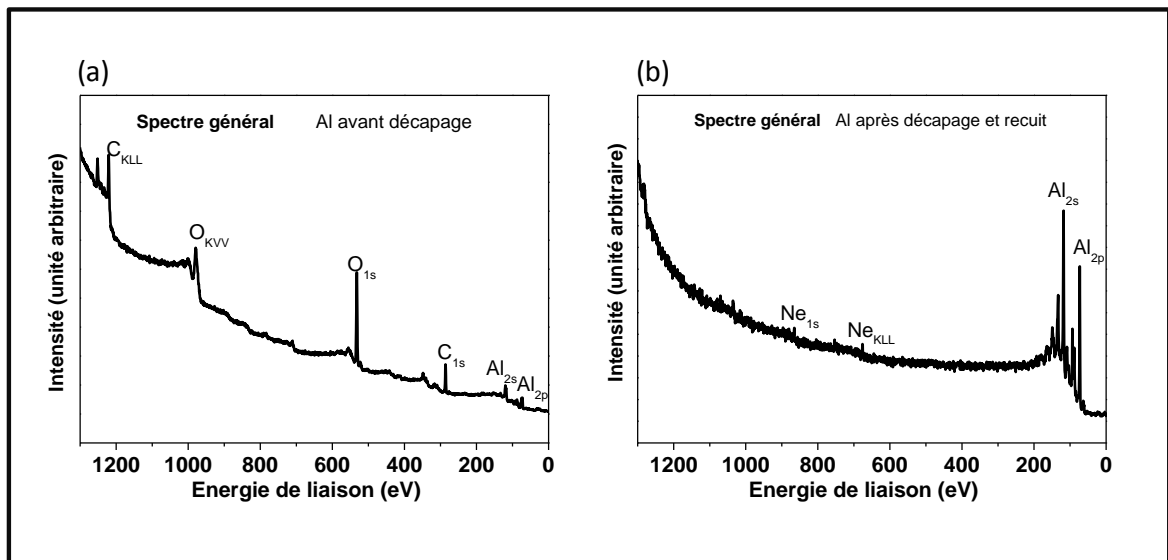


Figure II.3-3 : Spectre étendu en XPS obtenu sur le substrat Al (a) avant décapage et (b) après décapage.

La cristallinité de l'Al(111) est contrôlée par diffraction d'électron lent (LEED). La Figure II.3-4 montre un cliché LEED obtenu, à une énergie des électrons primaires de 60 eV, sur le substrat Al après décapage et recuit. Le réseau hexagonal de diffraction nous donne une image du réseau réciproque de la surface non reconstruite du cristal d'Al(111). Il servira de référence pour toutes les autres observations en LEED et sera indexé $p(1 \times 1)$ ou (1×1) . De plus, les taches de diffraction fines et intenses attestent une cristallisation sur des larges domaines, dont la dimension est bien supérieure à la longueur de cohérence de la technique qui est d'environ 10 nm.

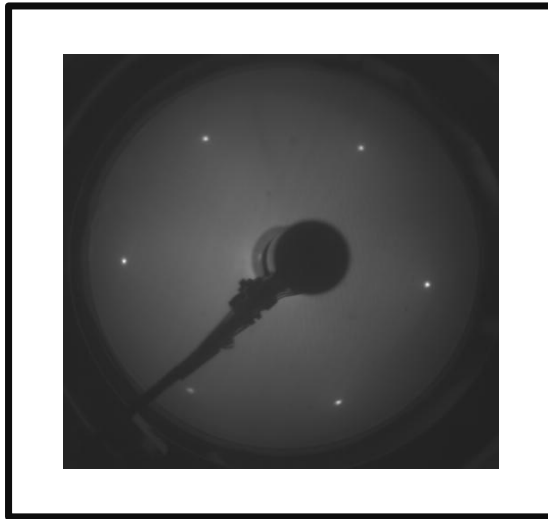


Figure II.3-4 : Cliché LEED obtenue sur la surface Al après décapage et recuit.

L'aluminium étant très réactif à tout contaminant, les mesures et les dépôts à venir doivent être faites rapidement et souvent répétées.

II.3.b. Les moyens d'évaporation MBE

Afin de faire des dépôts de Ge nous avons utilisé une cellule standard d'évaporation commercialisée par MBE-Komponenten GmbH (Figure II.3-5). Ce type de cellule est conçu pour l'évaporation de matériaux à des températures allant jusqu'à 1673 K. Elle est équipée d'un creuset en nitrure de bore (BN) et des filaments en Tantale (Ta) autour du creuset. La température est mesurée par un thermocouple en contact direct avec la paroi du creuset. Le passage d'un courant électrique dans ces filaments engendre l'échauffement du creuset par effet joule. Le taux d'évaporation est mesuré à l'aide d'une balance à quartz. La valeur du courant électrique a été variée d'une expérience à l'autre selon le taux désiré. Il est à noter que

le courant électrique doit être monté graduellement pour qu'on n'engendre pas la rupture des filaments de Tantale à cause d'une déformation brusque. De plus, après avoir monté le courant à la valeur souhaitée, il faut attendre environ 30 min pour que la température à l'intérieur du creuset se stabilise.

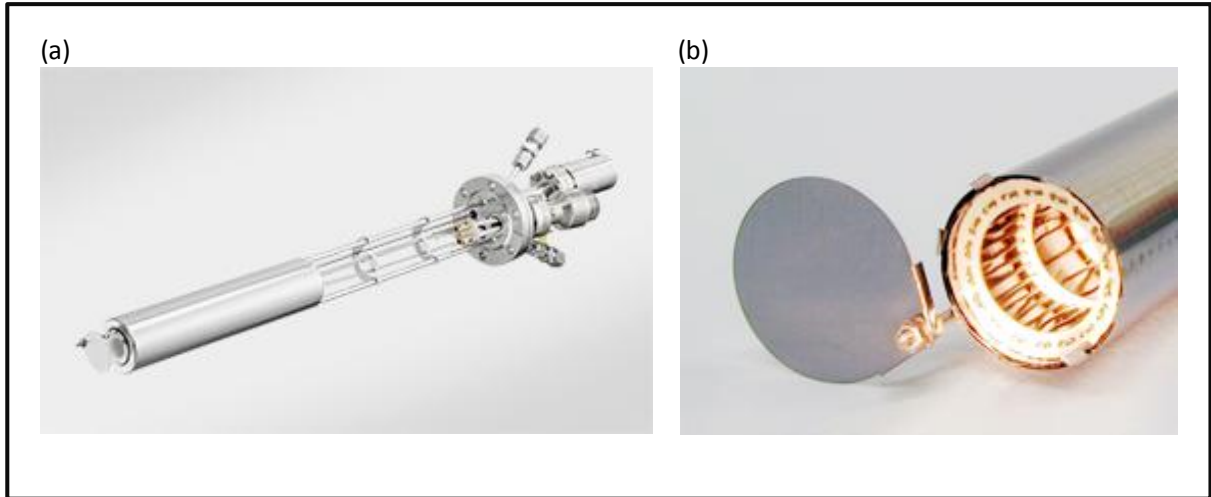


Figure II.3-5 : (a) Cellule d'évaporation commercialisée par MBE-Komponenten GmbH. (b) Une image de l'intérieur de la cellule qui montre les filaments de tantale. Les images sont téléchargées de leur site web [12].

Concernant les dépôts de molécules de fullerènes C_{60} , une cellule a été réalisée et mise au point au sein de notre laboratoire. Cette cellule permettant l'évaporation des C_{60} se base sur le même principe que la cellule de Ge utilisé.

II.3.c. La microbalance à quartz

Un paramètre indispensable à toute étude de croissance cristalline est le taux d'évaporation. Ce taux est mesuré par une technique dite balance à quartz [13]. Elle consiste à mesurer la fréquence d'un cristal piézo-électrique. En y déposant de la matière sur celui-ci, sa fréquence d'oscillation varie. Pour une quantité de matière déposée pas trop élevée, la variation de fréquence mesurée est proportionnelle à la masse de matière déposée. De ce point, la mesure de cette variation de fréquence en fonction du temps de dépôts, permet d'obtenir la quantité de matière déposée et aussi le taux d'évaporation. Nous disposerons d'un

logiciel qui effectue la conversion entre la variation de fréquence et la quantité de matière déposée et qui nous indique directement le taux d'un dépôt.

Nous possédons trois balances à quartz placées dans la chambre MBE, dont deux sont fixes placées dans une position près de l'échantillon et dont l'une est mobile pour pouvoir la mettre à la position exacte de l'échantillon pendant l'étalonnage des cellules d'évaporation. Les deux balances à quartz fixes ne donnent pas une valeur exacte du taux mais permettent de s'assurer que celui-ci est bien celui visé durant un dépôt lorsque le mobile fixe est retiré.

II.3.d. Préparation de la couche de germanène sur Al(111)

Pour déposer le germanium, on transfère l'échantillon d'Al dans la chambre d'évaporation et on le place dans le four qui se trouve en face de la cellule d'évaporation du Ge, ce qui permet de choisir la température à laquelle on va travailler. Le substrat d'Al est maintenu à une température constante durant le dépôt. Concernant la cellule Ge, un courant électrique circule dans les filaments comme déjà noté précédemment, pour faire chauffer la cellule. Et on verra dans les chapitres suivants que la valeur du courant a été variée d'une expérience à l'autre selon le taux désiré. Quand la température de la cellule de Ge se stabilise, on ouvre le cache de la cellule de Ge. La durée du dépôt, va déterminer la quantité de Ge déposée. On remarquera dans les chapitres suivants que cette dernière a été aussi variée.

Il est à noter que la monocouche de germanène est définie à partir du germanène freestanding. Cette monocouche de germanène correspond à un double plan (111) du cristal de Ge(111) massif. Ceci correspond à une densité atomique de Ge de $1,25 \times 10^{15}$ atomes/cm².

Références Bibliographiques

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, et E. Weibel, « Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, n° 1, p. 57-61, juill. 1982.
- [2] « S.HAJJAR, Thèse de l'université de Haute Alsace, Mulhouse (2004) ».
- [3] « le microscope à effet tunnel N. Witkowski - Recherche Google ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.google.com/search?q=le+microscope+%C3%A0+effet+tunnel++N.+Witkowski&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b-ab>. [Consulté le: 01-oct-2019].
- [4] C. J. Chen, « Introduction to Scanning Tunneling Microscopy », 1993.
- [5] « D.DENTEL, thèse de l'université de Haute Alsace, Mulhouse (1999) ».
- [6] C. V. Cushman *et al.*, « Low energy ion scattering (LEIS). A practical introduction to its theory, instrumentation, and applications », *Anal. Methods*, vol. 8, n° 17, p. 3419-3439, 2016.
- [7] « I. MAAFA, Thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse (2014) ».
- [8] M. P. Seah et W. A. Dench, « Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids », *Surface and Interface Analysis*, vol. 1, n° 1, p. 2-11, 1979.
- [9] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall, et C. S. Fadley, « Chemisorption geometry of c (2 × 2) oxygen on Cu (001) from angle-resolved core-level x-ray photoemission », *Phys. Rev. B*, vol. 22, n° 12, p. 6085-6103, déc. 1980.
- [10] P. Schie, « X-ray photoelectron diffraction from cubic GaN(0 0 1): an experimental and theoretical study », *Surface Science*, p. 7, 2001.
- [11] M. Sagurton, E. L. Bullock, et C. S. Fadley, « The analysis of photoelectron diffraction data obtained with fixed geometry and scanned photon energy », *Surface Science*, vol. 182, n° 1, p. 287-361, mars 1987.
- [12] « Standard Effusion Cell WEZ - Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mbe-komponenten.de/products/mbe-components/effusion-cells/wez.php>. [Consulté le: 01-oct-2019].
- [13] C. Lu et A. W. Czanderna, *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*. Elsevier, 2012.

Chapitre III

*Croissance du germanène sur du
substrat Al(111)*

III. Croissance du germanène sur du substrat Al(111)

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter une étude de la croissance du germanène sur le substrat Al(111). Il s'articule en deux parties distinctes. Dans une première partie, nous présentons les mesures qui nous ont menées à la caractérisation de la structure cristallographique et électronique la phase (3x3). Comme nous le verrons, des évolutions substantielles sont apparues au cours de ce travail de thèse et nos résultats seront systématiquement comparés à ceux progressivement obtenus par divers groupes de recherche dans le monde. L'évolution constante de la connaissance sur ce système a géré une partie des expériences que nous avons menées et des conclusions que nous donnons. Dans la seconde partie, nous nous sommes consacrés à définir les conditions d'existence et de coexistence des phases (3x3) et $(\sqrt{7}\times\sqrt{7}) R19,1^\circ$ qui se forment par dépôt de Ge sur Al(111). Le but ici était de former sur Al(111) une phase unique de période $(\sqrt{7}\times\sqrt{7}) R19,1^\circ$, afin d'en déterminer les propriétés structurales et de structure électronique.

III.1. La structure (3x3) du germanène : étude par STM, LEED et calculs DFT

La façon dont les atomes de germanium Ge s'adaptent sur le substrat d'Al(111) détermine la structure cristallographique de la couche de Ge déposée. Afin d'explorer cette structure des caractérisations et des analyses sont faites en STM (Scanning Tunnelling Microscopy), LEED et calculs DFT (Density Functional Theory).

De précédentes études réalisées au sein de notre équipe ont montré que la structure atomique du germanène sur Al(111) est une structure (3x3) en nid d'abeille [1]. Ces études ont servi de base pour les recherches qui sont venues ultérieurement, en particulier celle de cette thèse. Le germanium a été déposé sur un substrat d'Al(111) maintenu à 358 K avec un flux de germanium de 0,02 MC/min (monocouche/min) pour une durée d'évaporation correspondante à 1MC de Ge. La Figure III.1-1 (a) montre une image STM à grande échelle sur le système Ge/Al(111). Les différentes hauteurs observées correspondent aux marches de l'aluminium dont la différence des hauteurs entre deux marches consécutives est de 2,33 Å comme le montre le ligne profil (Figure III.1-1 (b)) mesuré suivant la ligne bleue qui se trouve sur l'image STM. Cette valeur est celle attendue entre deux plans successifs de la face (111) d'un cristal Al. Les traces plus claires qu'on distingue sur les terrasses de l'image STM correspondent aux bords des domaines de germanène qui se touchent. Il est à noter que l'image STM présentée ici révèle une modulation due à une vibration de la pointe pendant la mesure.

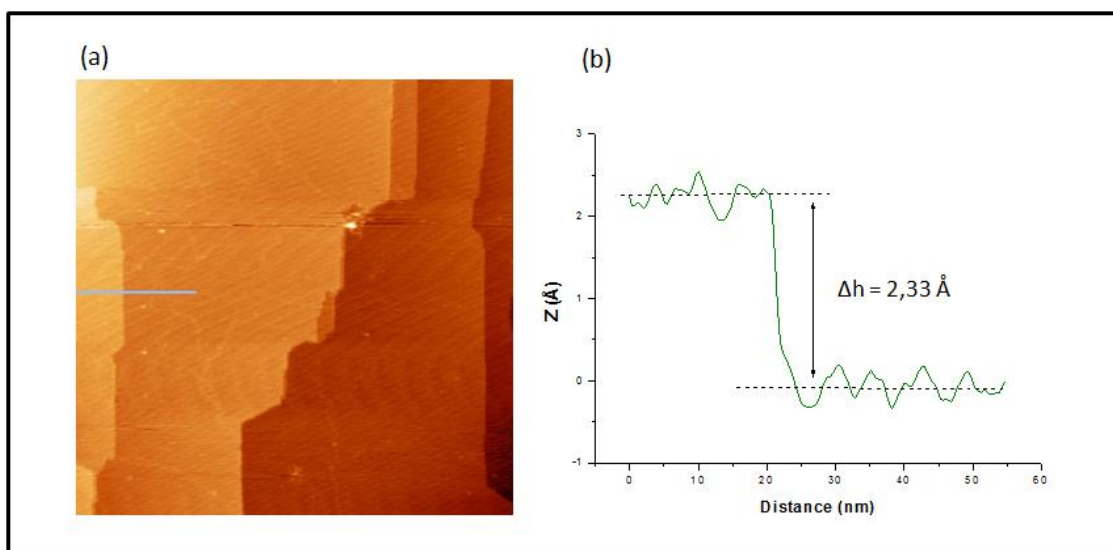


Figure III.1-1 : (a) Image STM à grande échelle (200 nm x 200 nm) sur une monocouche de Ge sur Al(111) ($V = +0,82$ volt) et (b) ligne profil suivant le trait bleu sur l'image STM qui montrent la différence de hauteur entre deux marches.

La Figure III.1-2(a) montre une image STM en résolution atomique présentant un contraste en nids d'abeille. Cette image a été mesurée avec une tension positive ($V = +0,7$ Volt) appliquée à l'échantillon. Ce contraste est également observé en tension négative ($V = -0,7$ Volt) (Figure III.1-2(b)), avec une moins bonne résolution. La similitude de ces images pour les deux polarisations de tension indique qu'elles reflètent la topographie de la couche avec des faibles effets spectroscopiques. La périodicité du réseau mesurée à partir des trous noirs sur les images STM est de $8,5 \text{ \AA}$ (selon la direction AB de la Figure III.1-2(a)). La distance moyenne entre deux taches brillantes voisines est de $5,2 \text{ \AA}$ (distance CD sur la Figure III.1-2(b)). Cette valeur est trop grande pour être la véritable distance interatomique Ge-Ge de la structure de germanène selon ce que prévoient les calculs (on rappelle que la distance entre les atomes de Ge les plus proches pour le germanène en freestanding est de $2,38 \text{ \AA}$ et $2,42 \text{ \AA}$ [2], [3]). Cela suggère que seulement une partie des atomes de Ge contribuent aux images STM. En d'autres termes, étant donné qu'il n'y a pas des effets spectroscopiques forts, les protubérances séparées par $5,2 \text{ \AA}$ peuvent être liées aux atomes de Ge positionnés plus haut que les autres dans la maille.

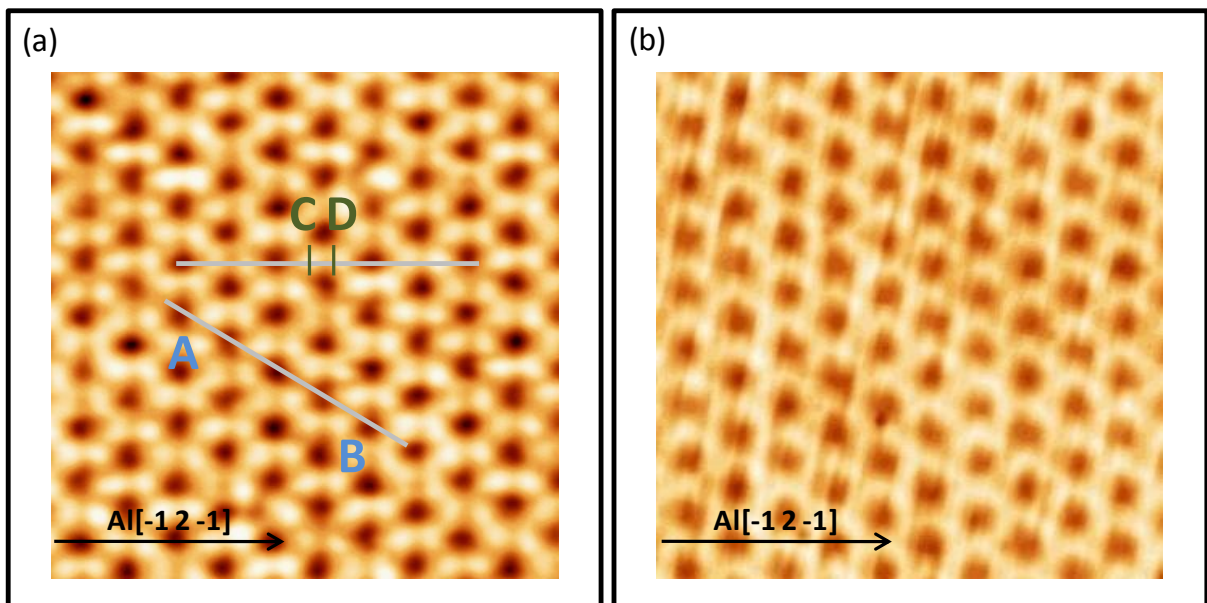


Figure III.1-2 : Deux Images STM ($8 \text{ nm} \times 8 \text{ nm}$) montrant le contraste nids d'abeille (a) en tension positive $V = +0,7 \text{ Volt}$, (b) en tension négative $V = -0,7 \text{ Volt}$.

En LEED et avant tout dépôt de Ge, le diagramme de la Figure III.1-3(a) montre un réseau hexagonal de taches de diffraction associé au réseau réciproque de la face Al(111). Ce réseau correspond à une surface non reconstruite (réseau dit (1x1)) caractéristique de l'Al(111) propre. Des taches supplémentaires se sont rajoutées au diagramme (1x1) après dépôt de Ge (Figure III.1-3(b)). Ceci indique que la périodicité de surface est modifiée. Elle est associée à la formation d'un nouveau matériau : le germanène. Ce nouveau diagramme a une périodicité (dans l'espace réciproque) trois fois plus faible. C'est une reconstruction (3x3) par rapport à celle (1x1) de la surface d'aluminium propre. La périodicité spatiale de cette nouvelle structure est donc trois fois plus grande que celle de la surface d'Al(111) propre, dont les distances Al-Al sont 2,86 Å. La périodicité de ce nouveau matériau est donc de 8,58 Å, très voisine de celle mesurée sur les images STM de la Figure III.1-2(a).

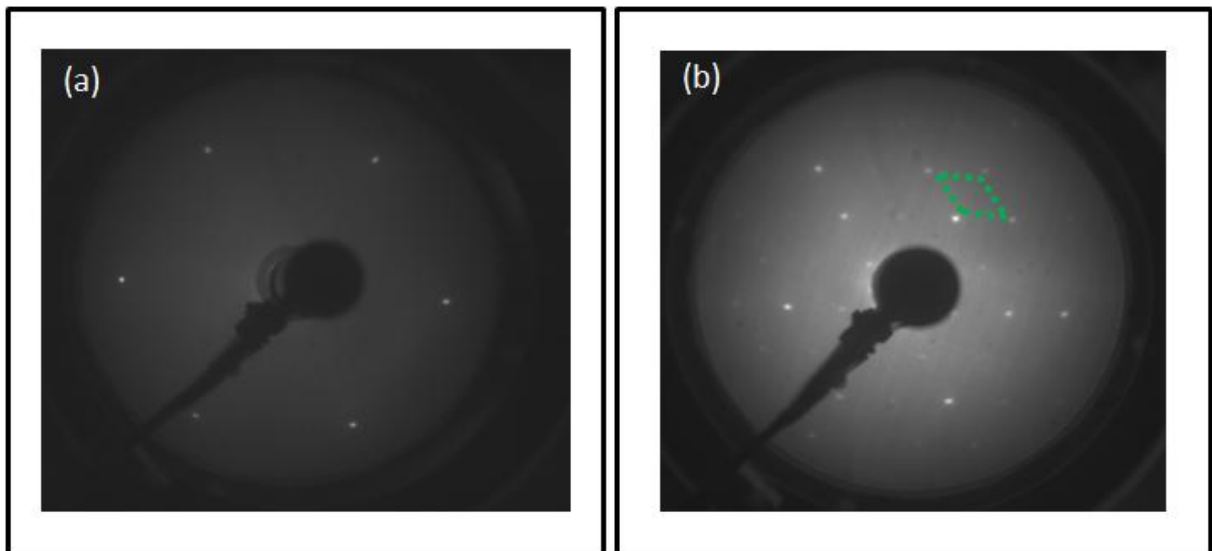


Figure III.1-3 : Cliché de LEED pour une énergie d'électrons de 60eV mesuré (a) sur un substrat Al(111) propre, (b) sur l'échantillon Al(111) après dépôt de Ge.

Une étude en théorie de la fonctionnelle densité (DFT) a permis de proposer un modèle théorique en adéquation avec les résultats expérimentaux [1]. Le modèle proposé pour décrire la phase (3x3) est une (2x2) du germanène sur (3x3) d'aluminium (111). Les calculs actuels impliquent une monocouche d'atome de Ge uniquement. Les théoriciens du groupe du prof. Philippe Sonnet proposent sur une cellule unitaire formée de huit atomes de Ge disposés en réseau nid d'abeilles (Figure III.1-4(a)). Parmi ces huit atomes, deux atomes de Ge (en rouge, Figure III.1-4(a)) sont situés au-dessus de deux atomes d'Al. Les six autres atomes de la maille (en vert, Figure III.1-4(a)) se trouvent au-dessus des ponts Al-Al du dernier plan d'Al

du substrat. Les deux atomes de Ge en rouge (Figure III.1-4(a) et (b)) sont déplacés vers le haut d'une valeur de $1,23\text{\AA}$ par rapport aux autres atomes de Ge de la maille. Cette configuration proposée originellement ici est nommée modèle 2Top (2T). Nous verrons plus loin que d'autres configurations sont possibles pour une (2×2) du germanène sur (3×3) d'Al(111), également prédites par la méthode DFT. Dans le modèle 2Top, les atomes d'Al du premier plan du substrat sont également affectés par la présence du Ge. Les atomes d'Al qui se trouvent en-dessous des atomes de Ge en position top, sont décalés vers le haut de $0,61\text{\AA}$ par rapport aux autres atomes d'Al du dernier plan du substrat. Les distances Ge-Ge dans ce modèle sont quasi uniformes. La distance Ge-Ge est de $2,60\text{\AA}$ entre un atome de Ge en top (Ge_{up}) et un atome de Ge non soulevé (Ge_{down}). Et elle est de $2,65\text{\AA}$ entre deux atomes Ge_{down} . La distance moyenne entre les atomes de Ge_{down} et les atomes d'Al du dernier plan du substrat est de $2,79\text{\AA}$. L'énergie d'adsorption résultante pour ce modèle est $-0,48\text{ eV/atome de Ge}$. Enfin, les images STM simulées pour ce modèle (2T) sont parfaitement compatibles avec les images STM mesurées (Figure III.1-4(c)). Ce sont donc les atomes de Ge en position top qui donnent le contraste sur les images STM.

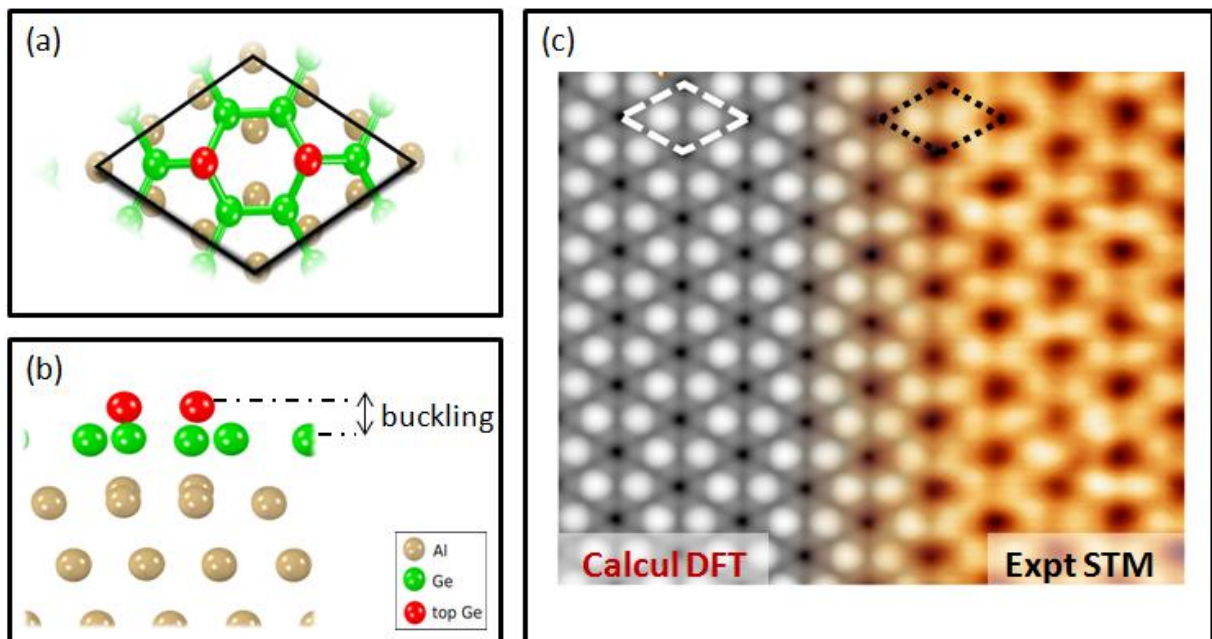


Figure III.1-4 : (a) Vue de dessus du modèle 2Top, (b) Vue de côté pour le même modèle, (c) Image Combinant une image STM obtenue par simulation pour le modèle 2Top et une image STM expérimentale. Adapté avec permission de "Continuous Germanene Layer on Al(111)", M. Derivaz et al Nano Lett., 15(4), 21510-2516 (2015) [1], Copyright 2015 American Chemical Society.

Cependant, les images STM nous donnent essentiellement des informations sur le premier plan de surface. Et donc pour savoir s'il y a des atomes de Ge qui ont diffusé dans le volume, nous avons eu recours à l'XPD (X-ray Photoelectron Diffraction ou diffraction de photoélectrons en français). Les mesures en XPD ont été faites dans deux plans de haute densité suivant deux azimuts du cristal Al(111) : $[-1\ 2\ -1]$ et $[-1\ 1\ 0]$. Les Figure III.1-5(a), (b), (c) et (d) montrent l'évolution de l'intensité des deux composantes Al 2p_{3/2} et Ge 2p_{3/2} en fonction de l'angle θ . L'angle polaire θ est référé à la normale à la surface de l'échantillon et varie entre 0° et 80° dans nos expériences. Les mesures ont été faites avec des énergies cinétiques de 1413,8 eV et de 269,7 eV pour les composantes Al 2p_{3/2} et Ge 2p_{3/2} respectivement. Ces énergies cinétiques utilisées sont assez importantes pour avoir un effet de diffusion vers l'avant et donc pour obtenir des informations structurales fiables sur l'échantillon. Ainsi, les courbes obtenues sont le résultat des interférences entre l'onde primaire associée au photoélectron émis par un atome d'Al ou de Ge excité et les ondes diffusées par des atomes se trouvant dans l'espace au-dessus. La courbe d'Al 2p_{3/2} de la Figure III.1-5(a) présente des modulations pour différents angles θ . Les pics collectés selon l'azimut $[-1\ 2\ -1]$ sont compatibles avec le schéma représenté à la Figure III.1-5(f) pour le modèle 2Top. Ce schéma montre la position des atomes émetteurs et diffuseurs qui se trouvent dans le plan analysé. Comme aux énergies cinétiques utilisées dans ces expériences la diffusion vers l'avant est le mécanisme physique prépondérant, les directions d'alignement des rangées atomiques au dessus d'un émetteur donné correspondent bien aux maximums d'intensité mesurés. Cette comparaison sommaire est ici suffisante pour caractériser les modulations d'intensité du pic de photoélectron en fonction de l'angle polaire. Une caractérisation plus complète devrait passer par des simulations de ces modulations, prenant en compte l'ensemble des canaux de diffusion de l'onde primaire provenant d'un émetteur donné. Il en est de même pour l'azimut $[-1\ 1\ 0]$ (Figure III.1-5(b)), les maximums d'intensité pour la raie Al2p se trouvent bien aux angles attendues (Figure III.1-5(g)). La structure cristallographique de l'Al est relativement ouverte avec des atomes (diffuseurs de faible section efficace), les canaux de diffusion double ou triple devraient contribuer pour très peu dans la modulation de l'intensité de la raie Al2p. Vu que l'essentiel des atomes d'Al se trouvent en volume, ceux-ci ont de nombreux diffuseurs au-dessus d'eux et ceci se traduit par des modulations importantes du signal Al2p en fonction de l'angle θ . Au contraire, l'intensité de la raie Ge 2p_{3/2} ne présente pas de pics caractéristiques en faisant varier l'angle θ selon ces deux azimuts. L'intensité de la raie Ge2p décroît de manière monotone avec l'angle θ , traduisant la fonction de transmission de l'instrument. Ceci indique en première

approximation qu'il n'y a pas des diffuseurs au dessus des atomes de Ge. Donc les atomes de Ge sont essentiellement en surface, dans la couche de germanène, ce qui exclut la formation d'un alliage de volume de type Al-Ge. Toutefois, dans le modèle du germanène 2Top, il y a deux atomes de Ge en position top par maille élémentaire. Ces deux atomes pourraient diffuser une partie de l'onde Ge2p émise par les atomes Ge down, apportant une petite contribution à la variation du Ge2p pour $\theta = 60^\circ$ et pour $\theta = 80^\circ$ suivant l'azimut $[-1\ 2\ -1]$, et pour $\theta = 72^\circ$ suivant l'azimut $[-1\ 1\ 0]$. Néanmoins, seuls deux atomes de Ge parmi les huit atomes de Ge de la maille (Figure III.1-5 (e)) contribueraient à une modulation du signal Ge2p à $\theta = 60^\circ$ et à $\theta = 80^\circ$ suivant l'azimut $[-1\ 2\ -1]$. De plus, la contribution de l'un de ces deux atomes de Ge, situés à un très grand angle (80°) par rapport à l'émetteur, serait tout à fait négligeable. En ce qui concerne l'azimut $[-1\ 1\ 0]$, un seul atome de Ge participerait à la modulation du signal à $\theta = 72^\circ$ (Figure III.1-5(g)). En raison du petit nombre d'émetteurs et de diffuseurs concernés, ainsi que des grands angles de diffusion, la modulation d'intensité attendue serait très faible ce qui explique pourquoi il n'y a pas de forte modulation sur les spectres XPD de Ge 2p malgré la présence de deux atomes de Ge en top par maille élémentaire. Cette compatibilité entre le modèle 2Top de Ge proposé et les mesures de XPD, a permis de confirmer le modèle 2Top pour décrire la couche de germanène sur Al(111).

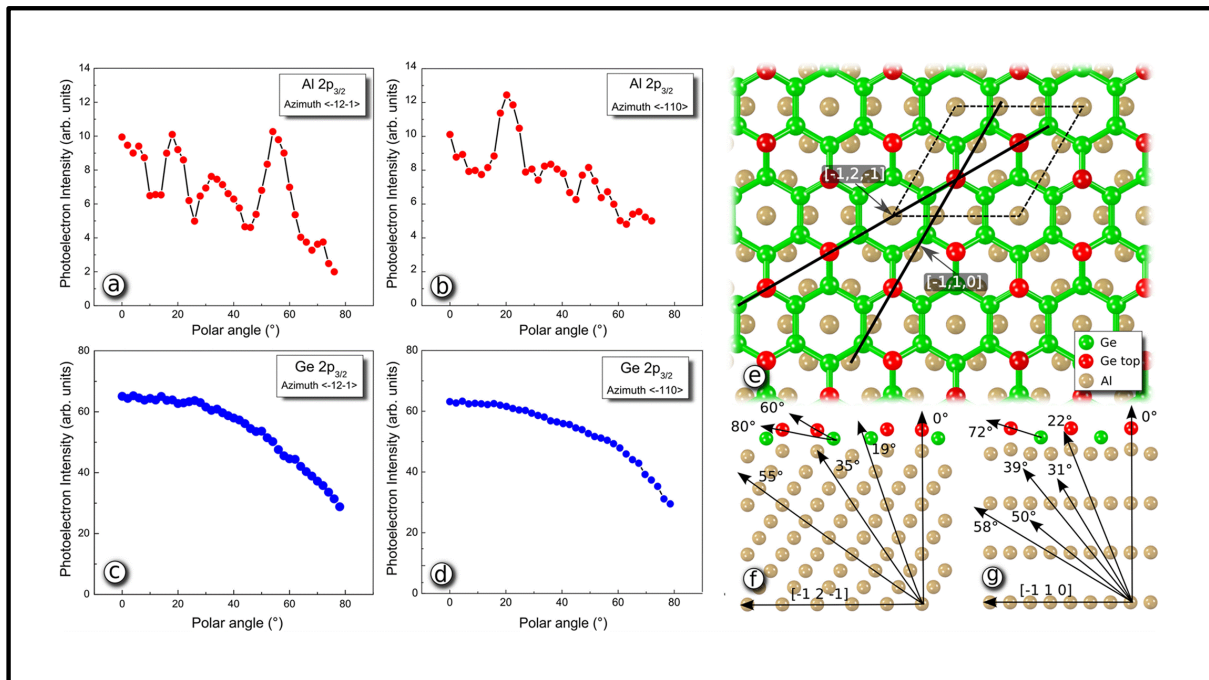


Figure III.1-5 : (a) et (b) Spectres XPD faits sur Al 2p_{3/2} suivant deux azimuts $[-1\ 2\ -1]$ et $[-1\ 1\ 0]$ respectivement. (c) et (d) Spectres XPD faits sur Ge 2p_{3/2} suivant les deux azimuts cités. (e) Vue de dessus de la structure de Ge sur Al(111) qui montre les deux azimuts suivant lesquelles les mesures

XPD ont été faites. (f) et (g) vue de côté de la structure Ge sur Al(111) qui montre un sketch avec les différents angles attendus sur les spectres XPD suivant les deux azimuts choisis. Adapté avec permission de "Continuous Germanene Layer on Al(111)", M. Derivaz, et al Nano Lett., 15(4), 21510-2516 (2015) [1], Copyright 2015 American Chemical Society

Les niveaux de cœur Ge 3d et Al2p de la couche de germanène ont été mesurés en haute résolution énergétique au Synchrotron Soleil sur la ligne ANTARES [4]. Ces expériences ont été menées avant le début de cette thèse. Toutefois, j'ai eu l'opportunité de reproduire ces expériences pour confirmation pendant ma thèse, sur la ligne ANTARES du Synchrotron SOLEIL en 2017. Des résultats tout à fait similaires ont été produits. Les deux raies Ge 3d et Al 2p ont été simulée avec une fonction Voigt, gaussien (30%) - lorentzien (70%), et une ligne de base de type Shirley. L'asymétrie des pics a été définie comme une forme de Doniach-Sunjic. Ces décompositions ont été faites avec le programme CaSaXPS® [5]. La Figure III.1-6 montre la raie Ge 3d mesurée à une énergie de photon $h\nu = 130\text{eV}$. Cette énergie a été choisie de manière à ce que l'énergie cinétique des photoélectrons Ge3d soit de l'ordre de 100 eV, énergie se situant dans le minimum de libre parcours moyen pour ces électrons Ge3d et donc une extrême sensibilité à la surface. Le spectre obtenu expérimentalement montre clairement au moins cinq composantes différentes ce qui révèle la présence des atomes de Ge avec différents environnements chimiques. Ce spectre a été interprété dans le cadre du modèle 2T, dont sites de Ge et d'Al inéquivalents quant à leur environnement local et aux transferts de charges, sont représentés sur la Figure III.1-7.

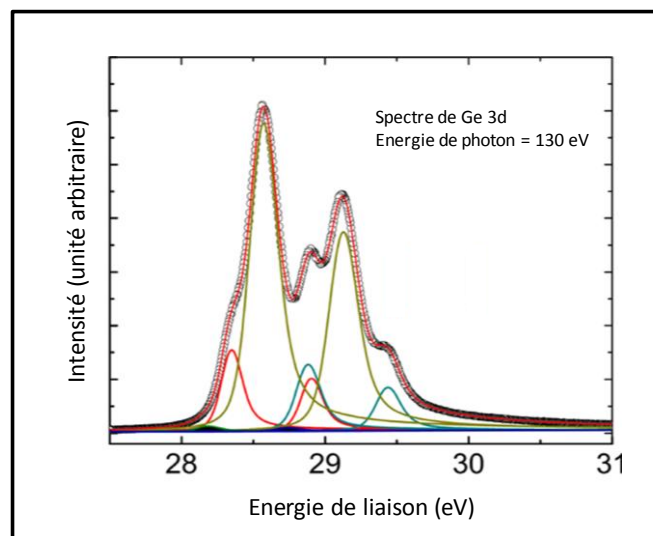


Figure III.1-6 : spectre de niveau de cœur de Ge 3d pris sur une monocouche de Ge déposée sur Al(111) pour une énergie de photon de 130eV. Adapté avec permission de "Germanene on Al(111) :

Interface Electronic States and Charge Transfer", R.Stephan et al J. Phys. Chem. C, 120 (3), 1580-1585 (2016) [4], Copyright 2016 American Chemical Society.

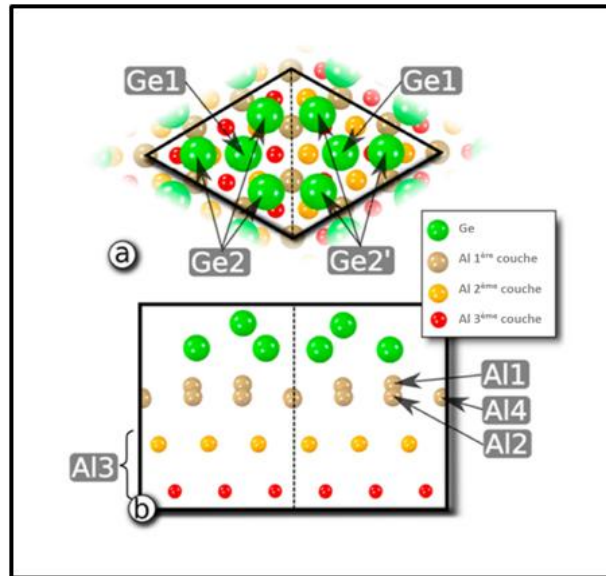


Figure III.1-7 : (a) Vue de dessus du modèle 2Top identifiant les atomes de Ge dans des sites inéquivalents, (b) Vue de côté du modèle 2Top montrant les sites d'Al inéquivalents. Adapté avec permission de "Germanene on Al(111) : Interface Electronic States and Charge Transfer", R.Stephan et al J. Phys. Chem. C, 120 (3), 1580-1585 (2016) [4], Copyright 2016 American Chemical Society.

Dans le modèle 2Top décrit ci-dessus, les deux atomes de Ge (Ge_{up}) de la maille élémentaire qui sont décalés vers le haut se trouvent chacun au-dessus d'atome d'Al. Et les six autres atomes de Ge de la maille (Ge_{down}) se trouvent en position au-dessus de ponts Al-Al. Toutefois, ces six atomes de Ge peuvent être décomposés en deux sous-groupes en regard du deuxième et du troisième plan d'aluminium (Figure III.1-7). Ainsi, au total on aura trois catégories d'atomes de Ge, que l'on va appeler par la suite Ge_1 , Ge_2 et Ge_2' . Ge_1 désigne le groupe formé de deux atomes de Ge_{up} en position top. Ge_2 marque l'ensemble des trois atomes Ge_{down} du côté gauche de la maille représentée en Figure III.1-7. Et Ge_2' correspond au groupe de trois atomes de Ge_{down} du côté droit de la maille. Ces trois différentes catégories de Ge ont un environnement chimique différent prédit par les calculs de distribution de charge électronique. Il apparaît que la couche de germanène gagne 2,42 électrons par unité de maille tandis que le substrat Al perd 2,42 électrons par maille. Ces charges électroniques sont transférées du substrat Al vers la couche de Ge, ce qui est en accord avec l'électronégativité du Ge et du l'Al, à savoir 2,0 pour Ge et 1,6 pour Al. La répartition de ces charges se fait de la manière suivante. Chacun des trois atomes du groupe Ge_2 gagne 0,37 électrons. De l'autre

côté, chaque atome du groupe Ge_2' reçoit 0,45 électrons. Au contraire, les deux atomes Ge_{top} du groupe Ge_1 perdent chacun 0,02 électrons. Ce transfert de charge se reflète dans le niveau de cœur de la raie Ge 3d. Ainsi, admettant qu'il y a trois groupes de Ge d'environnement différents, le spectre Ge 3d devrait être décomposé en trois doublets $Ge3d_{3/2}$ - $Ge3d_{5/2}$. La décomposition de la raie Ge 3d en trois doublets seulement, bien que raisonnable, n'est pas parfaite. Par l'ajout d'un quatrième doublet d'intensité très faible, un très bon ajustement est obtenu (Figure III.1-6). Le spectre de la Figure III.1-6 montre un doublet principal à 28,57 eV (en jaune), deux autres doublets d'intensité voisine à 28,35 eV (en rouge) et à 28,88eV (en bleu) et un très petit doublet à 28,18 eV (en noir). Ce dernier doublet, pic est très petit par rapport aux trois autres (1 ou 2%) et pourra être attribué aux atomes de Ge aux bords des marches ou bien à ceux en limite des domaines de germanène. L'intensité de niveau de cœur attribuée aux deux groupes Ge_2 et Ge_2' devrait contribuer d'une manière semblable dans le spectre de Ge 3d vue qu'ils sont formés du même nombre d'atome de Ge et d'environnements atomiques assez similaires. Ceci se reflète dans les deux composantes qui se trouvent de part et d'autres du pic principal situé à 28,57 eV. Ce dernier est attribué aux deux atomes de Ge_{up} (groupe Ge_1) qui ont un environnement atomique complètement différent des autres. Cependant, le rapport entre le pic associé au Ge_1 et le pic de Ge_2 (ou Ge_2') ne correspond pas au rapport entre le nombre de site de Ge pour ces deux groupes. En d'autre terme, si on regarde le nombre d'atome de Ge dans le groupe Ge_1 , il est plus petit que dans le groupe Ge_2 (ou Ge_2'). Pourtant le pic en XPS du groupe Ge_1 est plus grand en intensité que le pic du groupe Ge_2 (ou Ge_2'). Cet effet a été expliqué à l'époque par un phénomène d'interférence qui peut se produire entre l'onde primaire provenant des atomes de Ge et l'onde rétrodiffusée en incidence normale $\theta = 0$. Les ondes rétrodiffusées proviennent des atomes d'Al qui se trouvent en-dessous du plan Ge. Au regard de la distance entre l'émetteur (atomes Ge_{up} ou Ge_{down}) et les atomes Al en-dessous, ces interférences peuvent être constructives ou destructives. Pour le modèle présent, il est possible que nous ayons des interférences constructives pour les Ge_{up} et des interférences destructives pour les atomes Ge_{down} ce qui peut expliquer cette variation au niveau des intensités des pics de la Figure III.1-6.

Une analyse similaire a été faite sur la raie Al 2p. La Figure III.1-8 montre deux raies Al 2p mesurées à une énergie de photon $h\nu = 130\text{eV}$ sur le substrat Al(111) propre et après dépôt d'une monocouche de Ge sur Al(111). La raie de la Figure III.1-8(b) mesurée en haute résolution montre clairement la multiplicité de sites d'Al associé à la présence du germanène [4]. La décomposition de la raie Al 2p a été faite en 3 doublets $Al2p_{1/2}$ - $Al2p_{3/2}$. Le doublet en

bleu (d'énergie de liaison $E_L(\text{Al } 2p_{3/2}) = 72,73 \text{ eV}$) a été attribué à la contribution des atomes d'Al des couches profondes, non sensibles à la présence du germanène. Il a exactement l'énergie de liaison de la raie mesurée sur l'Al(111) propre (Figure III.1-8(a)). Les autres composantes constituant la raie globale ont des énergies de liaison plus élevées, avec des valeurs d' $E_L(\text{Al } 2p_{3/2})$ de 72,81 eV (courbe en orange) et 72,95 eV (courbe en vert). A l'époque, ces raies avaient été attribuées, dans le cadre du modèle 2T [4]. Dans ce modèle, 4 types de sites Al différents apparaissent. Ils diffèrent par leur environnement local et par la charge qui leur est transférée. Sur la Figure III.1-7, les atomes Al_1 sont les deux atomes d'Al du dernier plan d'Al(111) soulevés et situés sous les deux atomes Ge_{up} . Les atomes Al_2 sont les autres atomes d'Al du dernier plan d'Al(111), sauf ceux qui se trouvent aux sommets du losange représentant la maille élémentaire. Ces derniers, qui comptent pour un atome par maille, sont nommés Al_4 . Enfin, les atomes Al_3 sont tous les autres atomes d'Al des plans suivants. Par maille, Les six atomes d'Al (Al_2) cèdent 0,25 électrons par atome, les deux atomes Al_1 cèdent 0,41 électrons par atome et l'atome Al_4 gagne 0,02 électrons. Les atomes Al_3 quant à eux, correspondant au second et troisième plans d'Al cèdent une quantité très faible de charge électrique considérée comme négligeable par atome. Comme dit, ce sont les atomes qui contribuent à la composante en bleu sur la Figure III.1-8(b). Cette composante intègre également la contribution de l'atome Al_4 , au regard de la faible quantité de charge qu'il reçoit, comme pour les atomes Al_3 . L'interprétation est donnée ici en supposant que le décalage chimique des doublets est en rapport avec la charge localisée sur les différents atomes d'Al. Ainsi, le modèle 2T prévoit que la raie Al 2p intègre globalement 3 doublets, comme cela est indiqué sur la Figure III.1-8(b). Ces raies ont été attribuées de la manière suivante : la composante en orange a été attribuée aux atomes Al_1 et la composante en vert a été attribuée aux atomes Al_2 .

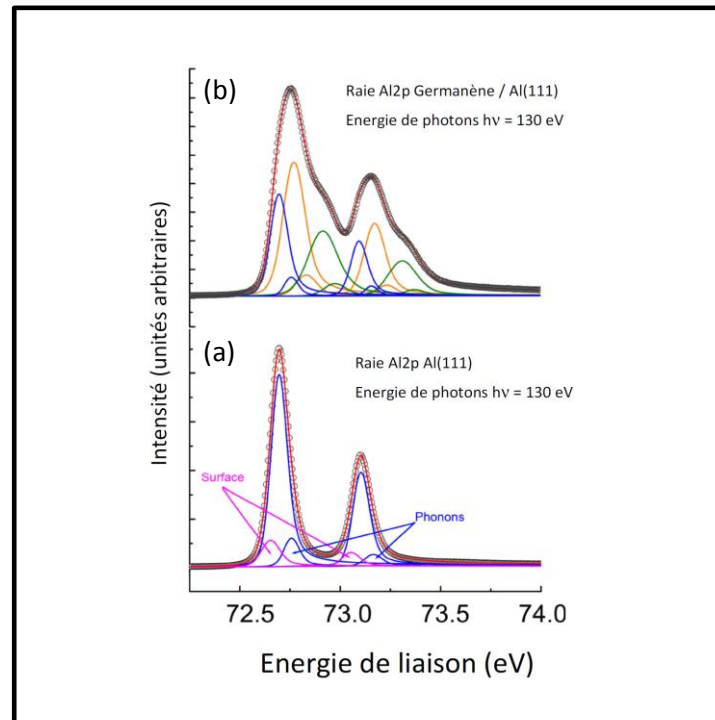


Figure III.1-8 : Spectre du niveau de cœur de Al2p: (a) Al(111) propre, (b) après dépôt d'une monocouche de Ge sur Al(111). Les deux spectres sont acquis à une énergie de photon de 130eV. Adapté avec permission de "Germanene on Al(111): Interface Electronic States and Charge Transfer", R.Stephan et al *J. Phys. Chem. C*, 120 (3), 1580-1585 (2016) [4], Copyright 2016 American Chemical Society.

Il a été conclu à l'époque que le modèle Ge 2Top et les transferts de charges qui se produisent entre l'Al et le Ge sont compatibles avec les mesures de niveau de cœur de Ge 3d et Al 2p. Ceci a toutefois été remis en question au vu d'expériences plus récentes menées dans mon laboratoire et par d'autres groupes expérimentaux de monde.

Dans une étude plus récente faite par Fukaya et al [6], un nouveau modèle est proposé pour la couche de germanène sur Al(111) préparée d'une manière similaire à celle préparée dans notre laboratoire, (une température du substrat pendant le dépôt de ~ 349 K, et un flux 0,018MC/min). Ce nouveau modèle s'appuie sur des expériences de diffraction de positron de haute énergie (TRHEPD Total-reflection high-energy positron diffraction), incluant mesures expérimentales et simulation des résultats. Le diagramme de diffraction d'électrons rapides (RHEED : Reflexion High Energy Electron Diffraction) présente une (3x3), qui confirme la périodicité de surface que nous observons en LEED. Cependant, aucune analyse STM n'a été réalisée lors de ces expériences, ce qui ne permet pas aisément une comparaison directe entre notre système et le leur.

Le modèle proposé est aussi une (2x2) de germanène sur (3x3) Al(111) mais la configuration de ce nouveau modèle est différente de celui proposé par Derivaz et al [1]. Il est à noter que les modèles de germanène pur décrivant la phase (3x3) qui viendront par la suite sont également une (2x2) de germanène sur (3x3) d'Al(111) mais avec des configurations différentes. La configuration proposée par Fukaya et al. contient une couche d'atomes de Ge disposés dans un réseau en nid d'abeille déformé, dont un des atomes est décalé vers le haut (au lieu de 2 dans le modèle de Derivaz et al. dit 2Top). Cette configuration est présentée dans la Figure III.1-9(a). Toutefois, elle ne contredit pas les caractéristiques expérimentales déjà présentés ci-dessus. La disposition des atomes de Ge par rapport au 1^{er} plan d'Al est similaire à celles dans le modèle 2Top (voir Figure III.1-9 (a) et (b)). Deux atomes de Ge parmi les huit atomes de la maille élémentaire se trouvent chacun au dessus d'un atome d'Al. Ces deux atomes de Ge sont désignés par Ge(7) et Ge(2) dans la Figure III.1-9(a). Les six autres atomes de Ge de la maille se trouvent au dessus des ponts Al-Al. La différence principale par rapport au modèle 2T (Figure III.1-9) est qu'un seul atome de Ge, l'atome Ge(7), est décalé vers le haut par rapport aux autres atomes de la maille, au lieu de deux atomes comme dans le modèle 2Top. De plus, l'atome Ge(2) est déplacé légèrement vers le bas par rapport aux atomes de Ge qui l'entourent. Une structure similaire a été observée sur le système silicène sur Ir(111), où il y a un seul atome de Si par hexagone décalé vers le haut par rapport aux autres [7]. Ainsi, ces expériences montrent que la structure du germanène sur Al(111) est une structure asymétrique dans la direction $\langle 110 \rangle$. Les résultats expérimentaux obtenus en TRHEPD par Fukaya et al. sont confirmés par des simulations DFT. La maille élémentaire du modèle de Fukaya et al. peut être divisée en deux sous-groupes. Le premier groupe est composée de l'atome Ge(2) et les atomes qui l'entoure (Ge(1), Ge(3) et Ge(4)). La distance entre ces trois atomes de Ge et l'atome Ge(2) est la même. Elle est $\sim 2,79 \text{ \AA}$. Le deuxième groupe est formé de l'atome en position top Ge(7) et les atomes de son entourage (Ge(5), Ge(6) et Ge(8)). De même, la distance entre l'atome Ge(7) et les trois autres qui sont autour de lui est voisine mais elle est $\sim 2,53 \text{ \AA}$. Il est à noter que ces deux groupes ne sont pas exactement au même niveau. Il y a une faible différence de hauteur entre eux. Les atomes du deuxième groupe (Ge(5), Ge(6) et Ge(8)) sont légèrement plus bas que les trois autres atomes de l'autre groupe. La distance moyenne entre le 1^{er} plan d'Al et le sous-groupe inférieur de Ge est de $2,51 \text{ \AA}$. Ainsi le décalage Δz (buckling) dans la couche de Ge, mesuré entre Ge(7) et la moyenne du niveau du groupe d'atomes le plus bas, est de $0,94 \text{ \AA}$. Cette valeur est plus petite que celle du modèle 2Top ($1,23 \text{ \AA}$) mais reste plus grande que la valeur du buckling du germanène libre ($0,64 \text{ \AA}$) (free standing) [2]. L'atome d'Al, qui se trouve en dessous de

l'atome Ge_{up} (Ge(7)), est déplacé vers le haut de 0,42 Å par rapport aux autres atomes d'Al du plan, après relaxation.

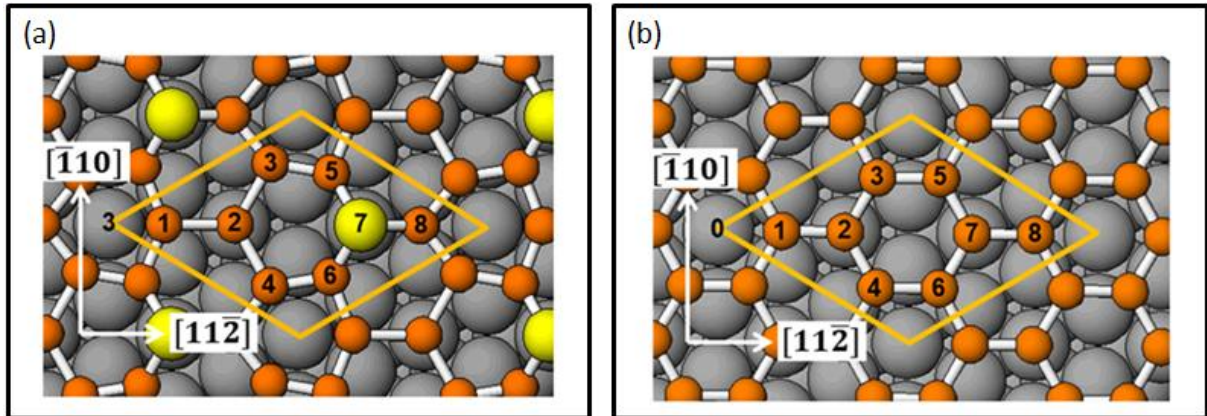


Figure III.1-9 : (a) modèle de Fukaya et al, (b) modèle 2T schématisé par le groupe de Fukaya. Adapté avec permission de " Asymmetric structure of germanene on an Al(111) surface studied by total-reflection high-energy positron diffraction", Yuki Fukaya et al 2016 2D Mater. 3 035019 [6], <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/3/035019>.

Les simulations des résultats expérimentaux en TRHEPD et les mesures TRHEPD elles-mêmes sont incompatibles avec le modèle 2T proposé par Derivaz et al [1], particulièrement en ce qui concerne la présence de 2 atomes de Ge décalés vers le haut. Ceci aura des conséquences importantes quant à l'interprétation des images STM obtenues dans notre groupe. Toutefois, l'absence de mesures STM dans le travail de Fukaya et al [6] rend la comparaison des résultats difficile et pose la question de l'unicité de la structure du germanène quand formé sur Al(111).

La possibilité de la formation d'un germanène de structure différente de celle annoncée initialement devient également cruciale dans l'interprétation des données de photoémission à haute résolution réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne ANTARES. En effet, lors de ces mesures, nous ne disposons pas non plus de mesures STM. La seule technique commune à nos mesures synchrotron et celles en TRHEPD menées par Fukaya et al est la diffraction d'électrons. Celle-ci est compatible avec les deux modèles proposés. Une interprétation du niveau de cœur Ge3d est discutée par Fukaya et al dans le cadre du modèle qu'ils proposent. Ils suggèrent que l'intensité de chaque composante du spectre peut être bien expliqué en lui affectant une intensité proportionnelle au nombre d'atomes de Ge correspondant. Une explication tout à fait convaincante est obtenue si l'on suppose que les deux petites composantes qui se trouve de part et d'autre du pic principal de la Figure III.1-6 résultent des

atomes de Ge soulevés (Ge(7)) et non soulevés (Ge(2)) qui se trouvent en-dessus d'un atome d'Al et que les six autres atomes de Ge de la maille qui ont le même environnement atomique (se trouve en-dessus des ponts Al-Al) contribuent à la composante principale. De cette façon, avec un modèle asymétrique, il n'est pas nécessaire de faire intervenir des effets d'interférences pour expliquer l'écart entre le nombre d'atomes et l'intensité des composantes. Enfin, Fukaya et al. discutent le désaccord entre les images STM publiées par notre groupe et leurs résultats par TRHEPD. Ils proposent que la structure ne possède qu'un seul atome de Ge décalé vers le haut (Ge_{up}) et que le second atome de Ge soulevé donnant le contraste dans les images de Derivaz et al. [1] le serait par l'effet d'un champ électrique appliqué par la pointe STM durant l'imagerie de la structure asymétrique de la couche de Ge. Ceci suggère que la structure atomique complète du feuillet de germanène peut être déformée temporairement, sur une durée assez grande pour réaliser une image STM complète. Ceci suppose également la possibilité d'avoir une petite barrière d'énergie entre les deux modèles qui permette le passage du modèle asymétrique au modèle symétrique. Un tel effet a été observé pour la transition de phase de la $c(4 \times 2)$ vers la $p(4 \times 4)$ pour des surfaces propres de Si(001) [8].

Durant ma thèse, un autre contraste a été observé expérimentalement en STM : le contraste hexagonal. Ce contraste a été observé sur des couches de germanène faites dans les mêmes conditions de dépôt que celles présentant le contraste en nid d'abeilles vu précédemment [1] (température du substrat maintenu entre 358 K et 368 K durant le dépôt, flux de 0,02MC/min). La Figure III.1-10 présente deux images STM révélant un contraste hexagonal en tension positive et négative ($V = \pm 1$ Volt). La similitude des images STM (Figure III.1-10) pour les deux polarisations indique que ce qu'on observe reflète la topographie de la surface. Une ligne de scan suivant (AB) permet d'obtenir la périodicité du réseau. Celle-ci est de 8,5 Å pour ce contraste et est identique à la périodicité du réseau en nids d'abeille observé précédemment. Ce contraste hexagonal a été observé au même moment par le groupe de Wang et Uhrberg [9]. Des calculs par DFT ont été réalisés pour déterminer cette nouvelle structure du germanène, aussi bien dans notre groupe que dans celui d'Uhrberg. Cette nouvelle structure diffère de manière significative de celle proposée par Derivaz et al.

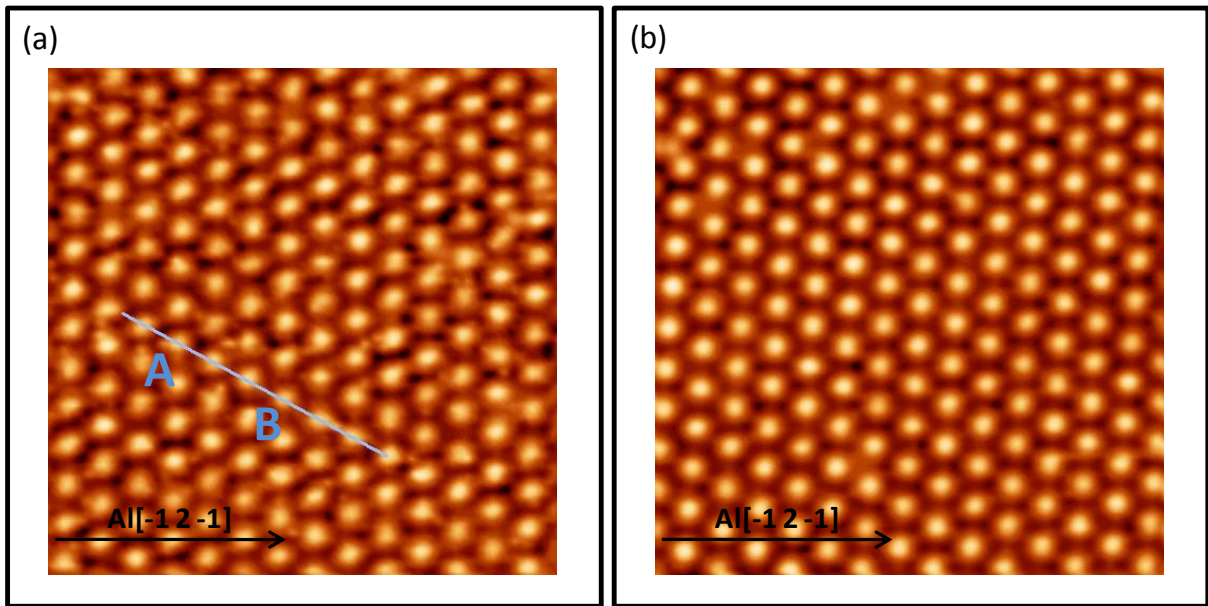


Figure III.1-10 : Deux images STM (10 nm x 10 nm) montrant le contraste hexagonal (a) en tension positive $V = +1$ volt et (b) en tension négative $V = -1$ volt. Les images sont traitées dans le programme WSxM [10].

Après dépôt de Ge, on observe une structure (3x3) en LEED (flèche verte sur la Figure III.1-11(b)) superposée à la (1x1) du cristal de l'aluminium (flèche bleue sur la Figure III.1-11). La périodicité de cette structure est donc de 8,58 Å, compatible avec celle mesurée sur les images STM de la Figure III.1-10. Il est à noter qu'en examinant de près les clichés LEED, on a remarqué la présence des taches supplémentaires distinctes de la (3x3) (les deux flèche rouges sur la Figure III.1-11(b)). Ces taches correspondent à une autre structure qui est la ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) tournées de $\pm 19^\circ$. En comparant les intensités des taches de diffraction, on remarque que les taches de diffraction de la phase ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R \pm 19^\circ$ sont moins intenses que celles de la phase (3x3). Cette faible intensité indique que la phase ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R \pm 19^\circ$ est moins fréquente que la phase (3x3) dans ces conditions de dépôts. Cette phase minoritaire sera détaillée dans le paragraphe III.2. Pour le moment, on se concentre sur la phase hexagonale (3x3), la phase majoritaire.

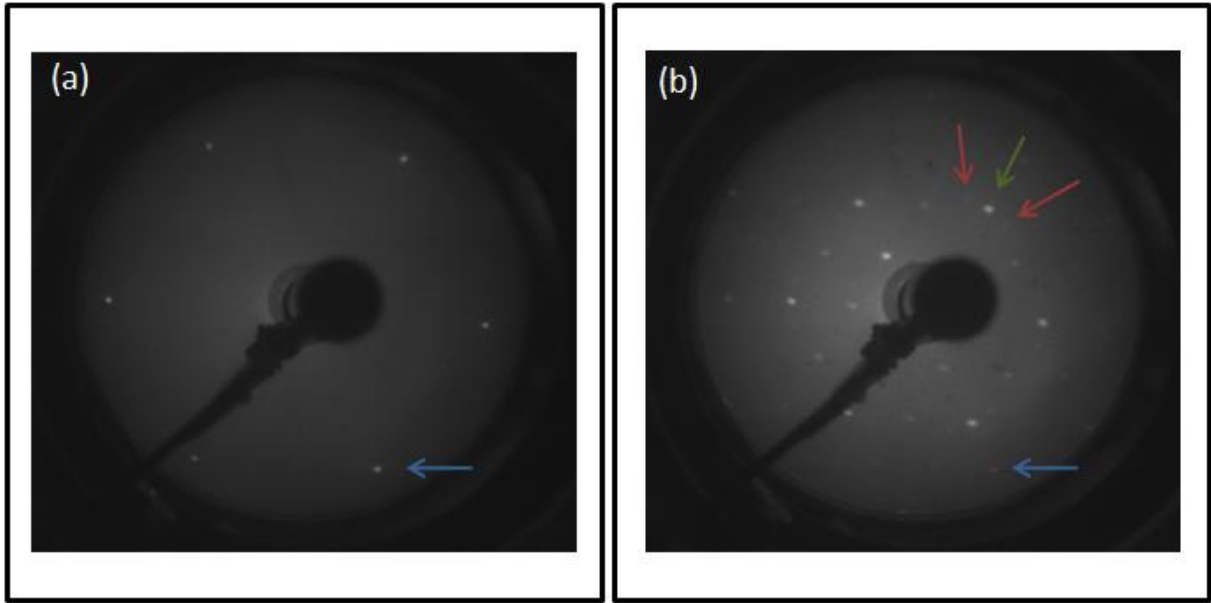


Figure III.1-11 : Cliché de LEED pour une énergie d'électrons 50 eV (a) sur un substrat Al(111) nu et (b) sur un substrat Al(111) après dépôt de Ge. Une des taches de diffraction de la structure (1x1) de l'Al est indiquée par une flèche bleue avant et après dépôt de Ge, une de celle de la (3x3) du Ge par une flèche verte et une de celle de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R+19^\circ$ et une autre de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R-19^\circ$ par deux flèches rouges.

Pour comprendre cette nouvelle phase (3x3) du Ge, il est intéressant de considérer le modèle de Fukaya et al., asymétrique dans la direction $\langle 110 \rangle$ et présentant un atome de Ge soulevé par maille. Une telle configuration peut expliquer le contraste hexagonal de la couche de Ge sur Al(111) mesuré en STM. Dans ce cadre, le groupe du prof. Philippe Sonnet a calculé plusieurs configurations possibles de germanène en DFT, avec un seul atome de Ge par maille décalé vers le haut. Cependant, on n'a pas pu adopter le modèle de Fukaya et al. pour une raison qui sera décrite plus tard dans le texte (page 63). Les conditions de simulations adoptées sont les mêmes que celles utilisées pour décrire le modèle 2Top. Cette structure est formée de 10 couches d'aluminium, représentant le substrat, dont chacune est formée de 9 atomes d'Al et une couche constituée de 8 atomes de Ge pour le germanène. La maille élémentaire est formée de huit atomes de Ge disposés en nids d'abeilles mais cette fois-ci un seul atome de Ge soulevé par rapport aux autres (au lieu de deux atomes de Ge comme dans le cas du modèle 2Top). L'atome de Ge décalé vers le haut peut prendre trois configurations différentes : au-dessus d'un atome d'Al, au-dessus des ponts Al-Al ou au-dessus de trois atomes d'Al de la dernière couche d'Al (111). Ces configurations appelées germanène-1Top (1T), -1Bridge (1B) et -1Hollow (1H), sont présentées sur la Figure III.1-12 (a, b et c) respectivement. Après relaxation structurale, l'énergie d'adsorption des modèles 1H et 1T est

de -0,48 et -0,47 eV, respectivement. Le modèle 1B imposé au début du calcul n'est pas stable mais a évolué vers une structure atomique très proche de celle du 1H, avec la même énergie d'adsorption. Ainsi, il semble que seuls les modèles de départ 1H et 1T sont stables et que le système 1T est légèrement moins stable que le modèle 1H. Il faut donc discriminer entre ces deux structures en utilisant des arguments expérimentaux. Nous nous sommes basés sur les observations suivantes.

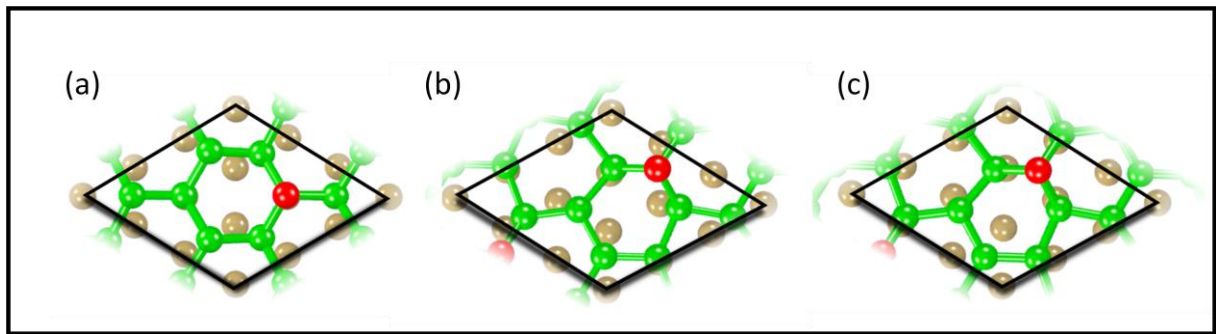


Figure III.1-12 : Vue de dessus de la structure atomique de la couche de germanène par rapport à l'Aluminium avant relaxation pour le model 1T (a), 1B (b), 1H (c). Les atomes en jaune représentent les atomes d'Al, ceux en vert sont les atomes de Ge qui sont dans le plan par contre les atomes en rouge sont les atomes de Ge soulevés par rapport au plan. Adapté avec permission de "Tip-Induced Switch of Germanene Atomic Structure", R. Stephan et al *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 4587-4593 (2017) [11], Copyright 2017 American Chemical Society.

Les deux contrastes, hexagonal et nid d'abeille, peuvent être observés sur les images STM d'un même échantillon. En effet, pendant l'acquisition des images STM, nous avons remarqué qu'on peut passer de la structure hexagonale à la structure nids d'abeille et inversement en appliquant à l'échantillon des impulsions de tension de l'ordre de 1Volt [11]. La Figure III.1-13 montre deux images STM dans lesquelles le basculement est observé. Les images sont acquises par balayage de lignes successives du bas de l'image vers le haut. Ainsi, l'image Figure III.1-13 (a) montre le basculement du contraste hexagonal au contraste nid d'abeilles et l'image Figure III.1-13 (b) le basculement inverse. Ceci suggère que les deux structures de germanène, avec ces deux contrastes en STM, peuvent exister. Toutefois, une analyse attentive des images STM lors du basculement excluent le passage d'une structure à l'autre par un simple décalage vers le haut ou le bas de l'un ou l'autre des atomes Ge_{up} . Un changement de registre doit se produire pour passer du contraste hexagonal au contraste en nid d'abeilles. Les deux atomes top de Ge_{up} , vus en STM en contraste en nids d'abeille, ne sont pas localisés au même endroit que l'atome Ge_{up} brillant observé en STM dans le cas d'un

contraste hexagonal. La ligne pointillée en blanc sur la Figure III.1-13(b) met l'accent sur ce changement de registre entre les deux structures. Le seul modèle parmi les trois proposés par les simulations à nécessiter ce changement de registre est le modèle 1H. Un tel changement de registre n'est pas attendu entre les modèles 2T (Figure III.1-4(a)) et 1T (Figure III.1-12(a)). Revenons maintenant au modèle de Fukaya et al. L'atome de Ge_{up} se trouve en position top au-dessus d'un atome d'Al comme dans le cas du modèle 1T. Dans ce cas, il n'y aurait pas non plus de changement de registre entre le modèle 2Top et celui du Fukaya et al. Tout ceci montre que le modèle de Fukaya et al. semble qualitativement correct, avec un seul atome de Ge_{up} , mais nos mesures de basculement de structure suggèrent un positionnement du germanène sur le substrat d'Al(111) différent de celui que le groupe japonais propose. Enfin, on remarquera que les deux modèles de germanène que nous proposons, décrivant le contraste nids d'abeille (modèle 2T) et le contraste hexagonal (modèle 1H), ont la même énergie d'adsorption (-0,48 eV/atome de Ge) sur Al(111).

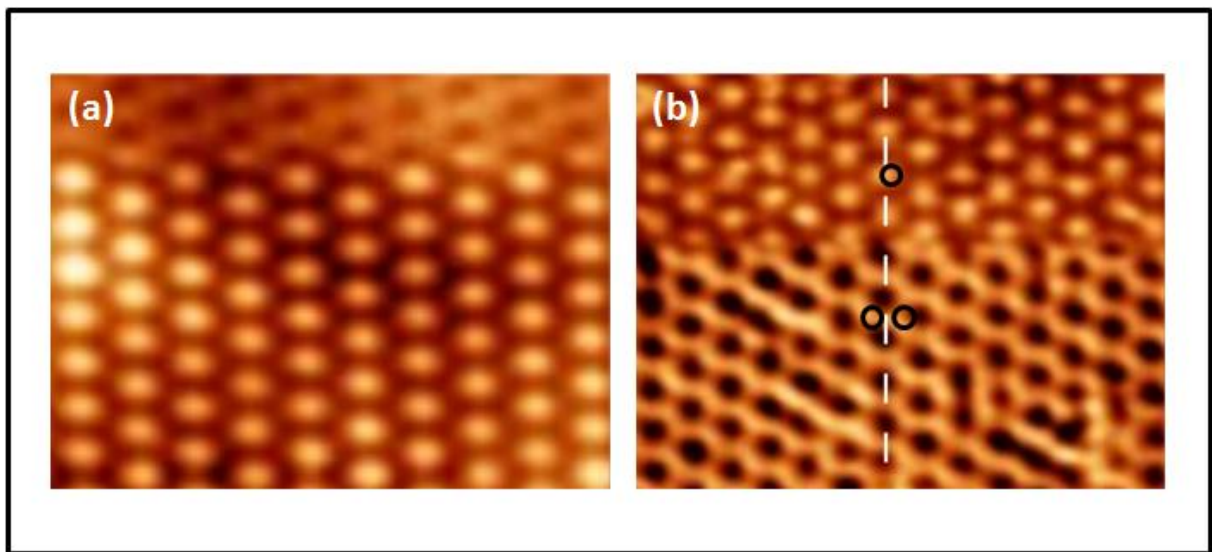


Figure III.1-13 : Images STM affichent le changement de contraste, (a) de l'hexagone en nids d'abeilles et (b) l'inverse du nid d'abeilles en contraste hexagonal. La ligne pointillée en blanc met l'accent sur le changement de registre entre les deux structures. Adapté avec permission de "Tip-Induced Switch of Germanene Atomic Structure", R. Stephan et al *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 4587-4593 (2017) [11], Copyright 2017 American Chemical Society.

Par conséquent, tous les arguments présentés ci-dessus nous ont permis d'admettre l'existence d'une seconde structure du germanène sur Al(111) cristallisant dans un modèle structural nommé modèle 1H (Figure III.1-12(c)) caractérisé par la périodicité hexagonale

observée sur les images STM (Figure III.1-10). De plus les images STM simulés pour ce modèle 1H sont compatibles avec celles obtenues expérimentalement sur le contraste hexagonal [11]. Dans ce modèle 1H, les distances $Ge_{up}-Ge_{down}$ sont 2,59 Å et les distances $Ge_{down}-Ge_{down}$ sont 2,63 Å. Dans la maille élémentaire pour le modèle 1H, l'atome de Ge_{up} est soulevé par rapport aux sept autres atomes de Ge de 1,53 Å. Cette valeur de Δz (buckling) est plus grande que celle estimée par le calcul dans le cas du modèle 2T (1,23 Å) et que celle proposée par les expériences de Fukaya (0,94Å). L'atome d'Al qui se trouve en-dessous de l'atome Ge_{up} est décalé par rapport aux autres atomes d'Al de 0,13 Å. Les atomes de Ge non soulevés de la maille élémentaire sont verticalement à une distance de 2,62 Å d'un atome d'aluminium du dernier plan du substrat.

Sachant que la phase 1H existe, revenons sur l'interprétation des niveaux de cœur Ge3d et Al2p. Notons ici que la présence éventuelle d'une petite proportion de phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) risque de compliquer l'attribution des composantes visibles dans les spectres des Figure III.1-6 et Figure III.1-8(b). En effet, cette phase n'était pas visible sur le cliché LEED de la ligne ANTARES. Ceci n'exclut pas sa présence en faible quantité ou sous forme de très petits domaines. Nous admettrons que pour les mesures des raies Ge3d et Al2p la contribution de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) est négligeable ici. L'interprétation de la décomposition de ces raies sera faite en supposant la phase (3x3) seule.

L'interprétation des spectres Ge3d et Al2p dans le modèle 1H nécessitent des calculs de charge de Bader. Notre groupe de simulation a donc fait les calculs de charge de Bader pour le modèle 1H assimilé à la phase hexagonale (3x3).



Figure III.1-14 : Modèle 1H qui correspond au contraste hexagonal (3x3) décrit par notre groupe, avec les numérotations des atomes de Ge pour faciliter la description des charges de Bader.

D'après ces calculs de charge de Bader associés au modèle 1H, un transfert de charge se produit du substrat d'Al vers la couche de Ge. Il est de 1,94 électron par unité de maille selon ce modèle. Cette valeur est plus petite que dans le cas du modèle 2 Top (2,42 électrons par maille). Cependant l'interaction du modèle 1H avec le substrat Al(111) est plus importante que celle du modèle 2T avec le substrat Al. Nous verrons cela plus loin avec les données de la fonction de localisation électronique.

Selon les calculs de charge de Bader, les atomes de Ge de la maille élémentaire du modèle 1H peuvent être décomposés en 4 sous-groupes. Les atomes Ge(1,2,3) de la Figure III.1-14 gagnent 0,25 électrons par atome et les atomes Ge(5,6,7) gagnent 0,29 électrons alors que l'atome Ge(4) perd 0,07 électrons et l'atome Ge(8) reçoit 0,4 électrons. Comme on peut le constater, il n'y a pas une grande différence entre les deux ensembles d'atomes Ge(1,2,3) et Ge(5,6,7). Alors ces six atomes de Ge peuvent contribuer dans le pic principal du spectre Ge 3d (doublet jaune à 28,57 eV) Figure III.1-6. Les deux autres groupes, formés d'un seul atome de Ge chacun, contribuent aux deux autres pics qui se trouvent de part et d'autres de ce pic principal. L'interprétation de la décomposition du spectre Ge 3d selon le modèle 1H semble meilleure que dans le cas du modèle 2T pour ce qui concerne la relation entre les différentes composantes du pic Ge 3d et le nombre d'atomes de Ge associés à chacune de ces composantes.

Pour ce qui est de la raie Al2p, une interprétation avec le modèle 1H des composantes formant cette raie peut se faire comme suit. Les calculs prévoient des transferts de charges des atomes d'Al vers les atomes de Ge. Trois types distincts de sites d'Al, dont les transferts de charges diffèrent, sont prédits. Les trois atomes d'Al qui forment le site « hollow » pour l'atome Ge_{up} (atome Ge(4)) cèdent une charge de 0,29 électron par atome (Figure III.1-14). Les six autres atomes d'Al de la maille cèdent une charge sensiblement identique de 0,17 électron par atome. Les atomes d'Al des couches profondes, sont pratiquement neutres. La raie Al2p, est ainsi décomposée à l'aide de 3 doublets Al2p_{1/2}-Al2p_{3/2} comme cela est montré en Figure III.1-8. Le doublet en bleu (d'énergie de liaison E_L (Al2p_{3/2}) = 72,73 eV) reste attribué à la contribution des atomes d'Al des couches profondes, non sensibles à la présence du germanène. Le doublet en orange peut être attribué aux 6 atomes d'Al qui cèdent en moyenne 0,17 électrons par atome et le doublet en vert peut être attribué aux 3 atomes d'Al restants qui cèdent en moyenne 0,29 électrons par atome. L'interprétation est ici encore donnée en supposant que le décalage chimique des doublets est en rapport avec la charge localisée sur les différents atomes d'Al.

L'interaction entre la couche de Ge et le substrat Al et entre les atomes de Ge eux-mêmes a été étudiée par des calculs d'ELF (Electron localization function). Cette dernière donne des informations sur la nature des interactions entre les atomes via la localisation des électrons. D'après la Figure III.1-15(a) obtenue sur le modèle 2Top, on remarque la présence de liaison covalente entre les atomes de Ge mais également l'absence de liaison covalente entre les atomes de Ge et les atomes d'Al. Comme pour le modèle 1H, la Figure III.1-15(b) met en évidence des liaisons covalentes entre les atomes de Ge mais montre que les charges sont plus localisées aux voisinages des atomes d'Al bien qu'il y ait moins de transfert de charge (1,94 électrons par maille) par rapport au modèle 2T (2,42 électrons par maille) comme l'indique les calculs de charge de Bader. Ceci montre que le modèle 2T est caractérisé par une forte interaction électrostatique avec des charges délocalisées à l'interface, alors que pour le modèle 1H, l'interaction électrostatique est plus faible mais la charge est un peu plus localisée le long des couples Ge-Al. Ainsi, quel que soit le modèle, 2T ou 1H, l'interaction de la couche de Ge avec le substrat Al n'est pas ou très peu covalente.

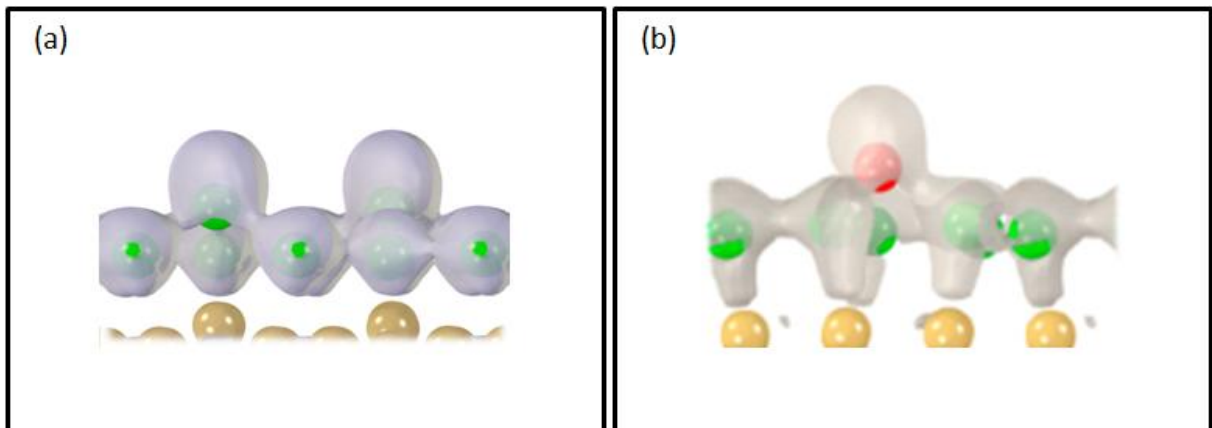


Figure III.1-15 : (a) ELF sur le modèle 2Top. Adapté avec permission de "Continuous Germanene Layer on Al(111)", M. Derivaz et al *Nano Lett.*, 15(4), 21510-2516 (2015) [1], Copyright 2015 American Chemical Society et (b) sur le modèle 1H pris à une valeur de 0,75. Adapté avec permission de "Tip-Induced Switch of Germanene Atomic Structure", R. Stephan et al *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 4587-4593 (2017) [11], Copyright 2017 American Chemical Society.

En parallèle de nos travaux, la croissance de germanène sur Al(111) a été également étudiée par Wang et al [9]. Ce groupe a réalisé une couche de germanène présentant en STM et en LEED une périodicité (3x3) et ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$). Le contraste observé par STM associé à la phase (3x3) est hexagonal. Leurs images STM sont identiques aux nôtres, pourtant les dépôts de Ge

sont faits dans des conditions de flux et de température différentes des nôtres. Le substrat d'Al est maintenu à 473 K durant le dépôt de Ge et les taux d'évaporation de Ge sont 0,37MC/min et 0,55MC/min. En LEED, ils observent les deux structures (3x3) et ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) après dépôt de Ge. Dans leurs travaux également, la phase (3x3) est majoritaire pour des quantités de Ge déposées avoisinant la monocouche. Pour ce qui est de la phase (3x3), les mesures expérimentales sont complétées par des calculs DFT. Des simulations prenant comme point de départ le modèle de Fukaya convergent vers le modèle 2Top, dont le contraste attendu en STM n'est pas celui qu'ils ont observé. Alors ils ont proposé à leur tour une autre configuration théorique pour expliquer le contraste hexagonal de la structure (3x3). Cette configuration est représenté en Figure III.1-16(a). Dans cette dernière, la maille élémentaire est formée de huit atomes de Ge disposé en nids d'abeille mais avec un seul atome de Ge soulevé par maille élémentaire. Le modèle proposé par Wang et Uhrberg est une translation latérale du modèle 2Top de sorte que les deux atomes de Ge_{up} , en top dans le modèle 2Top, se trouvent maintenant au-dessus de trois atomes d'Al du premier plan Al (en position hollow). Ces deux atomes de Ge (ex Ge_{up} dans le modèle 2Top initial) sont décalés verticalement par rapport aux autres atomes de la maille. A la différence du modèle 2Top, un de ces deux atomes est décalé vers le haut et le deuxième est décalé légèrement vers le bas par rapport au plan des six autres atomes de Ge. Le modèle proposé par Wang et Uhrberg diffère également significativement du modèle 1H que nous proposons, pour lequel un seul atome de Ge est décalé vers le haut et les 7 autres atomes sont dans le même plan mais la position de l'atome Ge_{up} est différente. Dans la Figure III.1-16(a), l'atome de Ge décalé vers le haut dans le modèle de Wang et al est le numéro 4 alors que dans notre modèle 1H, c'est l'atome numéro 2. De plus, le buckling de cette configuration est de 2,13 Å ce qui est plus grand que le buckling du modèle 1H (1,53 Å). Les distances entre l'atome Ge décalé vers le haut et les trois premiers voisins est de 2,56 Å. De l'autre côté de la maille, l'atome de Ge (ex Ge_{up} du modèle 2Top) est à 2,52 Å des trois autres atomes de Ge premiers voisins. Enfin, l'énergie d'adsorption du modèle attribué à la structure (3x3) de Wang et Uhrberg est -0.45 eV/atome de Ge. Cette valeur est légèrement plus grande que dans notre modèle 1H (-0.48 eV/atome de Ge).

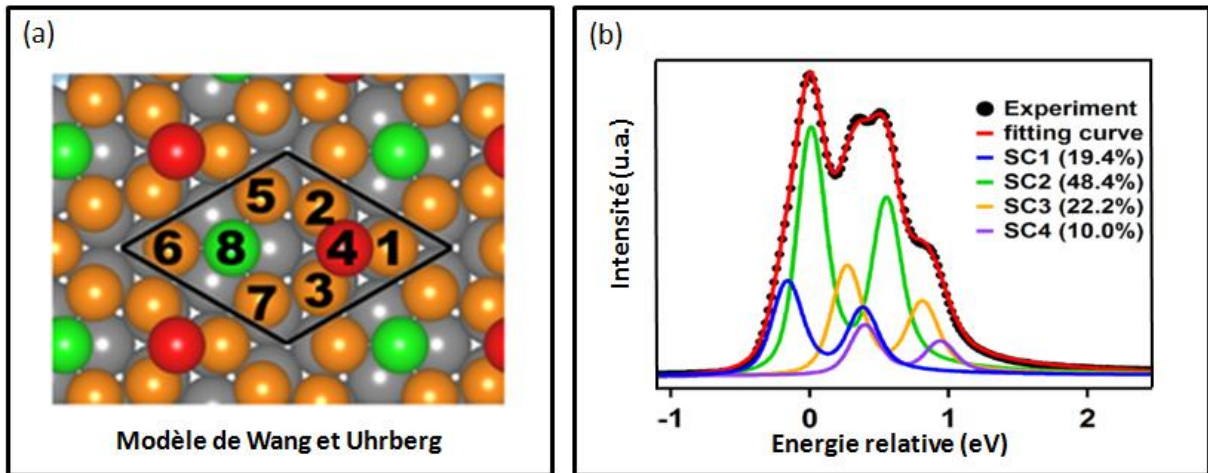


Figure III.1-16 : (a) vue de dessus du modèle (3×3) proposé par Wang et Uhrberg [9], (b) Spectre du niveau de cœur de Ge 3d obtenu avec une énergie de 135 eV en émission normale [9]. Adapté avec permission de "Coexistence of strongly buckled germanene phases on Al(111)", Wang et Uhrberg *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, 8, 1946-1951 [9] doi :10.3762/bjnano.8.195.

Pour ce qui est des résultats de photoémission, Wang et Uhrberg présentent leur propre spectre de niveau de cœur Ge3d représenté en Figure III.1-16(b) et donnent une interprétation correspondante [9]. La mesure a été faite avec une énergie de photon de 135 eV sur un échantillon où les deux phases (3×3) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ coexistent mais pour laquelle la phase (3×3) est dominante. Ainsi, comme nous l'avons discuté plus haut et comme le reconnaissent également les auteurs, la présence de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ peut contribuer à la raie Ge3d. Les atomes de Ge de la maille élémentaire de la phase (3×3) sont regroupés en 4 sous-groupes selon leur environnement atomique et les calculs de charge de Bader. Les 4 groupes sont : Ge(1,2,3), Ge(4), Ge(5,6,7) et Ge(8). Les atomes de Ge(1,2,3) gagnent chacun 0,18-0,19 électron alors que l'atome Ge(4) perd 0,15 électron. Les atomes de Ge(5,6,7) gagnent de 0,33-0,34 électron/atome et Ge(8) 0,40 électron. Le spectre de Ge 3d est décomposé en 4 doublets associés aux atomes de Ge de ce regroupement (Figure III.1-16(b)). Les deux composantes SC1 et SC4 de la Figure III.1-16 (b) ont été associées aux atomes Ge(4) et Ge(8) du modèle attribué à la (3×3) . Les deux autres composantes SC2 et SC3 sont attribuées aux deux groupes restants Ge(5,6,7) et Ge(1,2,3) qui contiennent trois atomes de Ge chacun. Cependant l'intensité de SC2 est assez grande par rapport à l'intensité de SC3, ce qui n'est pas compatible avec le nombre d'atomes de ces deux groupes. D'après Wang et al, ceci peut être associé à la présence, bien que faible de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$. Des calculs de charges de Bader ont également été effectués par Wang et al. pour la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ sur leur modèle proposé qui est formé de 8 atomes (voir référence [9]). Ces 8 atomes se divisent en 4 groupes selon les

valeurs de charges de Bader correspondantes répertoriées dans le Tableau 1. Ces résultats montrent que les atomes Ge(1,2,3) et Ge(8) du modèle associé à la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ ont des charges quantitativement similaires à la charge du groupe Ge(5,6,7) du modèle attribué à la phase (3×3) (Tableau 1). Donc ces deux groupes du modèle associé à la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ contribuent au pic SC2 du spectre Ge3d. En revanche, il n'y a aucun groupe de Ge du modèle de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ avec une charge similaire au groupe Ge(1,2,3) du modèle de la (3×3) . Alors il n'y aura pas de contribution au pic SC3 provenant de la part de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$. En résumé, la reconstruction $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ contribue principalement à l'intensité du pic SC2 et ne contribue pas à l'intensité du pic SC3 ce qui peut expliquer la différence entre les intensités des deux composantes SC2 et SC3.

Tableau 1 : les résultats de charge de Bader calculées par Wang et Uhrberg pour les quatre groupes d'atomes des modèles associés à la phase (3×3) et la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ respectivement.

Charge de Bader (électron/atome)	Ge(1,2,3)	Ge(4)	Ge(5,6,7)	Ge(8)
Modèle (3×3) de Wang et Uhrberg	0.18-0.19	-0.15	0.33-0.34	0.4
Modèle $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ de Wang et Uhrberg	0.31-0.32	-0.14	0.38-0.41	0.31-0.32

En résumé Wang et Uhrberg ont montré qu'on arrive à faire croître une couche de germanène sur un substrat Al(111) maintenu à 473 K. Les résultats de LEED et de STM confirment nos observations, à savoir la coexistence de deux structures hexagonales avec une périodicité de (3×3) et de $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ par rapport à la (1×1) de l'Al. Ils proposent un modèle qui peut décrire le contraste hexagonal observé en STM, comme nous l'avons fait. Dans leur modèle, la maille élémentaire est formée de huit atomes de Ge disposés en nids d'abeille. Deux atomes de Ge, qui se trouvent au-dessus du site hollow de trois atomes d'Al, sont décalés par rapport aux autres atomes de Ge de la maille. Un de ces deux atomes de Ge est décalé vers le haut. Et l'autre est décalé vers le bas par rapport aux autres atomes Ge de la maille. Ce

modèle a été appuyé par des images STM simulées compatibles avec des images STM obtenues expérimentalement et qui montrent un contraste hexagonal. Concernant les mesures de photoémission de Ge3d, ils l'ont effectué sur un échantillon où la phase (3x3) domine par rapport à la ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Dans l'interprétation de leur propre spectre, ils se sont servis non seulement des transferts de charges correspondant à leur modèle de la phase (3x3) mais aussi de ceux qui sont corrélés à leur modèle de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Cette approche est pour le moment provisoire car tout dépend des proportions de ces deux phases, mais semble plus logique que les autres approches présentées avant.

A ce stade, plusieurs groupes de recherche ont tenté de donner des modèles atomiques pour la phase (3x3) formée sur Al(111), modèles voisins entre eux pour ce qui est de leur énergie d'adsorption sur Al(111). Ces modèles s'accordent qualitativement aux mesures STM, LEED et photoémission. Pour tous ces modèles, il est supposé une couche 2D de germanium ordonnée sur la surface de Al(111) avec des interactions faibles (ioniques ou van der Waals).

La formation d'une couche monoatomique pure de Ge sur Al(111), commune à tous les articles publiés avant 2019 et aux modèles discutés ci-dessus a été un point de départ dans la description du système germanène/Al(111). La formation d'alliages Al-Ge n'avait pas été évoquée puisqu'aucun des résultats expérimentaux ne le laissait suggérer. Par exemple, les mesures de diffraction de photoélectrons (XPD) menées à l'IS2M montrent que la présence d'atomes d'Al au-dessus d'émetteurs de Ge, si elle existe, n'est présente qu'en très faible quantité. Par ailleurs, outre ceux menés par DFT dans les groupes de recherche mentionnés ci-dessus, seul un calcul de structure de bande de germanène sur Al(111) a été reporté par Liu et al. [12]. Là encore, le modèle stable déterminé par le calcul est un des modèles évoqué dans les paragraphes précédents (modèle 2 Top), sans formation d'alliage.

Au regard de ce qui s'est passé pour d'autres systèmes 2D, comme discuté dans le [chapitre Etat de l'art](#), pour lesquels il a été montré la formation d'un alliage de surface et/ou ségrégation du métal sur la couche 2D, la question de formation d'alliage Al-Ge a été récemment évoquée. En effet, l'idée de la formation d'un alliage a débuté avec des calculs théoriques menés dans le groupe de Fang et al. [13]. Dans leur étude, ils suggèrent que les réseaux du germanène pur qui peuvent reproduire les images STM obtenues expérimentalement, ne sont pas stable énergétiquement à température ambiante sur un substrat d'Al(111) pur. Ainsi, une analyse énergétique détaillée révèle la possibilité de formation d'un alliage de surface de type Al_2Ge en surface du cristal Al(111), sur lequel un

feuille de germanène pur devient stable énergétiquement [13]. Toutefois, ces calculs ne remettent pas en question la structure elle-même du feuillet de germanène, qui serait celle associée aux modèles discutés dans les paragraphes précédents.

Nos mesures de diffraction de photoélectrons nous ont donné une information intéressante sur la localisation des atomes de Ge pour le système germanène/Al(111). Toutefois, l'information sur la localisation d'éventuels atomes d'Al sur ou dans la couche de germanène est moins claire. En effet, le libre parcours moyens des électrons émis par les niveaux de cœur de Ge2p est de 8,9 Å pour une énergie cinétique de 269,7 eV et le signal provient en grande partie du substrat d'Al(111). Des mesures récentes de spectroscopie de diffusion d'ions He⁺ de basse énergie (LEIS : Low Energy Ion Spectroscopy) que nous avons réalisées ont montré que les spectres mesurés au dépôt nominal de 1 monocouche de Ge présentent toujours une contribution d'atomes d'Al. La technique LEIS est une technique très sensible au premier ou aux deux premiers plans de surface du système étudié **comme déjà noté dans le chapitre Technique expérimentale**. Un spectre LEIS mesuré pour un dépôt d'une monocouche de Ge sur le substrat d'Al(111) maintenu à 358 K est donné en Figure III.1-17(a). L'énergie des ions He⁺ est de 950 eV et l'angle de diffusion est de 130°. Ce spectre montre la présence de deux pics associés à la diffusion par les atomes d'Al à une énergie de 451 eV et par les atomes de Ge à une énergie de 638 eV. Ceci suggère la présence d'atomes d'Al dans les deux premières couches. Une analyse quantitative sur la base seule de ce spectre n'est pas évidente car les ions d'He⁺ sont suffisamment petits pour éventuellement interagir avec les atomes d'Al sous le germanène. Nous avons également mesuré l'intensité de ces pics en fonction du temps d'exposition au faisceau d'ions. Il est connu que les espèces de la première couche de surface sont lentement décapées par le faisceau d'ion, bien qu'il soit de basse énergie et de faible densité. Ce type d'expérience permet de détecter qualitativement les espèces chimiques principalement présentes sur le premier plan de surface. Le graphe présentant l'intensité des pic correspondant aux espèces Al et Ge en fonction du temps d'exposition est représenté sur la Figure III.1-17(b). Cette figure montre que tout au début de l'analyse un signal d'atome de Ge et d'Al à la fois a été détecté. Ensuite l'intensité du signal du pic Ge a diminué au cours du temps et celle du pic Al a augmenté sous l'effet du lent décapage. Ceci suggère la possibilité d'avoir des atomes d'Al dans la couche supérieur de l'échantillon Ge/Al(111) et que les atomes de Ge sont majoritairement en surface.

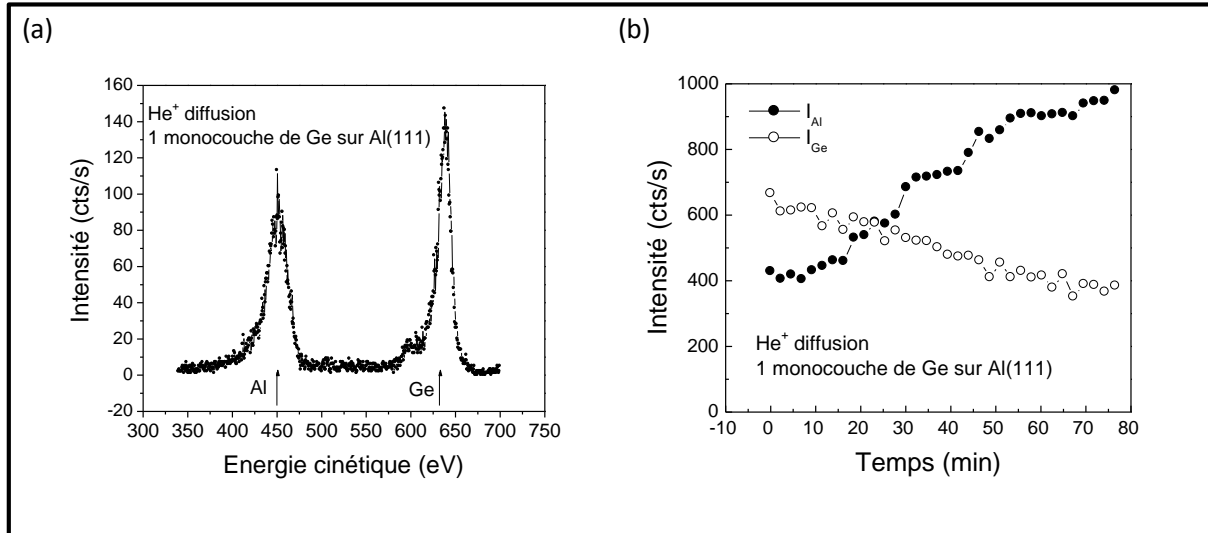


Figure III.1-17 : (a) Spectre LEIS mesuré pour un dépôt d'une monocouche de Ge sur le substrat d'Al(111) et (b) Graphe montrant l'évolution des intensités des pics Ge et Al en fonction du temps d'exposition à LEIS.

De plus, lorsqu'on a réalisé des couches de Ge dont la quantité est inférieure à la monocouche, nous avons constaté que la couche de Ge croit dans le même plan que l'aluminium. D'après la Figure III.1-18 qui est une image STM pris sur un dépôt de Ge de 0,2 MC réalisé à 368 K pour un flux de 0,02 MC/min, on remarque qu'il n'y a pas une différence de hauteur importante entre le domaine de la phase (3x3) et le plan d'Al. Ceci suggère que la phase (3x3) se forme au détriment du dernier ou des derniers plans du cristal d'Al. Une telle observation a été signalée pour le système Si sur Pt(111) et elle a été interprétée par la présence des atomes de Si dans des sites substitutionnels des atomes de Pt [14] **comme déjà rapporté dans le chapitre état de l'art**. Toutefois, il n'est pas évident que cette formation d'alliage ait lieu ici, même si cette hypothèse n'est pas à écarter. Si nous admettons que la couche déposée contient des atomes de Ge et d'Al à la fois, on remarque qu'il n'y a pas une différence de contraste entre les atomes de la phase (3x3) observés en STM. Ceci pourra être interpréter de deux manières. La première possibilité c'est que les densités électroniques locales sur les sites de Ge et d'Al sont similaires à cause d'une forte hybridation avec le substrat Al comme a été déjà montré par Oughaddou et al. pour un dépôt de 1/3 MC de Ge sur Ag(111) [15]. La deuxième possibilité est que les atomes observés en STM, qui ne sont que les atomes en position Top, sont tous de la même nature chimique, qu'ils soient uniquement des atomes de Ge ou des atomes d'Al. Les atomes en position down n'étant pas accessibles en

STM, aucune conclusion ou supposition ne peut être faite sur leur nature chimique sur la base des images STM.

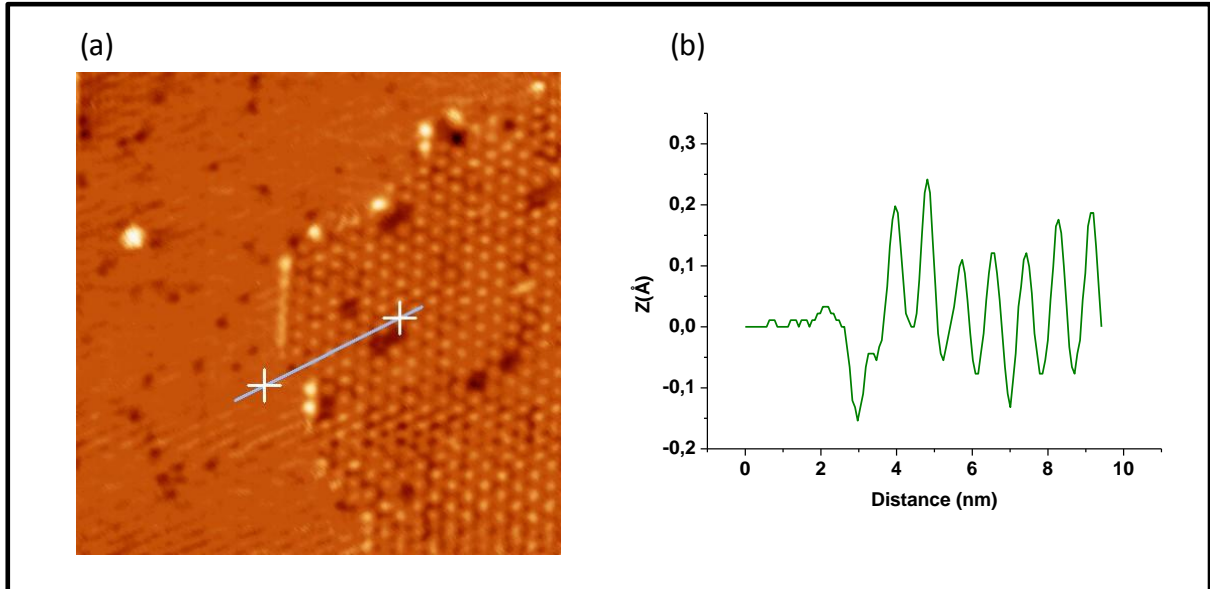


Figure III.1-18 : (a) une image STM (20 nm x 20 nm) obtenu sur un dépôt de 0,2 MC de Ge sur Al(111) pour $V=+1$ Volt montrant à la fois un domaine de la phase (3x3) et une partie du substrat Al nu. (b) ligne profil suivant le trait bleu sur l'image STM.

Une autre étude expérimentale toute récente relative à la composition de surface du système Ge/Al(111) a été réalisée par Martinez et al.[16]. Ce groupe a montré qu'une couche de germanène déposée sur un substrat Al(111) n'est pas formée uniquement d'atomes de Ge. Elle incorporerait une quantité non négligeable d'atomes d'Al. Les expériences ont été faites sous ultravide à une pression de 10^{-10} mbar. La température du substrat Al est maintenue entre 373 K et 377 K durant le dépôt de Ge. Et le taux d'évaporation de Ge est de l'ordre 0,05 à 0,06 MC/min. Ces conditions de dépôts sont comprises entre celles utilisées par notre groupe et celles de Wang et Uhrberg. Dans cette étude, les deux techniques TOF-DRS (direct recoil and time-of-flight techniques) et EELS (electron energy loss spectroscopy) ont été utilisées pour déterminer avec précision la composition chimique de la surface du système Ge/Al(111) lors de la formation d'une monocouche complète de Ge. La technique TOF-DRS est également une technique très sensible au premier ou les deux premiers plans de surface du système étudié. En effet, les mesures de TOF-DRS, indiquent la présence d'une portion d'atomes d'Al à la surface après dépôt de Ge. A savoir, ils ont suivi le signal du pic Al (en TOF-DRS) et celui du Ge en fonction du temps d'évaporation de Ge. Ils s'attendaient à ce que

le pic d'Al disparaisse totalement après la formation d'une couche complète de Ge et que le pic de Ge atteigne une valeur constante. Or, ce n'était pas le cas. Le signal d'Al a diminué au cours du dépôt de Ge mais il n'a pas disparu complètement même après la formation d'une couche complète tandis que le signal de Ge a atteint une valeur constante. Ceci signifie qu'une fraction d'atomes d'Al coexiste dans la couche supérieure de Ge.

En TOF-DRS, les particules qui atteignent le détecteur doivent provenir principalement de la couche externe de la surface concernée. Cette condition est garantie par le choix des projectiles lourds comme l'argon (Ar) et le krypton (Kr). En se basant sur cet effet, une de leurs mesures est une mesure en TOF-DRS en fonction d'un scan complet de l'angle azimutal θ . D'après le résultat obtenu de cette mesure, ils ont conclu que la surface supérieure est bien ordonnée et contient des atomes d'Al et de Ge à la fois. Les atomes d'Al sont situés dans des positions différentes de celles de la surface propre du substrat Al(111). Et la quantité de ces atomes d'Al est comparable à celle des atomes de Ge, concluant que le signal des atomes d'Al ne provient pas des défauts qui se trouvent parfois dans la couche déposée. Ces résultats sont plus compatibles avec la formation d'un alliage de surface Ge-Al. Ces mesures appellent globalement des conclusions similaires aux nôtres obtenus par LEIS pour ce qui est de la composition de surface du germanène.

De même, ils ont effectué des calculs en DFT de la variation des intensités I-V des taches intégrales et fractionnaires du diagramme LEED, afin de trouver un modèle compatible avec l'ensemble des mesures expérimentales [16]. Ils se sont limités aux modèles convenables avec la structure (3x3) observée en LEED. Parmi les modèles testés, ils ont aussi calculé deux modèles de germanène formés purement d'atomes de Ge. Un de ces deux modèles est similaire au modèle 2Top cité précédemment. L'autre correspond à une configuration avec un seul atome de Ge déplacé vers le haut et il est exploité à partir du modèle 2Top proposé, par des mesures de simulation *ab initio* (AIMD). Ce dernier, présentant un seul atome de Ge décalé vers le haut, ne correspond à aucun modèle envisagé jusqu'à maintenant. Les mesures expérimentales de I-V en LEED correspondant à la couche de Ge déposée ne sont pas compatibles avec les mesures de simulations de I-V faites sur ces deux modèles, formés purement de Ge. Concernant les modèles formés des alliages Ge-Al, ils ont abouti à un modèle formé de 5 atomes de Ge et 3 atomes d'Al, dont deux atomes de Ge sont soulevés par maille élémentaire. Ce modèle présente le meilleur accord avec les mesures expérimentales de I-V parmi les autres modèles des alliages testés. De plus, il est compatible avec les principales caractéristiques de TOF-DRS. Ce modèle est partiellement en accord avec celui publié en

2015 par Derivaz et al. pour ce qui concerne le contraste observé en STM, en nids d'abeilles, par la présence de deux atomes Ge_{up} qui donneraient ce contraste. Toutefois, les couches de germanène réalisées par tous les autres groupes expérimentaux au monde présentent généralement un contraste hexagonal et non en nid d'abeille en STM. Ceci correspondrait à un modèle avec un seul Ge_{up} , comme proposé pour la première fois par Fukaya et al. Nous savons maintenant que l'obtention du contraste en nid d'abeilles est plus difficile et est obtenu souvent par une modification de structure sous pointe STM. Par ailleurs, le seul modèle proposé par Martinez et al. présentant un seul atome de Ge_{up} ne correspond à aucun modèle évoqué précédemment et l'accord avec les mesures de Fukaya et al. est discutable. Ceci est d'autant plus vrai que l'accord du modèle avec un Ge_{up} proposé par Martinez et al. n'est pas parfaitement compatible avec les simulation $I(V)$ qu'ils ont eux-mêmes réalisées.

Conclusion du paragraphe III.1

Pour conclure sur ce paragraphe concernant la croissance de germanène au taux nominal de Ge de 1 monocouche, la couche de Ge sur Al(111) a été examinée par plusieurs techniques expérimentales et théoriques. En LEED, on observe une périodicité (3x3) par rapport à la (1x1) de la surface d'Al(111) propre. Les images STM les plus fréquemment observées dans divers groupes de recherche dans le monde montrent un réseau hexagonal d'atomes de période spatiale (3x3). Le paramètre de maille mesuré de cette structure est 8,5 Å. Plusieurs modèles structuraux pour cette couche de germanène, composée de Ge uniquement, ont été proposés sur la base de mesures expérimentales et de calculs DFT par différents groupes du monde pour déterminer la structure (3x3) du Ge sur Al(111) avec le contraste hexagonal en STM. Les structures proposées sont voisines les unes des autres, avec quelques variantes sur les sites d'adsorption de la surface d'Al(111). Certains modèles incluent également la possibilité de la présence d'atomes de Ge sur la dernière couche du substrat d'Al(111) sous la couche de germanène [13] ou bien la présence d'atomes d'Al dans la couche de germanène elle-même déposée sur Al(111) [16]. Toutefois, les modèles proposés dans le cadre de cette dernière étude sur la composition de surface sont loin d'expliquer les toutes observations STM obtenus par les divers groupes de recherche travaillant sur Ge/Al(111). Du travail reste encore à réaliser pour extraire une description convenant à l'ensemble des observations expérimentales et simulations théoriques. Dans certaines conditions expérimentales, une autre structure hexagonale a été observée en STM et en LEED: une structure de période spatiale ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) tournée de $\pm 19^\circ$ par rapport au réseau de la surface d'Al(111) propre. C'est à l'étude de cette autre phase et à son observation en parallèle de celle (3x3) que nous allons consacrer les paragraphes suivant de ce chapitre de thèse.

III.2. Etude de la croissance de la couche de germanène en fonction des différents paramètres expérimentaux

Au regard du fait que les propriétés électroniques d'une phase de surface dépendent fortement de sa structure atomique, il est nécessaire d'élucider si différentes phases existent dans la couche de germanène comme a été vu sur le silicène, système cousin du germanène [17], [18]. Cette partie présentera la croissance d'une phase dite ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), une phase que l'on observe parfois, en faible quantité à la quantité nominale de 1 monocouche de Ge déposée et plus significativement pour des quantités de Ge déposées en dessous de la monocouche. Cette partie traitera essentiellement l'influence des paramètres de croissance du germanène sur l'observation des deux phases : la (3x3) et la ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$).

Comme déjà noté dans le paragraphe III.1, des taches supplémentaires se superposent parfois à celles de la reconstruction (3x3) en LEED après dépôt de Ge (indiquées par les deux flèches rouges sur la Figure III.1-11(b)). Ces taches correspondent à une périodicité de surface ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) tournées de $\pm 19,1^\circ$. Le paramètre de maille de cette phase est de 7,5 Å avec des vecteurs de base tournés de $19,1^\circ$ par rapport à ceux du substrat d'Al(111).

A titre d'exemple, la Figure III.2-1 est une image STM obtenue sur un dépôt de Ge de 0,5 MC préparé à 368 K et pour un flux de 0,02 MC/min. Cette image STM montre la coexistence des deux phases (3x3) et ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Cette dernière est tournée de $19,1^\circ$ par rapport à la phase (3x3) et donc par rapport au substrat Al(111). Dans la zone montrée sur la Figure III.2-1, ces phases sont formées sur trois marches d'aluminium adjacentes, le contraste le plus clair correspondant à la marche la plus élevée. La phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), avec une rotation dans le sens antihoraire de $19,1^\circ$, apparaît sur la marche la plus élevée, à l'extrême droite de l'image alors que la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) avec une rotation dans le sens horaire de $19,1^\circ$ apparaît sur la marche la plus basse à gauche de l'image. Sur cette marche, elle coexiste avec la phase (3x3), ayant un bord de domaine commun. Cette image montre également que les protrusions caractéristiques de ces deux phases sont sensiblement à la même hauteur pour les deux phases. En admettant que la phase (3x3) se forme au dépend du dernier ou des derniers plans du cristal d'Al, comme le suggère la Figure III.1-18, il semble en être de même pour la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Une ligne de scan suivant la droite (ab) de l'image STM, nous donne une périodicité de 7,58 Å, très proche de celle attendue pour une structure ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) par comparaison avec la périodicité du substrat Al face (111) (2,86 Å). Ainsi, les observations en LEED et en STM

sont compatibles et indiquent la coexistence de deux structures hexagonales (3×3) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ $R \pm 19,1^\circ$ pour un dépôt de Ge sur Al(111).

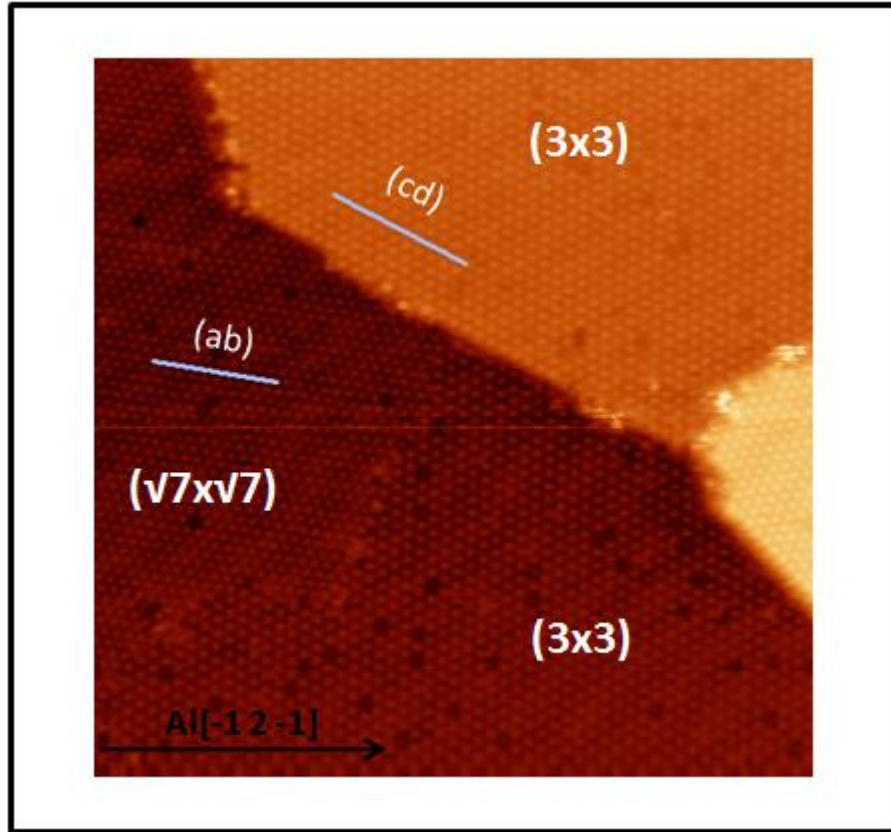


Figure III.2-1 : Image STM ($40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$) acquise pour $V = +0.5 \text{ Volt}$ sur un dépôt de $0,5 \text{ Mc}$ de Ge sur Al(111) montrant les deux phases (3×3) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ $R19,1^\circ$.

Les théoriciens de notre groupe IS2M, ont proposé un modèle théorique qui peut décrire cette nouvelle structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$. Le modèle proposé est une $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ du germanène en freestanding sur une $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ d'Al(111) avec un seul atome de Ge soulevé par maille unitaire. Le modèle est présenté sur la Figure III.2-2. La maille élémentaire du modèle proposé est formée de 6 atomes de Ge. L'atome Ge en top (Ge_{up}) est distingué des autres atomes de Ge non soulevés (Ge_{down}) par une boule verte présentant une spirale noire. Il est positionné à la verticale d'un atome d'Al en position Top. Le décalage vertical (buckling) entre les atomes de Ge_{up} et les autres atomes Ge du plan est de $1,28 \text{ \AA}$ dans ce modèle. L'atome d'Al qui se trouve en-dessous de l'atome Ge_{up} est décalé verticalement vers le haut par rapport aux autres atomes d'Al de $0,34 \text{ \AA}$. La distance entre le premier plan d'Al, constitué des atomes de Al non décalés, et le plan contenant les Ge_{down} est de $2,35 \text{ \AA}$. Enfin, la distance entre un atome Ge_{up} et

un atome Ge_{down} est de 2,75 Å et celle entre les atomes $\text{Ge}_{\text{down}}\text{-Ge}_{\text{down}}$ est de 2,60 à 2,74 Å. L'énergie d'adsorption du modèle proposé est de -0,52 eV. Cette phase a été reportée dans la littérature et deux groupes ont proposé un modèle structural. Il s'agit du groupe de Endo et al [19] et le groupe de Wang et al.[9]. Le modèle proposé par le groupe de Endo et al. est une $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ du germanène sur une $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ d'Al(111) et dont la maille élémentaire est formé de 6 atomes de Ge [19], comme pour le modèle proposé par notre groupe de simulation, tandis que le groupe de Wang et al propose un modèle différent. Ce dernier est une (2×2) du germanène sur une $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ d'Al(111) et dont la maille élémentaire est formée de 8 atomes de Ge [9]. Ce modèle a été testé par l'équipe de simulation de l'IS2M et ne semble pas être stable.

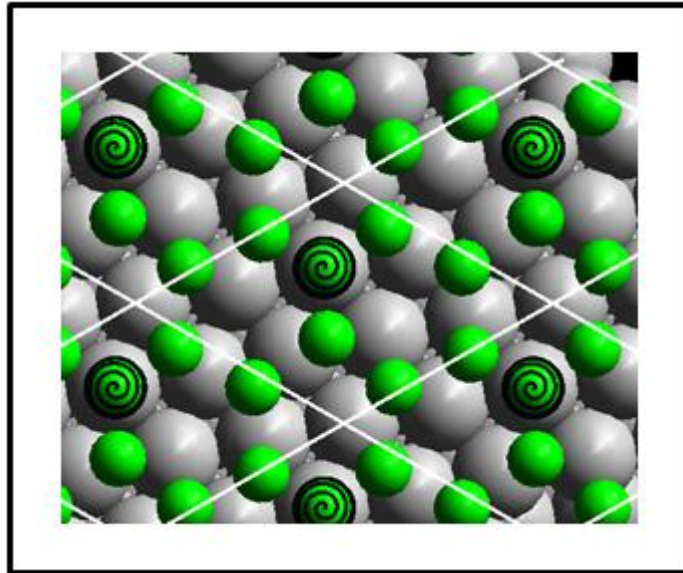


Figure III.2-2 : Modèle proposé par le groupe de simulation de l'IS2M pour décrire la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$. La maille élémentaire de ce modèle est donnée par un des losanges blancs sur la figure.

De nombreuses mesures expérimentales ont été menées afin de trouver les paramètres expérimentaux qui permettent l'apparition de la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$. Sachant que la phase (3×3) est formée quasiment exclusivement pour les conditions de croissance décrites dans les paragraphes précédents, nous espérons trouver les conditions permettant de préparer une surface montrant très majoritairement la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ à une monocouche de Ge sur Al(111). Nous avons étudié les paramètres qui permettraient de faire varier la proportion de $(\sqrt{7}\times\sqrt{7}) / (3\times 3)$. Les facteurs expérimentaux que nous avons fait varier sont : la température du substrat, la quantité du Ge déposée et le taux d'évaporation du Ge. Nos connaissances sur cette phase jusqu'à présent ne semblaient pas montrer de zones spécifiques qui favoriseraient sa

croissance comme des défauts ou des bords de marche. Nous avons choisi de faire cette étude essentiellement par la technique LEED, complétée parfois par des images STM. En effet, une cartographie en STM de la surface sur des dimensions de l'ordre du mm^2 est très difficile. Des images individuelles à des dimensions permettant de distinguer la résolution atomique ne caractériseront que des zones particulières. Le choix de la technique LEED ici permet des mesures rapides, bien que non quantitatives. Ceci nous a permis de balayer assez rapidement l'espace des paramètres que nous avons choisi. Les clichés LEED présentés dans cette partie ont été traités en augmentant parfois la luminosité et le contraste pour visualiser bien les phases observées. Par contre les mesures des intensités des taches sur les clichés LEED ont été faites sur les données brutes.

Il est à signaler que dans toute la partie qui suit nous avons recours à l'écart relatif des intensités c.-à-d. nous avons mesuré l'intensité des taches des deux phases (3×3) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ d'un même cliché LEED, et on a ensuite calculé l'écart relatif en intensité correspondant de la façon suivante :

$$Ecart\ relatif = \left(\frac{I(3 \times 3) - I(\sqrt{7} \times \sqrt{7})}{I(3 \times 3) + I(\sqrt{7} \times \sqrt{7})} \right) \times 100$$

Ceci nous a permis de comparer les écarts relatifs des différents clichés LEED même si ces derniers ne sont pas tous obtenus expérimentalement avec le même réglage du diffracteur LEED. Notons que, pour toutes les manips LEED que nous présentons ici, l'écart relatif ne peut pas donner la proportion exacte de phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ et (3×3) . La variation de l'écart relatif d'un cliché à l'autre nous donnera cependant une tendance sur la variation de la proportion des deux phases. Les valeurs d'écarts relatifs ne sont données ici que pour une interprétation qualitative. De toute façon, la comparaison des intensités des taches de diffraction dans un même diagramme pour les deux structures (3×3) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ ne peut pas donner la proportion des deux phases. En effet, l'intensité des taches dépend de la qualité cristalline des domaines diffractant, de la taille des domaines par rapport à la longueur de cohérence de la technique LEED et de la surface occupée sur l'échantillon [20]. Elle dépend également très fortement de l'énergie des électrons primaires utilisée, sachant que les courbes $I(V)$ sont a priori différentes pour chaque structure cristallographique ((3×3) ou $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$). La longueur de cohérence en LEED est de l'ordre de 100 \AA [20]. La qualité cristalline semble constante au vu des images STM quelle que soit la quantité de Ge déposée.

Nous avons commencé par étudier par LEED l'influence de la température du substrat pendant le dépôt de Ge sur la couche de germanène. Pour ce faire, nous avons élaboré trois dépôts de Ge avec un même taux d'évaporation 0,02 MC/min et une même quantité de Ge (0,2 MC (monocouche)) mais pour des températures différentes du substrat. Nous avons choisi cette quantité déposée relativement faible afin d'observer la répartition des domaines de structure différentes ainsi que leur dimension. Par ailleurs, c'est à cette quantité déposée qu'il nous a semblé observer une proportion de ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) importante dans la condition standard de croissance du germanène. On s'est fixé, en gros, sur trois températures : la température ambiante 304 K (pas de courant qui passe dans les fils pour chauffer le substrat durant le dépôt), la température communément utilisée pour faire apparaître la phase (3x3) à savoir 368 K et une température relativement élevée de 488 K. La valeur de la température dite température ambiante est imposée par la proximité de la cellule d'évaporation de Ge. Les clichés LEED mesurés après dépôt sont donnés dans la Figure III.2-3.

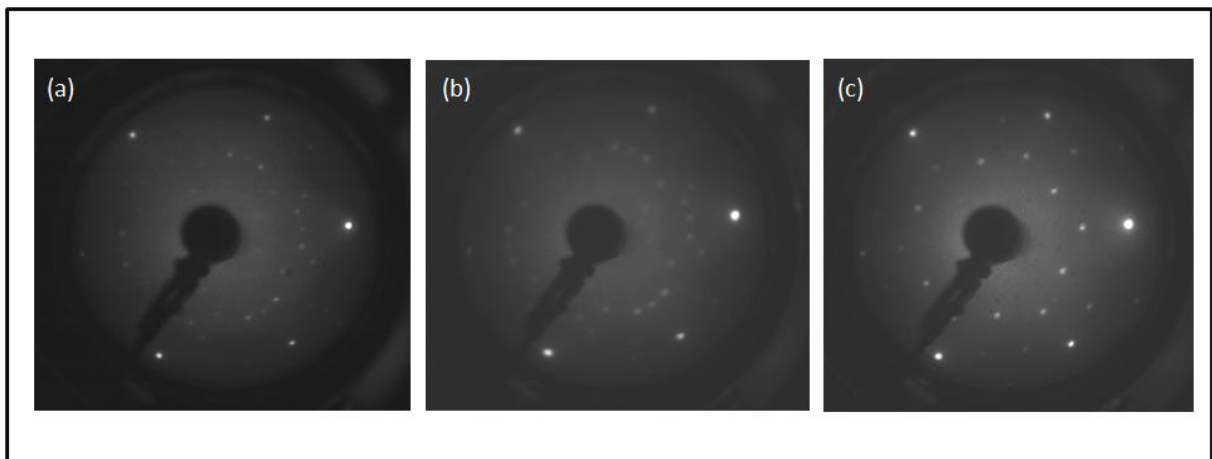


Figure III.2-3 : Trois clichés LEED, pour une énergie d'électrons 45 eV, correspondant à trois dépôts de Ge élaboré avec le même taux d'évaporation 0,02 MC/min et une même quantité 0,2MC, mais pour des températures du substrat différentes (a) à 304 K, (b) à 368 K et (c) à 488 K.

En comparant les trois clichés de LEED de la Figure III.2-3, on remarque la coexistence des taches correspondant aux deux phases ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) et (3x3) pour les trois températures du substrat. Toutefois, à température ambiante (304 K), on voit que les taches correspondant à la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) sont plus lumineuses que les taches de la phase (3x3) d'un écart relatif de 57,1% en faveur de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Tandis qu'à la température 368 K, la luminosité des taches reliées à ces deux phases est quasiment la même (écart relatif des intensités 5,3%) ce

qui n'est pas le cas pour la température 488 K. Pour cette dernière, on remarque que les taches de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) sont beaucoup moins intenses que celles de la phase (3x3). On arrive à peine à les voir. L'écart relatif des intensités est de 82,1% en faveur des taches de la phase (3x3) qui sont beaucoup plus lumineuses que celles de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$).

Par conséquent, ces mesures montrent que les deux phases coexistent toujours quelle que soit la température du substrat à laquelle le germanène se forme. Cependant, cette température a réellement une influence sur les proportions de ces deux phases. La proportion de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) par rapport à la phase (3x3) diminue au fur et à mesure que la température du substrat augmente. Ceci nous amène à penser à la stabilité de ces deux phases. Est-ce que la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) est moins stable que la phase (3x3) ? Est-ce l'instabilité de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) qui rend la proportion de cette phase plus petite à haute température ?

Pour tenter de répondre à ces questions, dans une première série de mesures, nous avons suivi l'évolution du diagramme LEED en chauffant progressivement l'échantillon depuis la température ambiante (304 K) jusqu'à 632 K. Nous avons réalisé un dépôt de Ge dans les mêmes conditions que les expériences précédentes. On a déposé 0,2MC de Ge avec un flux de 0,02 MC/min sur un substrat à température ambiante (304 K). Nous avons choisi cette quantité de Ge déposée puisque c'est celle pour laquelle la proportion de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) est maximale. La durée de recuit a été fixée à 10 min pour chaque température.

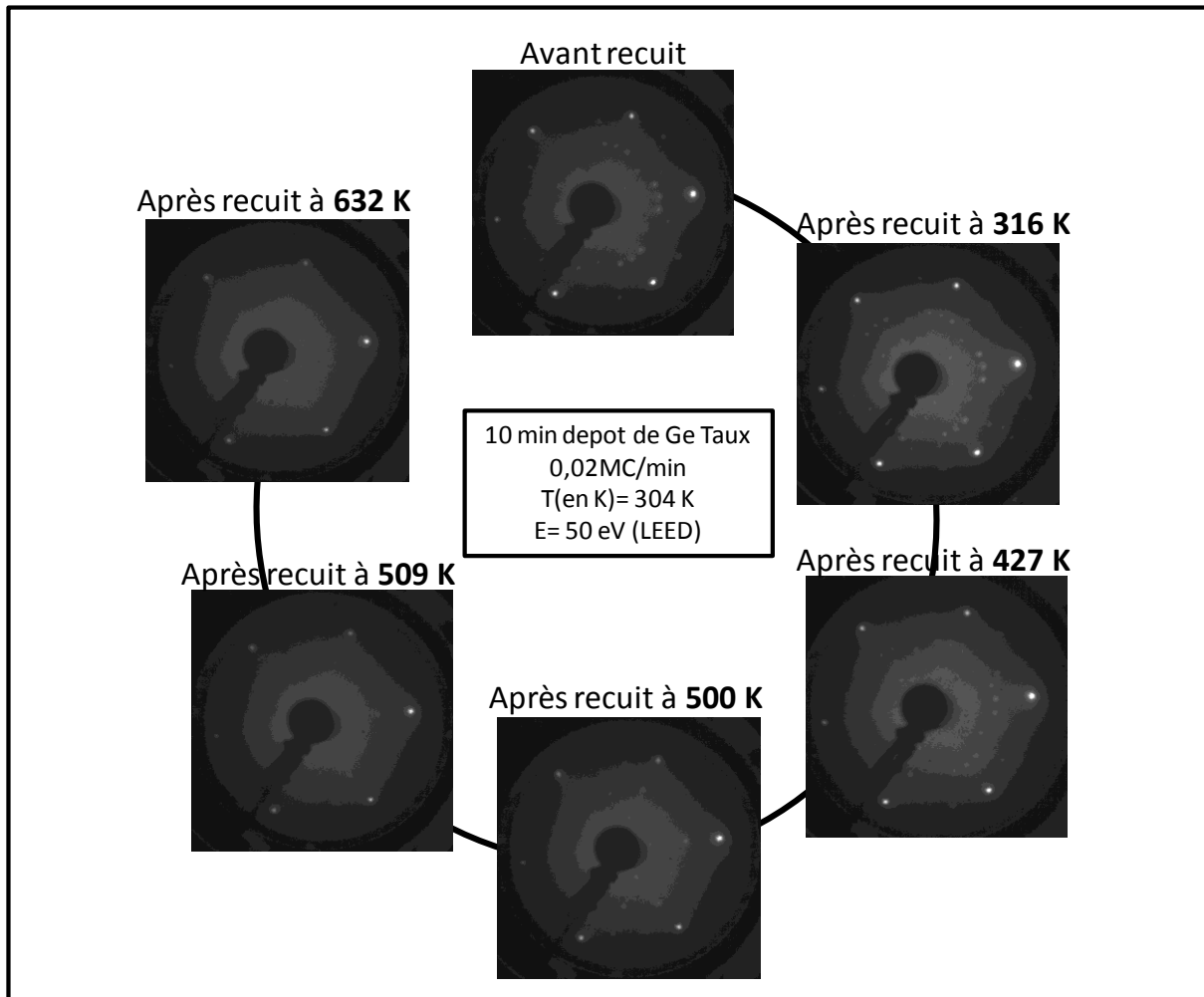


Figure III.2-4 : Une série des clichés LEED obtenue sur un même dépôt de Ge sur Al(111), prise à chaud pour différentes températures.

La Figure III.2-4 montre une série des diagrammes LEED prise avec le même réglage en montant progressivement la température de recuit sur le même dépôt de Ge de 0,2 MC sur Al(111). Etant donné que les clichés LEED de cette série de mesures ont été pris avec le même réglage du diffracteur LEED, une comparaison entre les intensités de différents clichés LEED est possible. Ces mesures d'intensités sont présentées dans le graphe de la Figure III.2-5. L'intensité des taches a été normalisée par rapport aux taches d'Al du cliché LEED correspondant. Les mesures prises sur le cliché LEED, avant recuit, révèle la présence des deux phases ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) et (3x3). Après recuit à 316 K pour une durée de 10 min, on remarque toujours la coexistence des deux phases. Après recuit à 427 K pour 10 min, on constate que l'intensité des taches de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) a diminué par rapport à ce qu'elle était avant recuit tandis que l'intensité des taches de la phase (3x3) persiste encore à cette température de recuit. En continuant à monter en température, on a remarqué qu'après les 10

min de recuit à 500 K, l'intensité des taches ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) est devenue beaucoup plus faible que celle avant ce recuit. Par contre l'intensité des taches (3x3) n'a pas changé notablement. Un recuit de 10 min à une température de 509 K a fait disparaître complètement les taches correspondant à la ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Les taches de la (3x3) sont toujours visibles mais avec une intensité moins importante que pour le recuit précédent. En continuant à monter encore en température jusqu'à 632 K, on remarque la disparition totale de la (3x3) du germanène. A cette température, on ne voit plus aucune des taches de diffraction correspondant à des deux phases. Il n'y a que les taches correspondant à la (1x1) du substrat Al(111).

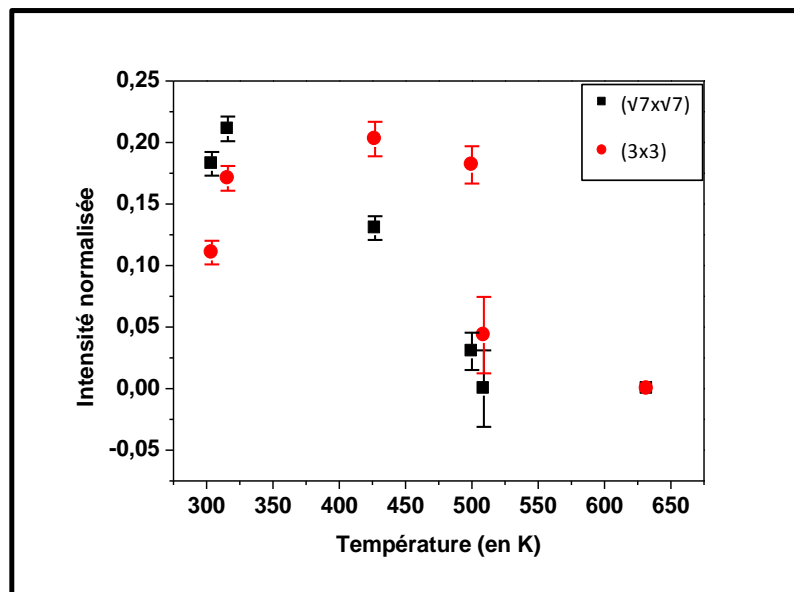


Figure III.2-5 : Graphe montrant la variation de l'intensité des taches des deux phases (3x3) et ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) pour les différentes mesures prises en fonction de la température de recuit. L'intensité des taches est normalisée par rapport à l'intensité des taches d'Al du cliché LEED correspondant.

Ces mesures permettent de déterminer la stabilité thermique de ces deux phases en fonction de la température de recuit. On remarque d'après le graphe (Figure III.2-5) que la phase (3x3) est plus stable en température que la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Cette dernière a pratiquement disparu vers 500 K tandis que la phase (3x3) est très fortement atténuée vers 509 K. Ceci indique que la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) disparaît avant la phase (3x3) sous l'effet de la température de recuit après formation des phases, ce qui prouve que la structure ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) est moins stable thermiquement que la phase (3x3).

Une autre série d'expériences a été faite pour tester l'effet de la quantité de Ge sur la présence des deux phases. Nous avons réalisé trois dépôts de Ge pour le même flux de Ge (0,02 MC/min) et la même température du substrat (368 K) mais pour trois temps de dépôt différents. C'est ainsi qu'on a déposé 0,2MC (temps de dépôt 10 min), 0,5MC (temps de dépôt 25 min) et 1MC (temps de dépôt 50 min). La Figure III.2-6 montre les diagrammes LEED pour ces trois dépôts.

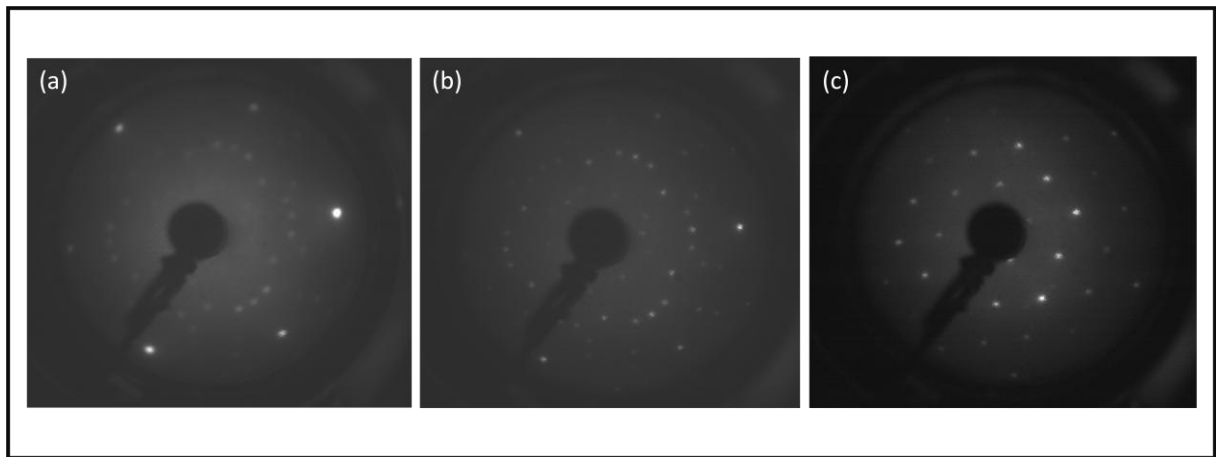


Figure III.2-6 : Trois clichés LEED, pour une énergie d'électrons 45 eV, correspondant à trois dépôts de Ge élaborés avec le même taux d'évaporation 0,02 MC/min et la même température du substrat 368 K, mais pour des temps de dépôt différents (a) 10min (correspond à 0,2MC), (b) 25min (correspond à 0,5MC) et (c) 50min (correspond à 1MC).

Pour un dépôt de 0,2MC de Ge (10 min temps de dépôt), on remarque l'existence des ces deux phases (Figure III.2-6(a)). L'intensité des taches est sensiblement la même pour les deux phases. En mesurant leur intensité, on remarque que les taches de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ sont légèrement plus lumineuses que celles de la phase (3×3) d'un écart relatif de 5,3%. Ce rapport d'intensités s'inverse pour un dépôt de 0,5MC (25 min temps de dépôt) comme cela est visible sur la Figure III.2-6(b). L'intensité des taches de la (3×3) est plus grande que celles de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ d'un écart relatif de 28,3%. Pour un dépôt de 1MC, cette différence devient bien plus importante. Le cliché LEED de la Figure III.2-6 (c) (50 min temps de dépôt), montre majoritairement la phase (3×3) . L'intensité des taches de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ est très faible par rapport à celles de la (3×3) . L'écart relatif entre les intensités de ces deux phases est de 92,9%.

Par conséquent, ces mesures montrent que la proportion de la phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ est la plus importante pour des quantités de Ge faible. Cette proportion diminue fortement en faveur de

la phase (3x3) quand la quantité de Ge approche la monocouche. Une question se pose ici : ce phénomène est-il lié à l'instabilité thermique de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) ou bien à une transformation des domaines de la ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) en (3x3) durant le dépôt de Ge ? Notons que dans cette expérience, deux paramètres sont en fait modifiés en même temps, par la procédure même de croissance. En effet, quand on fait varier la quantité de Ge déposée, le temps d'agitation thermique augment lui aussi par la durée du dépôt.

Pour tenter de discriminer entre ces deux effets, il faut savoir si la durée de l'agitation thermique, liée à la durée nécessaire pour réaliser le dépôt d'une monocouche de Ge, influe réellement sur la stabilité de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) et la rend minoritaire. Nous avons procédé comme suit. On a déposé 0,2MC de germanène (10 min de dépôt) pour le flux 0,02 MC/min et à une température de 368 K. Après les 10 min de dépôt, nous avons fermé le cache de la source de Ge et nous avons gardé l'échantillon dans le four durant 40 min. Ainsi, le dépôt de 0,2 MC de Ge, a subi dans ce cas la même durée de recuit (50 min d'agitation thermique) que subit normalement un échantillon durant un dépôt de 1MC de Ge. Le diagramme LEED mesuré après cette procédure est comparé à celui mesuré sans les 40 min de recuit supplémentaires dans le four. Ces diagrammes LEED sont présentés en Figure III.2-7.

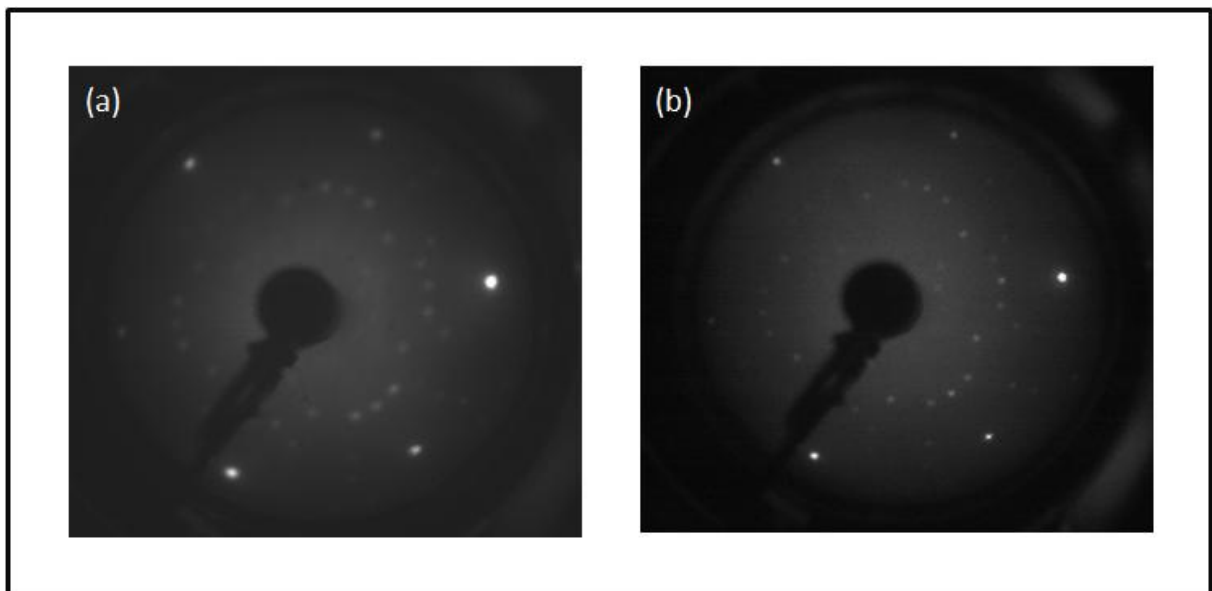


Figure III.2-7 : Clichée LEED, pour une énergie d'électrons 45 eV, correspondant à deux dépôts de Ge de 0,2MC élaboré avec le même taux d'évaporation 0,02 MC/min et la même température du substrat 368 K, (a) sans les 40 min de recuit et (b) avec 40 min de recuit dans le four d'évaporation.

Dans le cliché LEED correspondant au dépôt sans les 40 min de recuit supplémentaires (Figure III.2-7(a)), l'intensité des taches correspondant aux deux phases ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) et (3x3) est très voisine, comme nous l'avons vu précédemment, avec un écart relatif de 5,3%, en faveur de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Pour un dépôt dans les mêmes conditions mais avec les 40 min de recuit (Figure III.2-7(b)), l'intensité des taches de la phase (3x3) est devenue plus élevée que celle des taches de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), d'un écart relatif d'intensité de 35,7% en faveur de la phase (3x3). Ceci indique que l'agitation thermique durant le dépôt semble avoir une influence sur la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$). Toutefois, ceci ne semble pas être à l'origine de la disparition quasi complète de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) à l'approche d'une quantité de Ge déposée d'une monocouche. Cette disparition semble en être liée à la quantité de Ge déposée elle-même, qui varie fortement entre un dépôt de 0,2 MC et un dépôt de 1 MC, et non pas la durée de l'agitation thermique qui est de 50 minutes dans les deux cas montrés sur les Figure III.2-6(c) et Figure III.2-7(b), vu que l'écart relatif est de 92,9 % dans le premier cas et de 35,7 % dans le second. En d'autres termes, quasiment toute la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) devrait disparaître au dépôt de 0,2 MC de Ge recuit pendant 50 min si l'agitation thermique a un effet principal.

Un début d'explication a été donné par une étude en STM menée par l'équipe de Geoffroy PREVOT, une des équipes collaborant avec nous dans le cadre du projet ANR Germanène [21]. Le point fort dans leur étude est la collection des images STM en temps réel pendant le dépôt de Ge, ce que nous ne pouvons pas faire sur notre dispositif expérimental à l'IS2M. Le taux de dépôt utilisé ici est de l'ordre de l'ordre de 0,008 MC/min. La température de l'échantillon pendant le dépôt est de 340 K, donc très voisine de nos conditions habituelles de température de dépôt du germanène.

Œuvres protégées

Œuvres protégées

Avant d'aller plus loin sur l'explication de la transformation de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) en celle (3x3), rappelons le résultat suivant. La Figure III.1-18 montre que la (3x3) croit au détriment du ou des premiers plans d'aluminium. Ce déplacement des atomes de Al est important et certains d'entre eux pourraient être incorporés dans la couche de germanène, comme le suggèrent les mesures de Martinez et al.[16]. Si cela est le cas, il pourrait en être de même pour la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), étant donné qu'elle croit aussi au détriment du ou des premiers plans de Al du cristal de départ (Figure III.2-9). Toutefois, pour cette phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), aucune mesure expérimentale ne suggère un tel enrichissement en Al. Ceci complique énormément la détermination de la structure et la composition de ces deux phases, la présence d'Al dans la couche de Ge ajoutant un paramètre supplémentaire difficilement maîtrisable. Toutefois, qu'il y ait présence ou non d'atomes d'Al dans le germanène, les raisonnements qui suivent nous semblent cohérents.

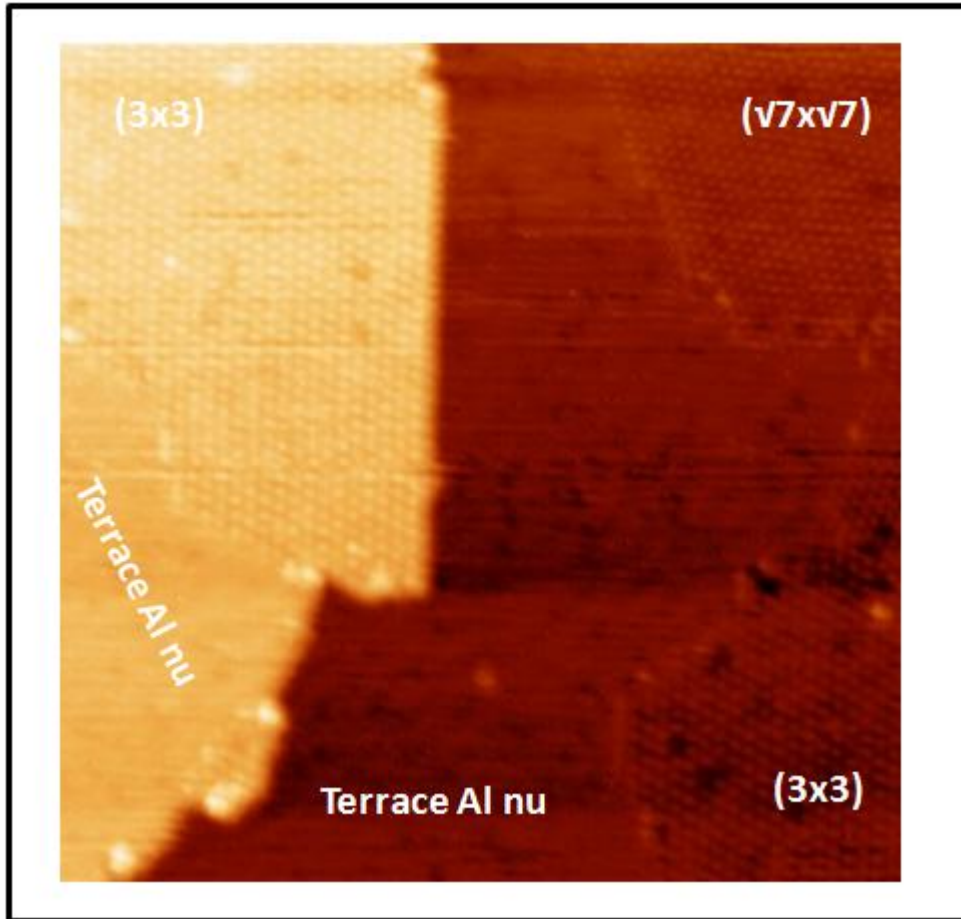


Figure III.2-9 : Image STM (40 nm x 40 nm) acquis pour $V = +0.99$ Volt sur un dépôt de 0,2 MC de Ge sur Al(111) montrant les deux phases (3×3) et la $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19 et deux terrasses successives d'aluminium nu.

Revenons maintenant à l'hypothèse que nous formulons pour expliquer la disparition ou la transformation de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ au profit de la phase (3×3) . L'agitation thermique seule ne semble pas suffire pour transformer complètement la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ en celle (3×3) . Si cela était le cas, il suffirait de recuire l'échantillon suffisamment longtemps pour que cela se réalise. Aucune de nos mesures ne va dans ce sens. La disparition quasi-complète de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ nécessite la présence d'un flux de Ge lors du recuit. C'est ce qu'on réalise pendant le dépôt. Dans ce cas, nous observons bien la disparition quasi-complète de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ au dépôt nominal de 1 monocouche de Ge. Nous pouvons expliquer nos résultats expérimentaux par le fait que la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ est moins dense en atomes par unité de maille par rapport à la phase (3×3) , qui est formé de 8 atomes par maille pour tous les modèles proposés dans la littérature, si nous admettons que la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ est formée de 6 atomes par unité de maille comme le montre notre groupe de simulation et le groupe de Endo et al [19]. Ces 6 atomes pourront être uniquement des atomes de Ge mais aussi un mélange d'atomes de Ge et d'Al.

Au cours du dépôt, en partant de 0, la nucléation de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) commence et une compétition entre la croissance des domaines de ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) et sa disparition naît. Sa nucléation proviendrait de la présence de sites d'adsorption différents de ceux de la (3x3) mais quasiment aussi stables, avec une densité d'atomes différentes de celle pour la phase (3x3). En allant vers la monocouche de Ge déposée, les domaines de (3x3) et de ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), continuent à croître dans le plan d'aluminium et au fur et à mesure des atomes d'Al du plan seront remplacés par des atomes de Ge, ce qui conduirait à l'éjection d'un certain nombre d'atomes d'Al. Ces atomes d'Al éjectés, en plus des atomes de Ge qui arrivent en surface au cours du dépôt, viennent modifier probablement la densité des atomes de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) et la transforment en phase (3x3) sous l'effet de l'agitation thermique. Cette agitation thermique rendrait les atomes de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) plus mobiles, leur permettant de se mettre dans des sites favorables pour la formation de la phase (3x3). En effet, les modèles théoriques récemment proposés ci-dessus montrent des sites d'adsorption pour les Ge_{down} différents de ceux pour la (3x3). Ce scénario est compatible avec l'observation suivante : la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) disparaît au profit de la (3x3), quelles que soient nos mesures, mais jamais l'inverse.

Nous avons réalisé d'autres expériences afin de tester l'hypothèse selon laquelle la formation de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) est liée à une densité atomique locale plus faible que celle de la phase (3x3). Nous avons réalisé des dépôts inférieurs à 0,2MC, puisque à 0,2MC on voyait encore les deux phases. Alors, nous avons fait trois dépôts de Ge pour 0,1MC, avec le même taux d'évaporation 0,02 MC/min. Nous avons choisi de le faire pour les trois températures du substrat déjà utilisées : 304 K, 368 K et 488 K.

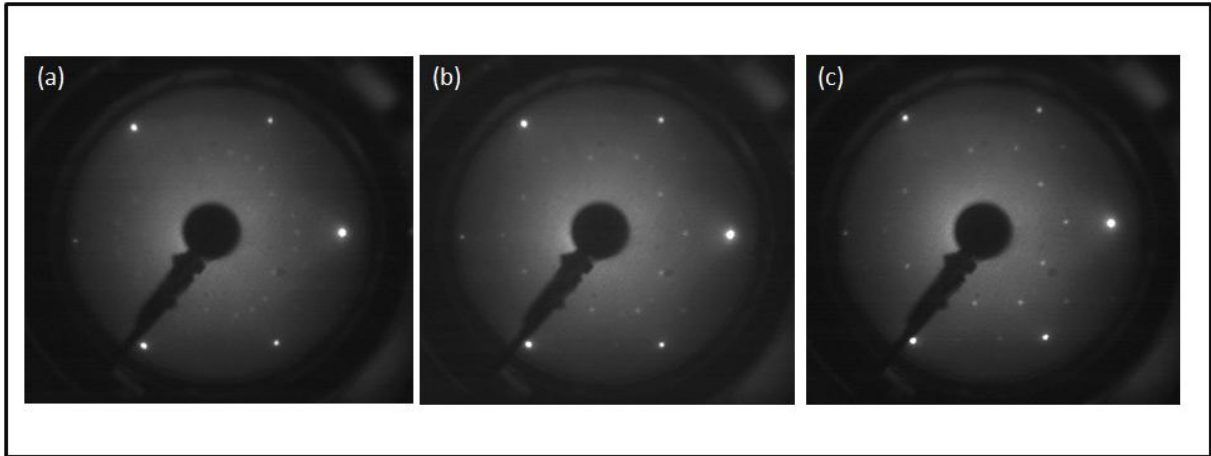


Figure III.2-10 : Trois clichés LEED, pour une énergie d'électrons 45 eV, correspondant à trois dépôts de Ge élaboré avec le même taux d'évaporation 0,02 MC/min et une même quantité 0,1MC, mais pour des températures du substrat différentes (a) à 304 K, (b) à 368 K et (c) à 488 K.

La Figure III.2-10 montre trois clichés LEED pour trois températures différentes pour une quantité de 0,1MC de Ge. On note bien que sur les trois clichés LEED, on voit encore la reconstruction (3x3) et pourtant on est à 0,1MC de Ge. L'effet de la température sur les proportions des deux phases est le même que celui observé pour le dépôt de 0,2MC de Ge pour ces trois différentes températures (Figure III.2-3). Ceci montre que les deux phases coexistent même à très faible dépôt de Ge. Ici la présence de sites d'adsorption favorables à la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) et d'autres favorables à la phase (3x3) a toute son importance. Même pour une quantité déposée de 0,1 MC pour laquelle on s'attendait à favoriser fortement la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), ces sites d'adsorption spécifiques autorisent la nucléation de l'une ou l'autre des phases même si elles ont des densités différentes en Ge, sur la surface d'Al(111). Ceci peut expliquer l'apparition des deux phases en quantité non négligeable, pour des dépôts de Ge bien en dessous de la monocouche. Il faut continuer à évaporer du Ge pour augmenter sensiblement la densité d'atome sur les plages de ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$).

Le dernier paramètre à avoir été testé est le taux d'évaporation de Ge. Nous avons réalisé deux séries de trois dépôts de Ge pour la même température de substrat, à savoir 368 K, mais avec des flux de Ge différents. La première série est avec une quantité déposée de 0,2 MC de Ge et la seconde série est avec une quantité déposée de 1 MC de Ge, chacune avec les flux suivants. Le premier flux est très lent 0,003 MC/min, le deuxième est celui utilisé habituellement pour la formation du germanène, de 0,02 MC/min, et le troisième est le plus rapide à 0,048 MC/min.

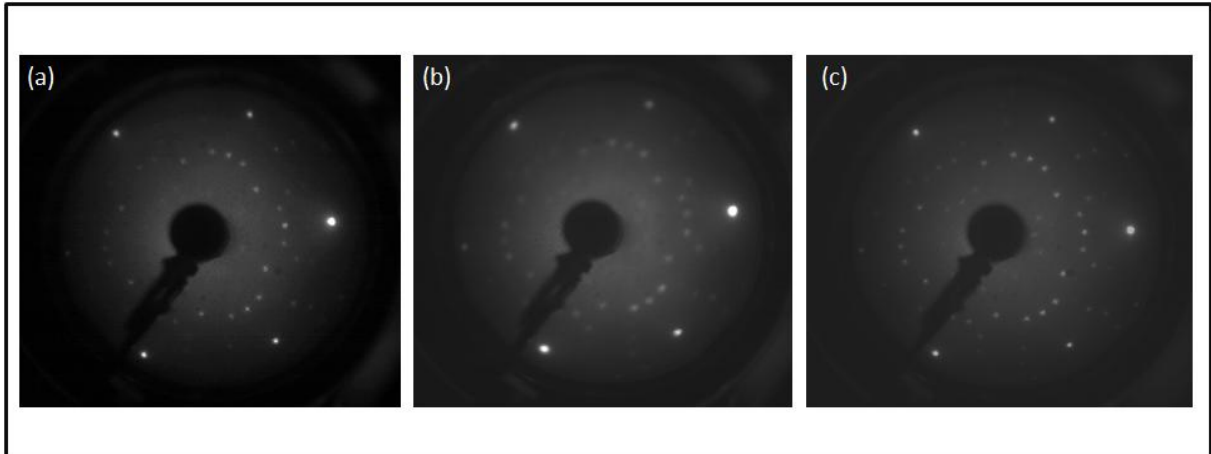


Figure III.2-11 : Trois clichés LEED, pour une énergie d'électrons 45 eV, correspondant à trois dépôts de Ge de 0,2MC et pour une même température du substrat 368 K, (a) avec un taux d'évaporation de 0,003 MC/min, (b) avec un taux de 0,02 MC/min et (c) avec un taux de 0,048 MC/min.

Pour un dépôt de 0,2MC de Ge, quel que soit le taux de dépôt de Ge, le LEED montre la coexistence de deux phases : la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ et la (3×3) dans des proportions voisines, comme cela est visible sur la Figure III.2-11. Pour le flux 0,003 MC/min (Figure III.2-11(a)), l'intensité des taches de la (3×3) est plus importante que celle de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ d'un écart relatif de 44,4%. Pour le flux 0,02 MC/min (Figure III.2-11(b)), les intensités des deux phases sont très voisines. L'écart est de 5,3%. Pour un flux comparativement plus important (0,048 MC/min) (Figure III.2-11(c)), le diagramme LEED est très voisin de celui observé pour le faible flux 0,003 MC/min. L'intensité des taches (3×3) est plus grande que celle de la $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ d'un écart relatif de 26,9%.

On peut en conclure que globalement, pour une quantité déposée de 0,2MC de Ge, le taux d'évaporation n'a pas un effet notable sur la proportion de ces deux phases. La phase $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ n'est jamais dominante d'une manière remarquable dans les intervalles de flux utilisés.

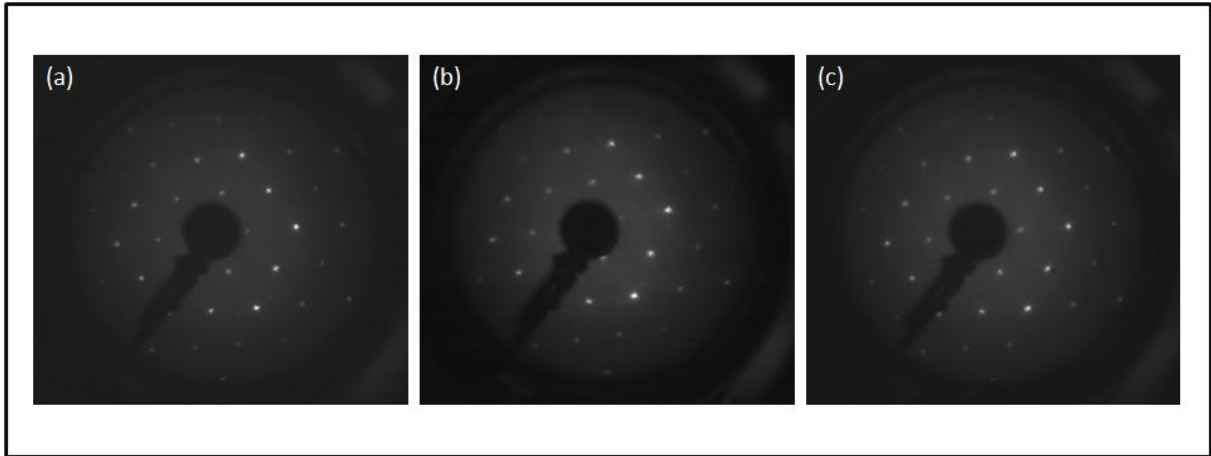


Figure III.2-12 : Trois clichés LEED, pour une énergie d'électrons 45 eV, correspondant à trois dépôts de Ge complet (1MC) et pour une même température du substrat 368 K, (a) avec un taux d'évaporation de 0,003 MC/min, (b) avec un taux de 0,02 MC/min et (c) avec un taux de 0,048 MC/min.

Pour le dépôt d'une monocouche complète de Ge, comme cela est visible sur la Figure III.2-12, on remarque que l'intensité des taches de la phase (3x3) est plus importante que celle des taches de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), pour le flux 0,003 MC/min présenté en Figure III.2-12(a). L'écart relatif est de 91,6%. Il en est de même pour le flux 0,02 MC/min dont le diagramme LEED est représenté en Figure III.2-12(b). L'intensité des taches de la phase (3x3) est beaucoup plus grande que celle de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$), avec un écart relatif de 92,9%. Enfin, pour le flux 0,048 MC/min (Figure III.2-12(c)), le LEED semble montrer une phase unique : la phase (3x3). Il n'y a pas des taches correspondant à la ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) détectée en LEED pour ce flux. Ces mesures confirment la prépondérance de la phase (3x3) pour un dépôt au voisinage de la monocouche de Ge, avec une disparition quasi-complète de la phase ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) ou bien la formation de domaines très petits, de taille inférieure à la longueur de cohérence du LEED et donc difficilement détectables en LEED, si la vitesse d'évaporation est élevée. On note ici une grande différence entre la proportion des phases (3x3) et ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) à la monocouche et celle mesurée pour un dépôt de 0,2MC de Ge, quels que soient les taux d'évaporation, dans la gamme utilisée ici. Cette différence semble bien liée à la quantité déposée plutôt qu'à la vitesse avec laquelle on la dépose. Par conséquent, on remarque ici encore que le taux d'évaporation dans les intervalles utilisés ne favorise pas une phase par rapport à l'autre.

Conclusion du paragraphe III.2

En conclusion sur cette deuxième partie du chapitre, nous avons montré que la température du substrat a réellement une influence sur la proportion de deux phases, la (3×3) et la $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$. La proportion de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ par rapport à la phase (3×3) diminue au fur et à mesure que la température augmente par contre les deux phases coexistent toujours pour des températures comprises entre 304 K et 488 K. Nous avons montré également que la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ est moins stable thermiquement que la phase (3×3) . Elle disparaît pratiquement à 500 K tandis que la phase (3×3) s'atténue fortement vers 509 K.

Concernant l'influence de la quantité déposée de Ge sur les deux phases, nous avons remarqué que la proportion de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ est plus importante pour des quantités de Ge faible. Cette proportion diminue fortement en faveur de la phase (3×3) quand la quantité de Ge approche de la monocouche.

Œuvres protégées

. Ce processus peut avoir plusieurs origines dépendantes l'une de l'autre. L'agitation thermique liée à la durée nécessaire pour réaliser un dépôt de Ge est sûrement un paramètre important ainsi que les sites d'adsorption des atomes de Ge sur le substrat Al et les densités des atomes des deux phases. Nous avons formulé une hypothèse qui pourra être une explication pour ces observations et semble rendre compte de la plupart des résultats expérimentaux, les nôtres et ceux du groupe de Geoffroy Prévot. Cette hypothèse est la suivante. Les atomes d'Al éjectés probablement durant un dépôt de Ge et/ou bien les atomes de Ge qui arrivent en surface au cours du dépôt viennent modifier la densité atomique de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ et permettent sa transformation en la phase (3×3) sous l'effet de l'agitation thermique. Celle-ci qui permet aux atomes de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ de bouger et donc se mettre dans les sites favorables de la phase (3×3) .

Pour ce qui est du taux d'évaporation, on a remarqué que ce paramètre n'a pas vraiment d'influence pour favoriser l'une ou l'autre des phases dans les intervalles de flux utilisés. Malheureusement, et malgré tous nos efforts en changeant les paramètres de croissance, nous n'avons pas réussi à préparer une surface montrant très majoritairement la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ a une monocouche de Ge sur Al(111). Ceci est important car l'étude structurale et l'étude de structure électronique de cette phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ est ainsi fortement compliquée par la coexistence quasi permanente des deux phases. Des mesures sélectives, comme la diffraction

de rayons X sont nécessaires pour en tirer des caractéristiques structurales correctes. Des mesures de ce type sont prévues sur le synchrotron SOLEIL à l'automne 2019.

Références Bibliographiques

- [1] M. Derivaz *et al.*, « Continuous Germanene Layer on Al(111) », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 4, p. 2510-2516, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00085.
- [2] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, et S. Ciraci, « Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 23, p. 236804, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.236804.
- [3] C.-C. Liu, W. Feng, et Y. Yao, « Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, n° 7, p. 076802, août 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.076802.
- [4] R. Stephan *et al.*, « Germanene on Al(111): Interface Electronic States and Charge Transfer », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 3, p. 1580-1585, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10307.
- [5] *CasaXPS version 2.3.18 (www.casaxps.com)*.
- [6] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, et S. Shamoto, « Asymmetric structure of germanene on an Al(111) surface studied by total-reflection high-energy positron diffraction », *2D Mater.*, vol. 3, n° 3, p. 035019, sept. 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/3/035019.
- [7] L. Meng *et al.*, « Buckled silicene formation on Ir(111) », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 2, p. 685-690, févr. 2013, doi: 10.1021/nl304347w.
- [8] K. Seino, W. G. Schmidt, et F. Bechstedt, « Energetics of Si(001) Surfaces Exposed to Electric Fields and Charge Injection », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, n° 3, p. 036101, juill. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.036101.
- [9] W. Wang et R. I. G. Uhrberg, « Coexistence of strongly buckled germanene phases on Al(111) », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 8, p. 1946-1951, sept. 2017, doi: 10.3762/bjnano.8.195.
- [10] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705 (2007).
- [11] R. Stephan *et al.*, « Tip-Induced Switch of Germanene Atomic Structure », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 18, p. 4587-4593, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b02137.
- [12] G. Liu *et al.*, « Multiple Dirac Points and Hydrogenation-Induced Magnetism of Germanene Layer on Al (111) Surface », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 24, p. 4936-4942, déc. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b02413.
- [13] J. Fang, P. Zhao, et G. Chen, « Germanene Growth on Al(111): A Case Study of Interface Effect », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 32, p. 18669-18681, août 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03534.
- [14] M. Švec *et al.*, « Silicene versus two-dimensional ordered silicide: Atomic and electronic structure of Si- (19 × 19) R 23 . 4 ° /Pt(111) », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 20, p. 201412, mai 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.201412.
- [15] H. Oughaddou *et al.*, « GeAg₁₁₁... semiconductor-on-metal growth: Formation of an Ag₂Ge surface alloy », p. 4.
- [16] E. A. Martínez, J. D. Fuhr, O. Grizzi, E. A. Sánchez, et E. D. Cantero, « Growth of Germanene on Al(111) Hindered by Surface Alloy Formation », *J. Phys. Chem. C*, p. acs.jpcc.9b02614, mai 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02614.
- [17] H. Enriquez, S. Vizzini, A. Kara, B. Lalmi, et H. Oughaddou, « Silicene structures on silver surfaces », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, n° 31, p. 314211, août 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/31/314211.

- [18] H. Jamgotchian *et al.*, « Silicene on Ag(111) : domains and local defects of the observed superstructures », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 491, p. 012001, mars 2014.
- [19] S. Endo *et al.*, « $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ germanene on Al(111) grown at nearly room temperature », *Appl. Phys. Express*, vol. 11, n° 1, p. 015502, janv. 2018, doi: 10.7567/APEX.11.015502.
- [20] D. Aberdam, « Diffraction des électrons lents », *Revue de Physique Appliquée*, vol. 11, n° 1, p. 1-11, 1976, doi: 10.1051/rphysap:019760011010100.
- [21] *Projet ANR « Germanène », Communication privée, non publiée, avec Geoffroy Prévot et son groupe de recherche. .*

Chapitre IV

Fonctionnalisation de la couche de germanène avec des molécules C₆₀

IV. Fonctionnalisation de la couche de germanène avec de molécules de C₆₀

Introduction

Les systèmes formés d'hétéro-structures dites de van der Waals sont des systèmes composés de différentes couches 2D ou bien de couches 2D et de molécules organiques. Ces assemblages peuvent avoir des propriétés intéressantes [1]–[6]. La mise au point de ces systèmes hybrides pourrait ouvrir la voie à des dispositifs miniaturisés ayant des potentiels élevés et qui pourrait être adaptés à une technologie 2D.

Ceci pourrait s'appliquer au germanène. Des simulations quantiques montrent que différentes types d'interaction, que se soit physisorption ou bien chimisorption, sont accentués lorsque des molécules de gaz sont adsorbées sur du germanène libre (free-standing) [7]–[9]. Par conséquent, la couche de germanène pourrait constituer un matériau potentiel pour la détection de molécules de gaz telles que NH₃ et NO₂ en raison d'une interaction modérée avec ces molécules [7]. Ainsi, la possibilité de lier au germanène des nucléobases d'ADN/ARN, des acides aminés aromatiques et des molécules hétérocycliques par un processus de physisorption, pourrait également permettre au germanène d'intégrer dans l'avenir le domaine des capteurs biomoléculaire [9]. De plus les calculs montrent que l'interaction des molécules avec du germanène libre (free-standing) pourrait permettre d'ajuster la bande interdite du matériau 2D [8]. Cependant, toute ces études sont faites sur du germanène libre et les chercheurs n'ont pas encore réussit à exfolier la couche de germanène de son substrat de croissance. En outre, très peu de travaux théoriques sont consacrés à l'adsorption de molécules sur du germanène déposé sur un substrat. Zhou et al [10] ont étudié par des calculs DFT, les propriétés structurales et électroniques du système Ge sur MoS₂ en présence des molécules TTF. Les auteurs remarquent un couplage électronique entre la molécule TTF et le germanène. Le transfert d'électrons de la molécule TTF au germanène entraine un élargissement dans la bande interdite jusqu'à 180 meV sans perturber gravement les propriétés de transport du système [10]. Toutefois, jusqu'à présent, les études sur l'adsorption de molécules organiques sur germanène sont des études théoriques uniquement. Il n'y a pas de confirmation expérimentale des prédictions théoriques.

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude expérimentale et théorique sur la fonctionnalisation de la couche de germanène déposée sur Al(111) avec des molécules de fullerènes C₆₀. Ceci est un premier rapport sur l'interaction expérimentale de molécules organiques avec du germanène.

Les fullerènes sont des molécules composées de carbone dont la forme géométrique peut être une sphère, un ellipsoïde, un tube ou un anneau. Ils ont été découverts en 1985 par Kroto, Curl et Smalley ce qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996 [11]. Les fullerènes représentent une troisième forme du carbone, après le graphite et le diamant. Ils sont composés d'anneaux hexagonaux, comme le graphite, mais contenant aussi des anneaux pentagonaux qui donnent la possibilité de former des structures fermées. La molécule C₆₀ est la forme de fullerène la plus stable. Elle se compose de 60 atomes de carbone formant 20 hexagones et 12 pentagones sur les sommets desquels se trouvent un atome de carbone. Chacun des pentagones est entourés de 5 hexagones. Les jonctions entre un pentagone et un hexagone correspondent à des liaisons covalentes simples de longueur 1,45 Å. Et les jonctions entre deux hexagones correspondent à des liaisons doubles dont la longueur est de 1,38 Å [12]. La molécule C₆₀ est assimilée à un ballon de football. Le diamètre d'une molécule C₆₀ est d'environ 7 Å, dépendant de la manière dont on mesure. Des nombreuses études ont été consacrées aux dépôts de molécule C₆₀ sur une surface [13]–[16]. Par ailleurs, les molécules de C₆₀ sont connues pour être des accepteurs d'électrons [17], [18]. C'est pour cela que nous avons choisi de les déposer sur germanène, en espérant qu'elles modifient les transferts de charge ente le germanène et son substrat Al(111). Si cela se produisait, l'interaction d'une couche de germanène, supposé ici formée de germanium pur, avec le substrat Al(111) pourrait être réduite. Les questions suivantes étaient posées au début de cette étude : est-il possible de réaliser expérimentalement une couche unique de C₆₀ sur le système Ge/Al(111) ? Et quelle sera, dans ce cas là, la modification apporté par une couche de C₆₀ sur l'interface Ge/Al(111) ? Les réponses liminaires à ces deux questions se trouvent dans ce chapitre qui s'articule autour de 4 parties. Dans la première partie, on décrit la procédure de préparation du système C₆₀/Ge/Al(111). Dans la deuxième partie, nous présentons les sites individuels d'adsorption possibles des molécules C₆₀ sur une couche de Ge déposée sur Al (111). La troisième partie porte sur la croissance d'une couche complète de C₆₀. Et enfin la structure électronique du système C₆₀/Ge/Al(111) sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

IV.1. Préparation du système C₆₀/Ge/Al(111)

La préparation des échantillons et les mesures expérimentales ont toujours été faites sous ultravide (pression de base : 3×10^{-11} mbar).

Tout d'abord et avant tout dépôt de C₆₀, il faut toujours nettoyer le substrat d'Al et contrôler sa propreté. Les conditions de fabrication de la couche de germanène sont celles utilisées dans le chapitre précédent : taux d'évaporation de Ge de 0,02 MC/min et substrat maintenu à une température comprise entre 358 K et 368 K durant le dépôt de Ge. La quantité de Ge déposée correspond ainsi à une monocouche de germanène. Il est à noter que la structure de germanène adoptée dans cette étude est la structure hexagonale (3x3) observé en STM avec un seul atome de Ge soulevé par rapport aux autres atomes de la maille. C'est probablement la structure de germanène la plus stable. En plus, c'est la structure observée par tous les groupes expérimentaux d'autres laboratoires et elle est capable de se former sur des domaines très étendus.

Après contrôle du substrat d'Al et du dépôt de Ge, on passe au dépôt des fullerènes C₆₀. Pour déposer les C₆₀ sur la couche de germanène, on a recours à la même procédure de dépôt que pour le Ge : l'évaporation thermique. Dans les expériences qui suivent, le taux d'évaporation des molécules de C₆₀ est de 0,49MC/min. Le substrat est maintenu à température ambiante durant le dépôt de C₆₀. On fait varier le temps de dépôt selon la quantité de C₆₀ qu'on veut déposer.

IV.2. Sites d'adsorption individuels des molécules C_{60} sur le système Ge/Al(111)

Nous avons commencé notre étude par la détermination des sites d'adsorption des C_{60} individuels sur la couche de germanène. Cette étude est considérée comme étude de base et semble importante pour la suite de l'étude. Ceci nous aidera à comprendre la formation du tapis moléculaire de C_{60} .

Afin de déterminer la position de ces molécules par rapport au réseau de germanène, on a déposé une quantité très faible de C_{60} sur le système Ge/Al(111). Nous avons ensuite enregistré des images STM pour diverses molécules de C_{60} isolées en veillant à ce que l'on observe toujours la résolution atomique de la couche de Ge. Ceci nous donnera les sites d'adsorption. La Figure IV.2-1 (partie haute) montre quelques images STM mesurées pour des molécules de C_{60} isolées. Ces images montrent clairement la boule brillante correspondant aux molécules isolées sur germanène. Cependant le contraste est perturbé par la présence des C_{60} dont la hauteur est importante par rapport à la corrugation de la (3x3). Sur les images du haut, l'image des molécules C_{60} est saturée pour permettre d'observer la (3x3). Ces images STM ont été traitées dans le program "Scala" avec un filtre "passe haut" pour faire apparaitre bien le contour des C_{60} et le réseau de germanène en dessous. Elles sont présentées sur la Figure IV.2-1 (partie basse). La circonférence des C_{60} déterminée sur les images du haut est reportée sur les images du bas sous la forme d'un cercle noir. Nous avons ensuite superposé un réseau hexagonal (en vert) sur ces images STM en correspondance avec le réseau atomique de germanène comme le montre la Figure IV.2-1 (partie basse). La position de chaque C_{60} a été repérée à partir de son centre (centre du cercle noir) par rapport au réseau hexagonal associé au germanène. Nous observons essentiellement trois sites d'adsorption distincts. Sachant que les boules brillantes donnant la résolution atomique du germanène sont des sites Ge_{up} , les sites d'adsorption occupés par les C_{60} sont : la position "Top" (le centre du cercle se trouve au dessus d'un atome de Ge_{up}), la position "Bridge" (le centre du cercle se trouve entre 2 atomes Ge_{up}) ou bien la position "Hollow" (le centre du cercle se trouve au-dessus du barycentre de 3 atomes Ge_{up}).

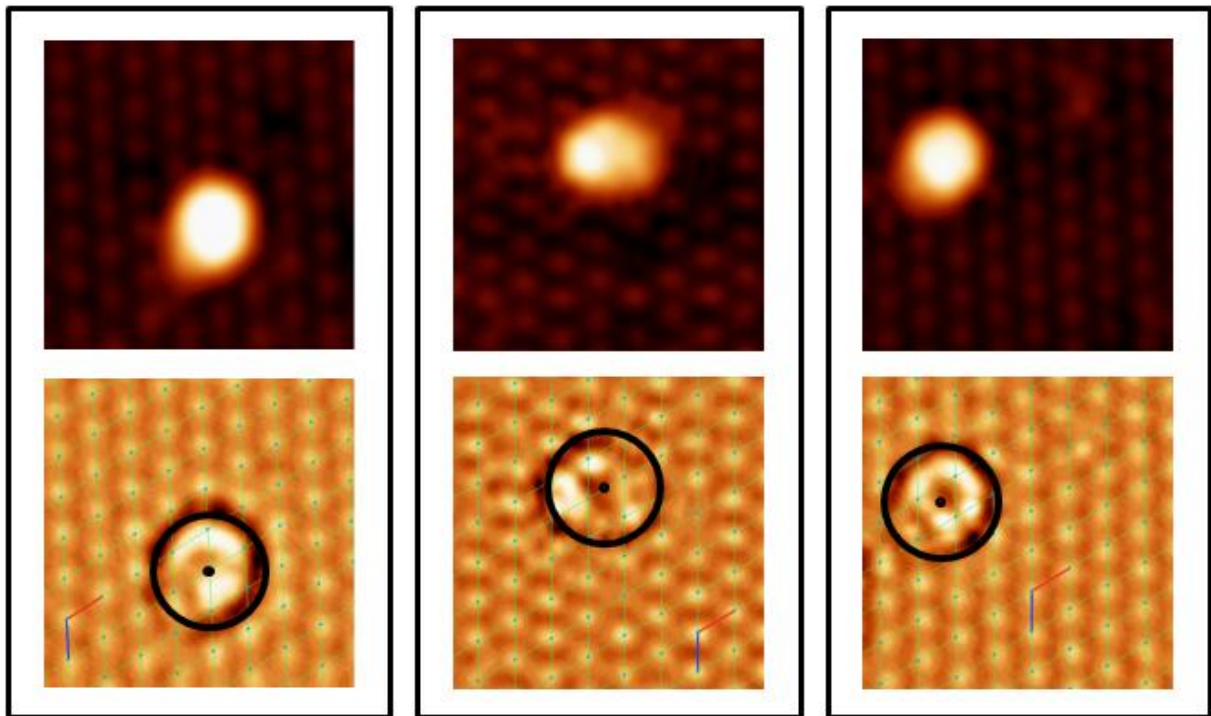


Figure IV.2-1 : Image STM d'échelle 6nmx6nm montrant des molécules C₆₀ individuelles sur le système Ge/Al(111). En dessous de chaque image STM se trouve l'image STM elle-même mais après avoir traité.

Les images STM de la Figure IV.2-1 correspondent à chacun de ces sites. Toutefois, nous avons enregistré bien plus d'images que ce qui est présenté ici, ce qui nous a permis de faire un comptage de la fréquence d'adsorption sur ces différents sites. Une statistique sur 50 molécules isolées de C₆₀ a été effectuée. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV.2-1 ci-dessous. On remarque que le nombre de molécules pour les deux positions "Top" et "Bridge" est très voisin. En revanche, la quantité des molécules en position "Hollow" est plus élevée que celle pour les deux autres positions.

Tableau IV.2-1 : Nombre de particules trouvées pour les différentes positions Top, Bridge et Hollow, parmi les 50 mesurées.

Position	Top	Bridge	Hollow (losange)
Nombre de particules	14	15	21

Les théoriciens de notre équipe ont examiné à leur tour, par des calculs de DFT, les diverses positions possibles des molécules C₆₀ par rapport au substrat Ge/Al (111). Ils ont

calculé l'énergie d'adsorption d'une seule molécule de C_{60} placée sur les trois différents sites de la couche de Ge sur Al(111).

Notons ici que les mesures et les calculs ont été faits avant la toute récente publication de Martinez et al [19] qui évoque l'idée d'avoir une certaine quantité de métal du support Al dans le feuillet 2D de Ge. C'est ainsi le modèle du germanène utilisé dans les calculs DFT ici est le modèle 1H formé d'atomes de Ge uniquement. Toutefois, nous verrons plus loin que les résultats théoriques obtenus avec ce modèle 1H sont compatibles avec les résultats expérimentaux qui sont présentés ici. Le modèle proposé par Martinez et al. semblant pour l'instant peu compatible avec toutes les mesures STM menées dans les différents groupes expérimentaux du monde, nous resterons ici sur nos propres modèles.

L'énergie d'adsorption d'une molécule de C_{60} ne dépend pas du seul paramètre "site d'adsorption". En effet la molécule de C_{60} peut adopter plusieurs orientations rotationnelles sur le germanène. Les théoriciens ont pris en considération ces diverses orientations et ont réalisé des calculs pour plusieurs d'entre elles, les plus couramment observées sur des systèmes similaires. Et ils ont trouvés que les différences entre les énergies d'adsorption sont inférieures à 0,04 eV et 0,06 eV pour différentes orientations par rapport au substrat d'une et même pour deux molécules de C_{60} voisines. Ainsi, les calculs suivants ont été effectués pour une orientation de molécule donnée, à savoir un hexagone de la molécule C_{60} faisant face à la surface du germanène, ce qui correspond à la plus faible énergie d'adsorption. Les énergies d'adsorption obtenue dans ce cas-là sont -1,32 eV, -1,03 eV et -0,45 eV lorsque la molécule est située dans le triangle formé par trois atomes de Ge top (position Hollow, Figure IV.2-2), entre deux atomes de Ge top (position Bridge, Figure IV.2-2), et au-dessus d'un atome de Ge top (position Top, Figure IV.2-2), respectivement. Ceci indique, que la position Hollow est la plus favorable énergétiquement. Cependant, les énergies d'adsorption pour les deux autres positions sont également négatives, prédisant que ces sites peuvent être occupés. Ce résultat est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux.

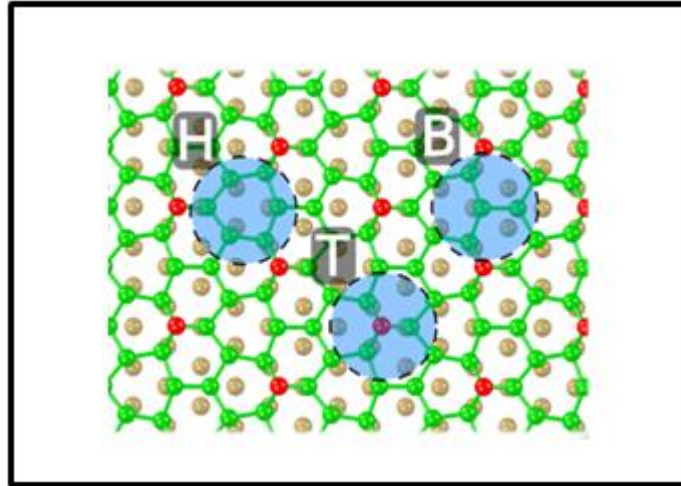


Figure IV.2-2 : Schéma représentant la couche de Ge sur Al(111) avec les trois sites des molécules testés : site Hollow (H), site Bridge (B) et site Top (T). Les cercles bleus représentent les molécules C₆₀. Adapté avec permission de "Experimental molecular adsorption: electronic buffer effect of germanene on Al(111)", N. Massara et al 2D Mater., 6, 035016 (2019) [20] Copyright IOP Publishing.

Cette première série d'expériences nous semblait importante puisque les sites préférentiels d'adsorption vont gouverner la conformation d'une couche étendue ou non de fullerènes sur germanène, même si ce n'est pas le seul paramètre.

IV.3. Couche étendue de C₆₀ sur le système Ge/Al(111)

Après avoir contrôlé les sites individuels préférentiels d'adsorption des molécules C₆₀, nous nous sommes concentrés sur la croissance d'une couche complète de C₆₀.

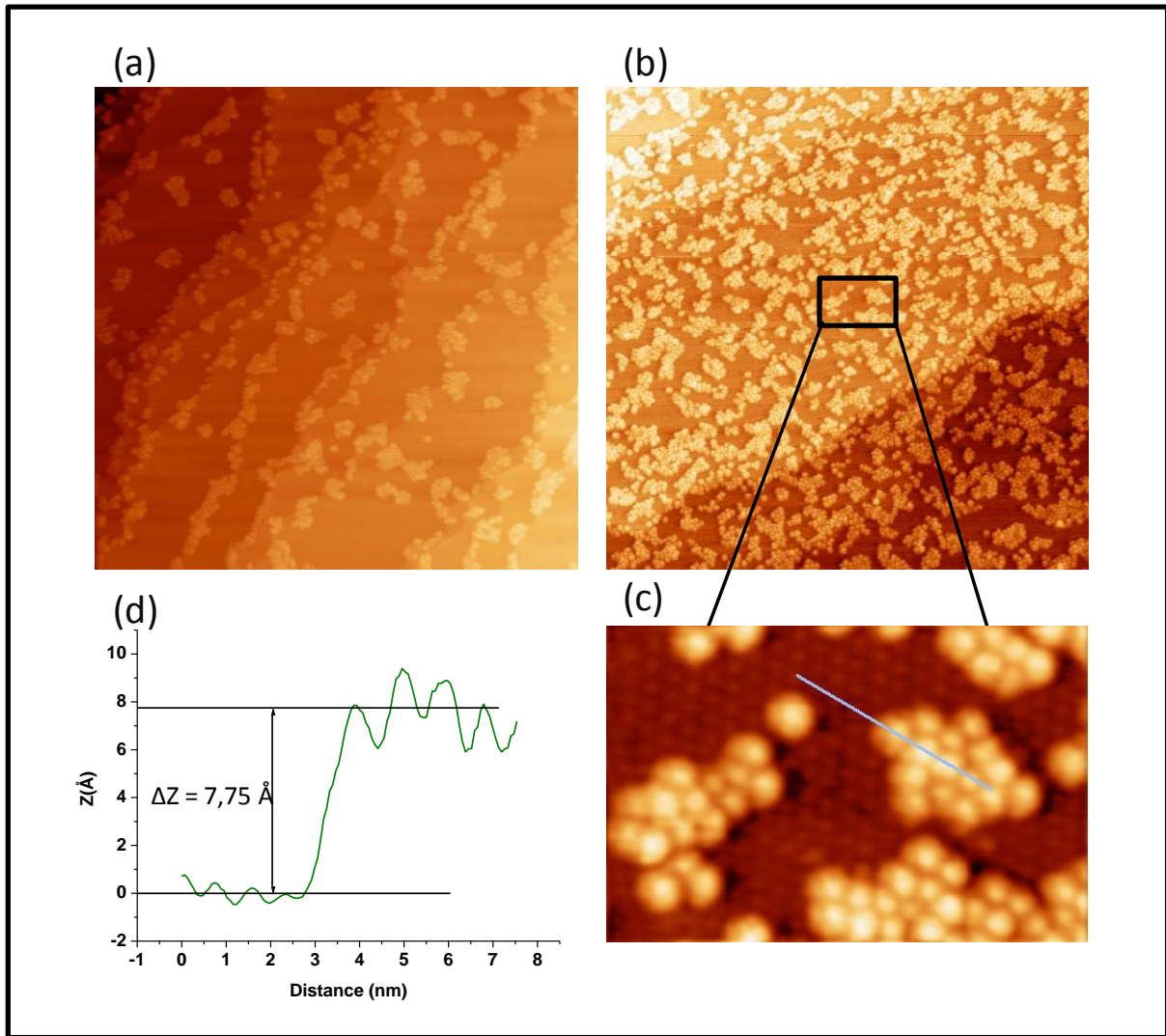


Figure IV.3-1 : Images STM (100nm x100nm), $I=100$ pA, $U=1,25$ V, montrent des dépôts de C₆₀ sur le système Ge/Al(111) (a) pour une quantité de 0,17 MC de C₆₀, (b) pour une quantité de 0,4 MC de C₆₀ et (c) Zoom sur l'image STM présentée en (b) montrant à la fois des molécules C₆₀ et la résolution atomique du germanène. (d) profile suivant la ligne de scan bleu qui se trouve sur l'image STM en (c). Adapté avec permission de "Experimental molecular adsorption: electronic buffer effect of germanene on Al(111)", N. Massara et al 2D Mater., 6, 035016 (2019) [20], Copyright IOP Publishing.

La Figure IV.3-1(a) montre une image STM pour un dépôt de 0,17 MC de C_{60} sur le système germanène/Al(111). On remarque que les molécules C_{60} se fixent majoritairement sur les bords de marche. Pour une quantité de C_{60} plus élevée (Figure IV.3-1(b)), correspondant à 0,4 MC de C_{60} , on constate que les molécules C_{60} recouvrent les bords de marche et commencent à former des zones d'assemblage ou flaques, réparties également sur les terrasses du germanène. La formation de flaques dispersées sur les terrasses montre que les molécules C_{60} diffusent sur la surface du germanène bien que le dépôt de C_{60} soit fait à température ambiante. Un zoom sur l'image STM de la Figure IV.3-1(b) est représenté en Figure IV.3-1(c). Ce zoom montre les flaques de C_{60} avec la résolution atomique du germanène. Elles sont composées d'une couche unique de C_{60} , comme le montre le profil mesuré selon la ligne de scan bleu, de hauteur moyenne de $7,75 \text{ \AA}$ (Figure IV.3-1(d)), compatible avec le rayon des fullerènes qui est d'environ 7 \AA . Notons que cette hauteur moyenne mesurée intègre plusieurs facteurs dont nous discuterons plus loin. L'image STM de la Figure IV.3-1(c) montre également que l'arrangement des molécules de C_{60} dans les flaques semble aléatoire.

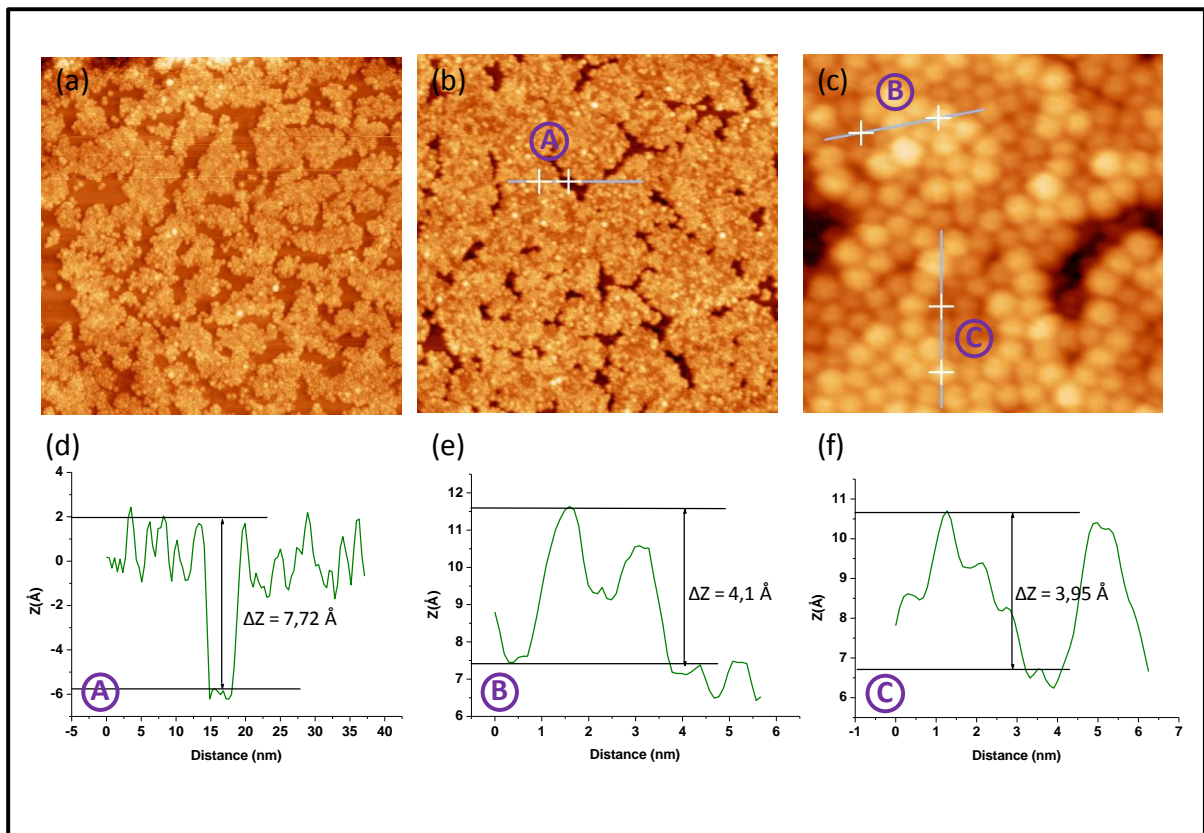


Figure IV.3-2 : Images STM ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$), $I=100 \text{ pA}$, $U=1,25 \text{ V}$, montrant des dépôts de C_{60} sur le système $Ge/Al(111)$ (a) pour une quantité de 0,7 MC de C_{60} et (b) pour une quantité de 0,9 MC de C_{60} . (c) Image STM à petite échelle ($13 \text{ nm} \times 13 \text{ nm}$) pour la quantité de 0,9MC de C_{60} . (d)

Profil suivant la ligne de scan A montrant la différence de hauteur entre la couche de C₆₀ et la couche de germanène (e) et (f) profils suivant les lignes de scan B et C, respectivement, montrant la différence de hauteur sur les zones les plus claires et les plus sombres observés sur un dépôt de 0,9 MC de C₆₀. Adapté avec permission de "Experimental molecular adsorption: electronic buffer effect of germanene on Al(111)", N. Massara et al 2D Mater., 6, 035016 (2019) [20] Copyright IOP Publishing.

La Figure IV.3-2(a) montre une image STM qui correspond à une quantité de 0,7MC de C₆₀ sur Ge/Al(111). De plus grandes zones sont maintenant formées par rapport à la quantité 0,4 MC de C₆₀ (Figure IV.3-1(b)), avec une croissance latérale de la couche moléculaire de fullerènes. On constate qu'il n'y a toujours pas un ordre cristallin à longue distance dans ces flaques. Un dépôt de 0,9MC de C₆₀ est montré sur la Figure IV.3-2(b). On voit clairement que les flaques de C₆₀ s'étendent encore et remplissent le plan. Comme montré par la ligne de scan A, la différence de hauteur entre le plan de C₆₀ et les plans sombres en-dessous associés au germanène, est de 7,7 Å (Figure IV.3-2(d)), bien qu'il soit maintenant difficile de trouver des zones non recouvertes pour faire la mesure (Figure IV.3-2(b)). Cette valeur correspond à la hauteur d'un plan de C₆₀ par rapport à la couche de Ge. Ici encore, le tapis de C₆₀ ne présente pas d'ordre cristallin à longue distance sur ces images. Ceci sera confirmé par les clichés de diffraction d'électrons lents discutés plus loin. Une caractéristique particulière des flaques observées par STM pour un dépôt de 0,9MC est que toutes les molécules ne sont pas à la même hauteur z par rapport au plan de germanène (Figure IV.3-2(c)). En effet, certaines sont plus brillantes que d'autres, et pas seulement en bord des flaques. Ceci n'est pas dû à un effet spectroscopique ou de pointe seulement. Une distribution en hauteur z est effectivement observée. Les Figure IV.3-2 (e) et (f) sont les profils mesurés sur la Figure IV.3-2(c) suivant les lignes B et C, respectivement, sur les zones les plus claires et les plus sombres pour s'assurer que les molécules brillantes ne correspondent pas à une deuxième couche de C₆₀. Les profils selon ces deux lignes (B et C) montrent des écarts de hauteur Δz maximum de 4 Å. Ces différences de hauteur Δz sont trop petites pour qu'elles correspondent à la contribution de deux couches de C₆₀ successives. L'ensemble des données présentées sur ces figures montrent qu'une couche unique de C₆₀ est formée pour ce dépôt de molécules mais que ces molécules C₆₀ peuvent se trouver à des différentes hauteurs de la couche de Ge qui ne dépasse pas les 4 Å.

Pour s'assurer que ces différentes hauteurs Δz ne résultent pas de la présence d'un deuxième plan de molécule C₆₀ mais dont la hauteur apparente serait affectée par un effet de pointe (spectroscopique) nous avons volontairement formé le second plan de C₆₀. Nous avons

augmenté le temps de dépôt au-delà de celui nécessaire pour déposer une seule couche de C_{60} . La Figure IV.3-3(a) montre une image STM faite sur un dépôt de C_{60} pour une durée correspondant à environ 1,8 MC. Cette image montre clairement des flaques de C_{60} ordonnées formées sur le premier plan, qui lui est toujours désordonné. La différence de hauteur Δz entre ces deux plans est de $9,47 \text{ \AA}$, donc bien plus élevée que les variations de z observées sur l'image de la Figure IV.3-2(c). L'image de la Figure IV.3-3 permet également de déterminer la distance entre les molécules de C_{60} dans le plan ordonné qui est de $9,6 \text{ \AA}$. Cette distance est très voisine de celle mesurée pour un cristal de C_{60} tridimensionnel qui est de $10,01 \text{ \AA}$ [18], [21]. Ceci confirme que pour un dépôt nominal de 1 MC de C_{60} , celles-ci sont disposées sur la surface de germanène sans formation de seconde couche mais avec des hauteurs pouvant varier de 4 \AA environ. Toutes les molécules sont en regard des atomes du germanène, même si elles ne sont pas à la même distance de ces atomes.

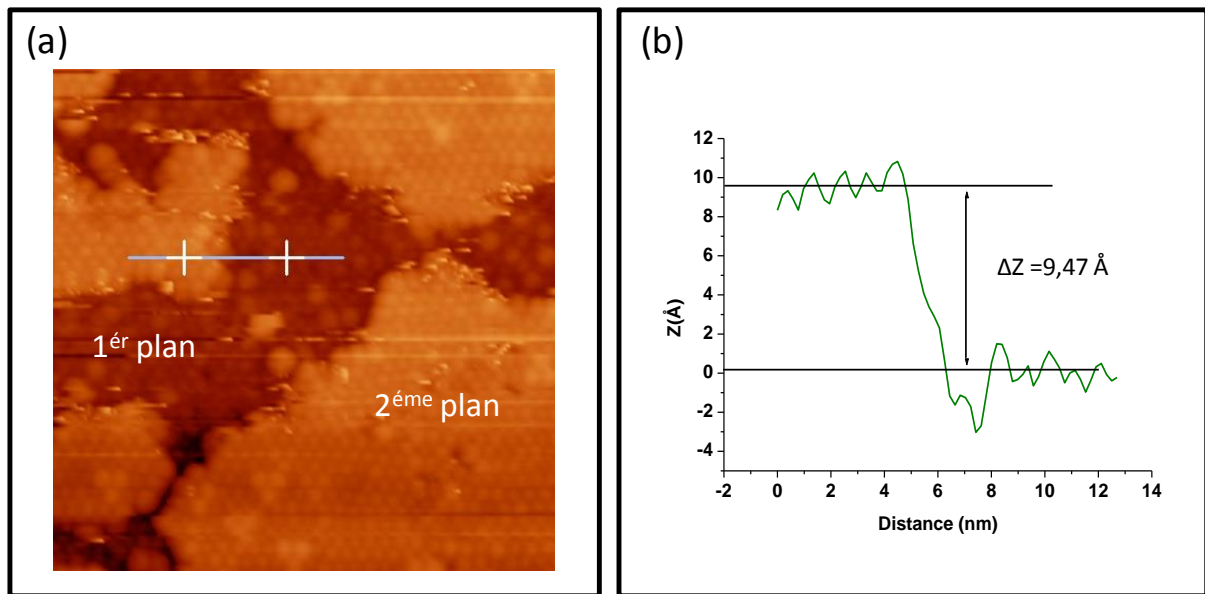


Figure IV.3-3 : (a) Images STM de (30nmx30nm) montrant deux plans de C_{60} déposé sur Ge/Al(111) et (b) le profil de la ligne de scan mesuré sur l'image STM.

Ces expériences prouvent la possibilité d'obtenir expérimentalement une couche unique quasiment complète de C_{60} sur germanène. Par contre, aucun ordre à longue distance n'est observé sur les images STM que nous avons acquises pour des quantités de C_{60} comprises entre 0 et 1 monocouche à température ambiante. En comparant ce système avec d'autres, on remarque que les C_{60} déposées sur d'autres matériaux 2D tels que le graphène et le disulfure

de molybdène (MoS_2), forment des larges domaines ordonnés même à température ambiante. Ceci indique que la diffusion en surface de C_{60} sur du germanène à température ambiante, bien qu'existante comme cela est montré par la Figure IV.3-1, est plus faible que celle sur ces surfaces 2D [22], [23]. L'interaction des molécules avec le substrat, ici le germanène, semble plus importante que pour ces systèmes 2D (graphène ou MoS_2).

Ce résultat expérimental a été confirmé de même en LEED. La Figure IV.3-4 montre deux clichés LEED avant et après un dépôt de couche complète de C_{60} . Sur ces deux clichés de LEED, on observe uniquement le diagramme (3x3) de la couche de germanène (Figure IV.3-4 (a) et (b)). Aucune tache supplémentaire en LEED associée au tapis de C_{60} n'est observée après le dépôt de C_{60} (Figure IV.3-4 (b)), avec comme seule évolution du diagramme une atténuation de l'intensité des taches de diffraction du diagramme (3x3).

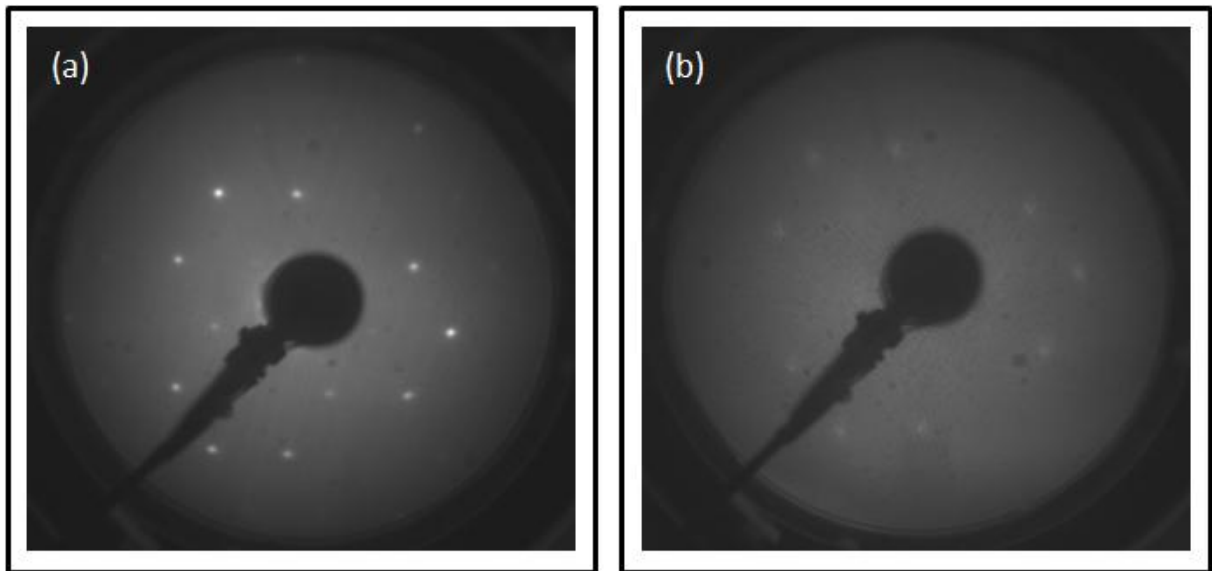


Figure IV.3-4 : Cliché de LEED (a) sur le substrat $\text{Ge}/\text{Al}(111)$ avant dépôt de C_{60} montrant les taches de diffraction (3x3) ($E=40$ eV) (b) sur le substrat $\text{Ge}/\text{Al}(111)$ après le dépôt de couche complet de C_{60} montrant une atténuation d'intensité des taches de diffraction ($E=38,5$ eV). Adapté avec permission de "Experimental molecular adsorption: electronic buffer effect of germanene on $\text{Al}(111)$ ", N. Massara et al *2D Mater.*, 6, 035016 (2019) [20] Copyright IOP Publishing.

Ces observations STM et LEED suggèrent qu'une molécule de C_{60} pourrait occuper différents sites de germanène, donnant lieu à un réseau désordonné de C_{60} . Ceci semble paradoxal puisque les résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur les sites d'adsorptions individuelles des C_{60} sur $\text{Ge}/\text{Al}(111)$ (présenté dans la partie IV.2) suggèrent que le site Hollow est le plus favorable parmi les sites majoritairement détectés. On peut se demander

pourquoi un réseau de C_{60} avec les molécules en site Hollow, donc ordonné, n'est pas observé et ce qui se passerait si tous les molécules C_{60} se mettent en position Hollow sur la couche de Ge.

L'adsorption de C_{60} sous forme de réseau régulier sur les sites Hollow positionnerait une molécule de C_{60} sur chaque maille élémentaire de la couche de Ge. Ainsi, les distances C_{60} - C_{60} seraient à la même valeur que le paramètre de maille de la couche de Ge : 8,57 Å. Cependant, il a été montré dans la littérature que pour une monocouche ordonnée de C_{60} , la distance mesurée entre deux molécules de C_{60} voisines est comprise entre 9,6 et 10,3 Å, selon la nature du substrat choisit [24]–[28]. Une valeur très voisine est mesurée lors de la formation du second plan de C_{60} après dépôt de 1,8 MC de fullerènes (Figure IV.3-3). En comparant ces distances à la valeur 8,57 Å, on trouve que ces valeurs sont trop grandes pour permettre l'organisation du C_{60} dans les sites Hollow sauf si une déformation se produit au niveau des molécules C_{60} ou bien de la couche de Ge qui se trouve en dessous. L'éventualité de ces déformations a été étudiée dans les calculs DFT de notre équipe. Pour une molécule C_{60} disposée sur germanène avec un hexagone de la molécule faisant face à la surface du germanène de structure 1H, les calculs montrent que la distance entre les hexagones supérieur et inférieur des molécules C_{60} déposées sur la couche de Ge est de 6,49 à 6,50 Å. Ces valeurs sont très proches de celles mesurée pour une molécule de C_{60} libre (6,50 Å). Ainsi, aucune déformation des molécules C_{60} n'est attendue quand elles sont déposées sur germanène. En ce qui concerne la déformation de la couche de Ge, l'effet du dépôt de C_{60} sur la structure de germanène est également très faible. La périodicité (3x3) du germanène est conservée même après le dépôt de C_{60} . Et la modification des hauteurs de tous les atomes de Ge de la maille élémentaire par rapport au cristal d'Al(111) est inférieure à 0,03 Å.

En d'autres termes, les déformations moléculaires et du substrat Ge/Al(111) sont négligeables, ce qui est confirmé également par les calculs d'énergie présentés dans le Tableau IV.3-1 ci-dessous. Ce calcul est réalisé en plaçant une molécule de C_{60} sur germanène en position Hollow puis en laissant relaxer le système quand une seconde, une troisième et une quatrième molécules sont placées en premiers voisin de la première. La première ligne dans le Tableau IV.3-1 présente l'énergie d'adsorption du C_{60} par molécule en fonction du nombre de molécules. L'énergie d'adsorption est la somme de diverses contributions qui sont : les interactions intermoléculaires, la déformation du substrat et des molécules et l'interaction des molécules avec le substrat Ge/Al(111). Les calculs présentés dans le Tableau IV.3-1 montrent l'augmentation de la stabilité du système au fur et à mesure

que l'on ajoute des voisins C_{60} à une molécule de C_{60} donnée. En outre, on remarque que les énergies de déformation sont environ 0,02 eV pour le substrat Ge/Al(111) et 0,01 eV pour les molécules C_{60} . Ces énergies sont considérées comme faibles, ce qui est une confirmation du résultat annoncé précédemment sur la déformation des molécules C_{60} et du substrat Ge/Al(111) qui est considéré comme négligeable. Quant au choix de la cellule unitaire pour les calculs, la taille du notre système C_{60} /Ge/Al(111) a été limitée pour que les calculs puissent se faire. Une cellule unitaire (9x9) a été utilisée pour décrire le substrat Al(111), représentée par un bloc formé de cinq couches de 81 atomes d'Al chacune. La couche de germanène est représentée par 72 atomes de Ge et le nombre de molécules de C_{60} a été limité sur 4 molécules.

Tableau IV.3-1 : Energie de déformation du substrat Ge/Al(111) et des molécules de C_{60} en fonction de nombre de molécules de C_{60} déposée sur une couche de Ge. Les données d'énergie sont en eV.

Nombre de molécules C60	1	2	3	4
Energie d'adsorption par molécule	-1,319	-1,392	-1,475	-1,539
Energie intermoléculaire par paire de molécules	—	-0,265	-0,252	-0,266
Energie de déformation du substrat Ge/Al(111) par cellule de calcul	-0,006	0,012	0,023	0,021
Energie de déformation moléculaire par molécule	0,006	0,012	0,011	0,010
Energie d'interaction des C60 par molécule avec le substrat Ge/Al(111)	-1,319	-1,285	-1,262	-1,235

En résumé et d'après ces calculs, aucune déformation n'est prédite, que se soit au niveau des molécules C_{60} ou bien le système Ge/Al (111). Ceci montre clairement que la formation d'un réseau de C_{60} ordonnée avec un paramètre de maille de 8,57 Å entre les molécules et sans déformation ni du substrat ni des molécules devient impossible. Rappelons ici que les autres sites d'adsorption (Top et Bridge) des molécules C_{60} sur la couche de germanène ne sont pas les plus favorables mais ils existent. Ceci laisse la possibilité au C_{60} d'accommoder d'autres sites que le site Hollow. Si les molécules de C_{60} s'adsorbent sur ces sites, une couche désordonnée de C_{60} peut être formée comme le montrent les expériences STM et LEED. Cependant, les images STM nous donnent l'impression que les molécules C_{60} sont serrées les une contre les autres, avec des distances entre elles apparemment plus faibles que la distance d'équilibre. Cette dispersion de distance C_{60} - C_{60} dans le plan est représentée sur l'histogramme de la Figure IV.3-5. La distance moyenne obtenue sur cette statistique est bien de 9,8 Å, mais avec des distances les plus faibles de l'ordre de 8,5 Å. Ainsi l'apparition des C_{60} plus brillant à certain endroit et moins brillant à d'autre viendrait du fait que les C_{60} tendent à garder une distance fixe entre eux (entre 9,6 Å et 10,3 Å, comme déjà noté). A cause de l'encombrement stérique imposé par les distances C_{60} - C_{60} certaines molécules de C_{60} doivent se déplacer au-dessus du plan moyen du tapis. Ceci se traduit par les différences de hauteur Δz qu'on observe sur les images STM de la Figure IV.3-2(c), qui ne sont pas associés au début de formation d'un deuxième plan de C_{60} . En conclusion, les molécules de C_{60} adoptent des positions sur le germanène qui permettent de conserver des distances C_{60} - C_{60} proches de 9,6 Å, qui est un des paramètres clé de la formation du tapis moléculaire.

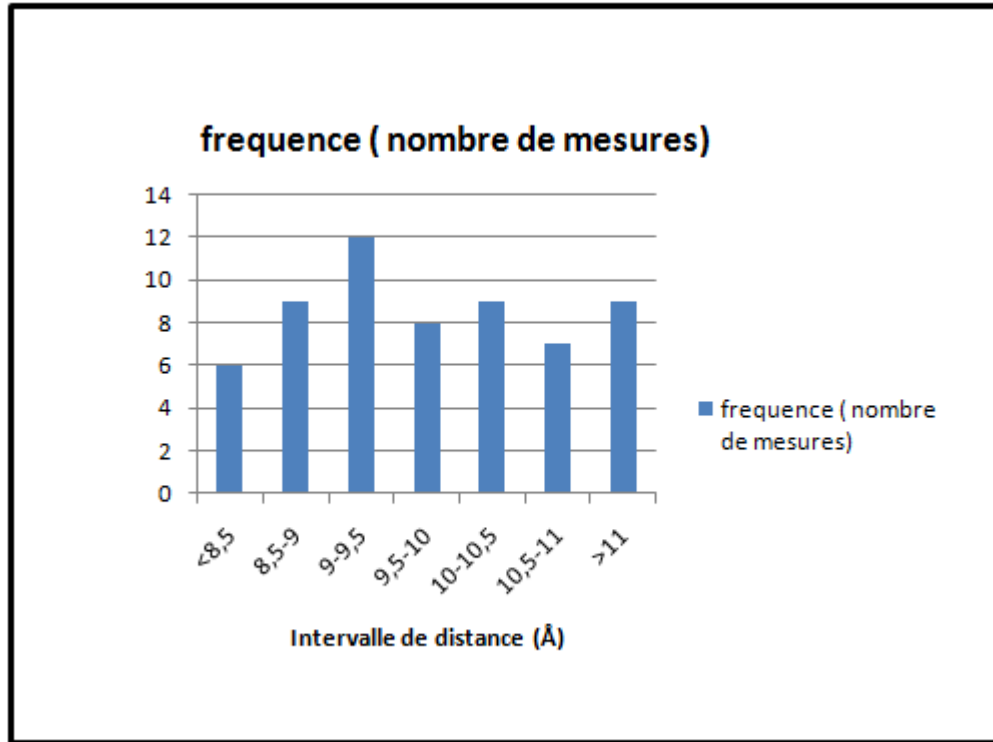


Figure IV.3-5 : Histogramme montrant une statistique sur les distances apparentes C_{60} - C_{60} faite sur l'image STM en Figure IV.3-2(c) pour un dépôt de 0,9 MC de C_{60} .

Bien que les distances C_{60} - C_{60} ainsi que les sites possibles d'adsorption de ces molécules soient des paramètres cruciaux pour la formation du tapis, nous avons tout de même essayé de fournir de l'énergie aux molécules de C_{60} pour augmenter leur mobilité et espérer former un tapis plus régulier ou même cristallisé. En effet, on pourrait imaginer des configurations stables localement avec des distances intermoléculaires un peu supérieures à 9,6 Å.

Les expériences ont été faites par comparaison avec le système $C_{60}/Al(111)$ qui a déjà été étudié par d'autres groupes de recherche. Nous verrons que ce système est particulièrement intéressant pour les données de photoémission décrites plus loin. Le système $C_{60}/Al(111)$ a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies [29]–[32]. Les molécules C_{60} forment une monocouche ordonnée avec une phase métastable de périodicité $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ ou une phase stable de périodicité (6×6) , par rapport à un substrat d'Al (111) propre. La première phase est observée pour des dépôts de C_{60} faits sur un substrat d'Al(111) maintenu à température ambiante (300 K). La seconde est observée soit après recuit à 670 K la couche de C_{60} déposée sur Al(111) à température ambiante, soit pour des dépôts de C_{60} faits sur un substrat d'Al(111) maintenu à 620 K [29]. Nous avons reproduit les résultats

obtenus par Maxwell et al. sur le système $C_{60}/Al(111)$ (Figure IV.3-6). Toutefois, dans notre bâti ultravide, il n'y a pas une possibilité de chauffer le substrat d'Al durant le dépôt de C_{60} . C'est pour cela que nous avons choisi la voie : dépôt de C_{60} à température ambiante ensuite recuit pendant 15 min à 670 K. La Figure IV.3-6(a) est une image STM obtenue sur le système $C_{60}/Al(111)$ après un dépôt d'une monocouche de C_{60} à température ambiante et recuit à 670 K. Les protubérances lumineuses sont des molécules C_{60} dans un arrangement (6×6) . Entre ces protubérances et le long des bords des domaines, on voit un second ensemble de molécules dans un motif $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$. En effet, pour ce tapis, une molécule C_{60} par unité de maille est élevée au-dessus du niveau des deux autres après recuit à 670 K ce qui donne lieu à la structure observée par STM, particulièrement visible le long des bords des domaines [29]. La Figure IV.3-6(b) montre le cliché LEED correspondant, qui révèle également une périodicité (6×6) par rapport à la (1×1) de l'aluminium.

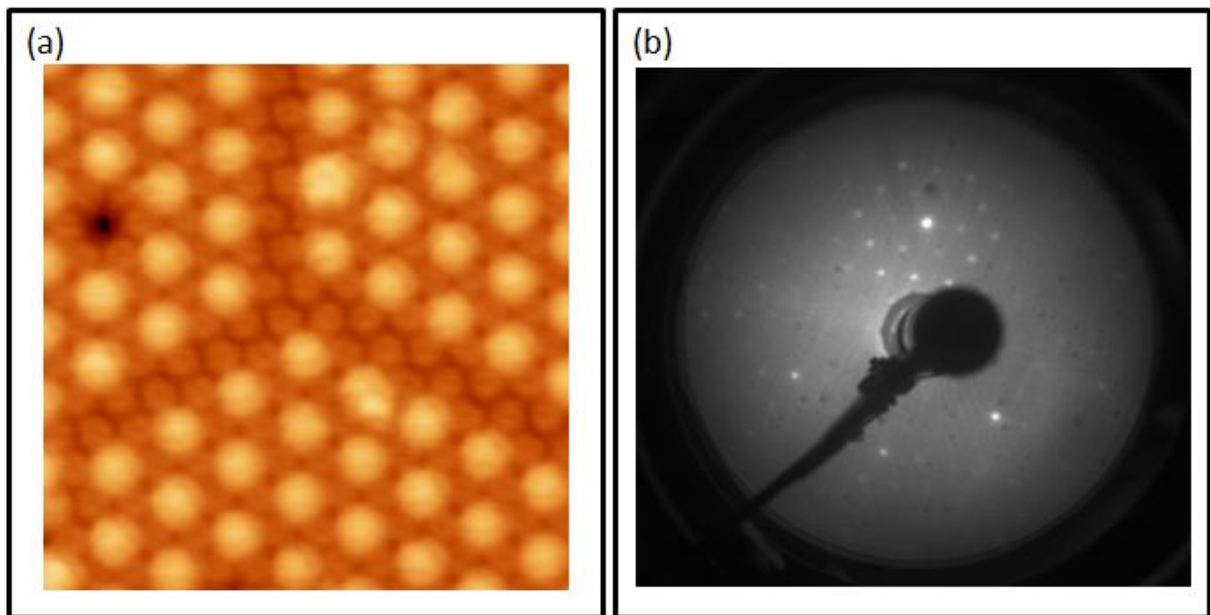


Figure IV.3-6 : (a) Image STM ($12\text{nm} \times 12\text{nm}$) obtenue sur le système $C_{60}/Al(111)$ après recuit à 670 K montrant la reconstruction (6×6) du C_{60} ($I=100\text{ pA}$, $U=1,25\text{ V}$), (b) Cliché LEED ($E=50\text{ eV}$) montrant les taches de diffraction de la reconstruction (6×6) de C_{60} et celle du substrat $Al(111)$. Adapté avec permission de "Experimental molecular adsorption: electronic buffer effect of germanene on $Al(111)$ ", N. Massara et al *2D Mater.*, 6, 035016 (2019) [20] Copyright IOP Publishing.

En espérant ordonner les molécules C_{60} dans notre système, nous avons appliqué les conditions de recuit utilisées par Maxwell et al. [29] à notre système $C_{60}/Ge/Al(111)$, à savoir un recuit à 670 K. Nous avons comparé le diagramme LEED obtenu après recuit (Figure

IV.3-7 (b)) avec celui obtenu sur le même système $C_{60}/Ge/Al(111)$ mais avant recuit (Figure IV.3-7 (a)). On remarque que la (3x3) caractéristique du germanène a disparu après le recuit. Un nouveau réseau de taches apparaît sur le diagramme LEED comme le montre la flèche verte sur la Figure IV.3-7 (b) indiquant une nouvelle reconstruction. Nous avons comparé ce diagramme de LEED (Figure IV.3-7 (b)) à ce que nous avons obtenu sur le système $C_{60}/Al(111)$ après recuit à 670 K (Figure IV.3-7 (c)) et nous avons remarqué que les deux diagrammes sont identiques aux mêmes énergies des électrons primaires. Nous avons associé la disparition des taches (3x3) observée sur le système $C_{60}/Ge/Al(111)$ après recuit à 670 K à la destruction de la couche de germanène sous l'effet du recuit à haute température. La nouvelle reconstruction observée sur ce système a été attribuée à une reconstruction (6x6) des C_{60} sur des plages d' $Al(111)$ nu, comme pour le système $C_{60}/Al(111)$ après recuit à 670 K (Figure IV.3-6). Ceci montre en particulier que la couche de germanène est instable à la température de recuit utilisée et les molécules de C_{60} s'ordonnent sur les zones de substrat découvert d' $Al(111)$.

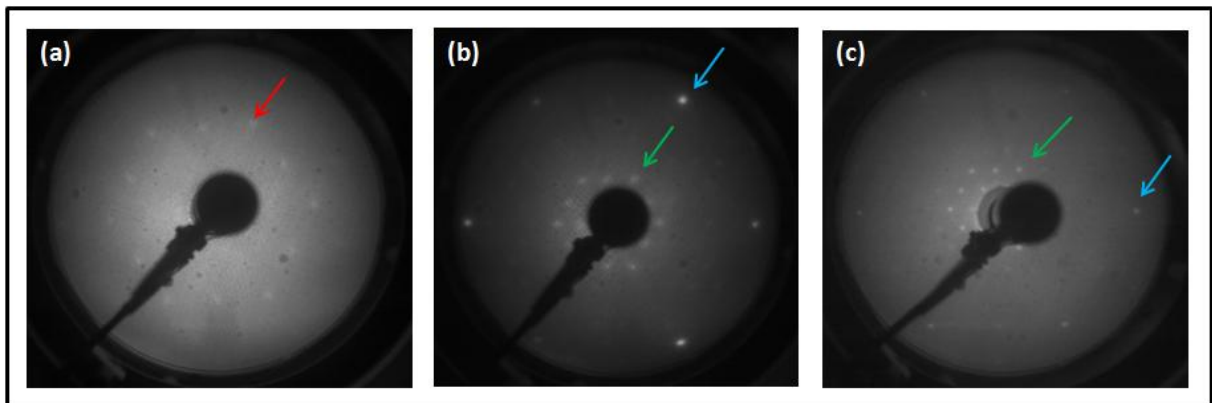


Figure IV.3-7 : Diagrammes de LEED : (a) obtenue à 45 eV sur le système $C_{60}/Ge/Al(111)$ avant recuit, (b) obtenue à 45 eV sur le système $C_{60}/Ge/Al(111)$ après recuit à 670 K, (c) obtenue à 50 eV sur le système $C_{60}/Al(111)$ après recuit à 670 K. Une des taches de diffraction de la structure (3x3) du Ge est indiquée par une flèche rouge, une de celle de l'Al (111) par une flèche bleue, et une de celle de la reconstruction (6x6) par une flèche verte.

La disparition des taches (3x3) observé en LEED sous l'effet du recuit à 670 K du système $C_{60}/Ge/Al(111)$ est associée à des modifications importantes des données en XPS. La Figure IV.3-8 montre la superposition de deux spectres mesurés sur une large gamme d'énergies de liaison pour le système $C_{60}/Ge/Al(111)$ avant et après recuit à 670 K. On observe, après recuit, une augmentation du fond continu sur le spectre général ainsi qu'une

diminution notable de l'intensité du pic Ge2p, alors que celle des pics Al2p et Al2s augmente. Ceci est caractéristique d'une redistribution des atomes de Ge dans des îlots dispersés sur la surface (ou éventuellement dans le cristal d'Al(111) lui-même), en accord avec les observations LEED, laissant de grandes plages d'Al(111) nues sur lesquelles les molécules de C₆₀ forment un réseau ordonné (6x6). Notons que le pic du C1s subit également des petites modifications par le recuit à 670 K. Son intensité a légèrement diminué après le recuit et ceci est probablement dû à une diffusion ou disparition de certaines molécules C₆₀ suite au recuit. L'apparition de larges plages d'Al(111) nues suggère une mise en îlot des atomes de Ge, les atomes de Ge formant maintenant des structures tridimensionnelles. Ces atomes ne se trouvent plus sur un plan recouvrant toute la surface d'Al(111). Ceci pourrait expliquer la diminution importante du signal Ge2p car, pour ces structures tridimensionnelles, la contribution des atomes au bas des îlots est écrantée par celles des atomes au-dessus et contribuent moins fort au signal Ge2p, comme cela est observé sur la Figure IV.3-8. La formation de petits îlots 3D de Ge est également suggérée par l'augmentation du fond continu. Celui-ci est assimilé à une perte en énergie des électrons du pic Ge2p suite à des chocs inélastiques subis par ces électrons lors de leur trajet à travers les petits îlots de Ge. Toutefois, ces mesures XPS n'excluent pas la possibilité de diffusion des atomes de Ge dans le cristal d'Al(111). Dans tous les cas, le nombre d'atomes de Ge exposés aux molécules de C₆₀ est plus faible que pour la couche continue de germanène et l'apparition de surface nue d'Al(111) est attendue.

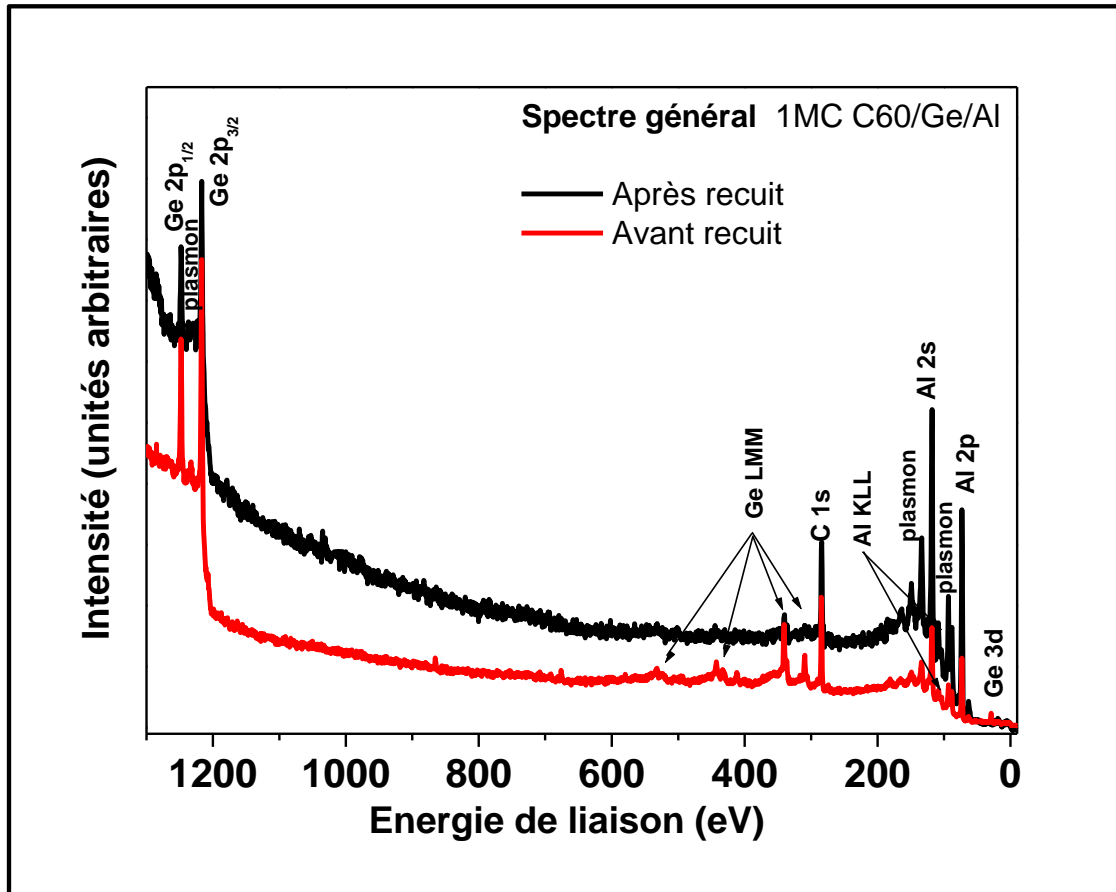


Figure IV.3-8 : Superposition de deux spectres mesurés sur une gamme étendue d'énergies de liaison mesurés sur le système $C_{60}/Ge/Al(111)$ avant et après recuit à 670 K.

Après avoir vu qu'un recuit à une température relativement élevée du système $C_{60}/Ge/Al(111)$ a détruit la couche de Ge, nous avons essayé d'autres températures et d'autres durées de recuit. Parmi ces essais, on cite l'expérience suivante : nous avons préparé une monocouche de C_{60} sur $Ge/Al(111)$ et nous avons recuit le système pendant 1h à 488 K, température limite en dessus de laquelle la phase (3x3) de la couche de germanène commence à disparaître (comme cela a été montré dans le chapitre précédent). On a constaté que cette température n'était pas suffisante pour ordonner les C_{60} . Les images STM et les diagrammes LEED n'ont montré aucun changement par rapport à celles obtenues sur le même système avant recuit.

IV.4. Structures électroniques du système $C_{60}/Ge/Al(111)$

Dans cette partie, nous avons étudié la nature de la liaison entre les atomes de C_{60} et le système $Ge/Al(111)$ par des expériences de photoémission des niveaux de cœur. Nous avons effectué des mesures de photoémission sur une monocouche de C_{60} déposée sur du germanène/ $Al(111)$. Et nous les avons comparées avec les mesures obtenues sur le système $C_{60}/Al(111)$ recuit à 670K, pour lequel il a été montré que les interactions entre les molécules C_{60} et le substrat $Al(111)$ révèlent un caractère essentiellement covalent [29], [31]–[33].

La Figure IV.4-1 montre deux spectres de photoémission pour la composante de niveau de cœur C1s : le premier (Figure IV.4-1(a)) est mesuré sur une monocouche de C_{60} déposée sur $Al(111)$, dépôt suivi d'un recuit à 670K (avec la reconstruction LEED (6x6) par rapport au substrat d' $Al(111)$) et le deuxième (Figure IV.4-1(b)) est mesuré sur une monocouche de C_{60} déposée sur germanène/ $Al(111)$ à température ambiante. Nous comparons au dépôt sur germanène à température ambiante car un recuit à basse température (488 K) ne modifie pas la structure du tapis de C_{60} et un recuit à plus haute température détruit la couche de germanène. La décomposition du spectre C1s a été réalisée après la soustraction d'un fond de type Shirley. La raie a été simulée avec une fonction Voigt (mélange de 70% Gaussienne et 30% Lorentzienne) pour la composante C-Al et une fonction asymétrique de type Doniach – Sunjic dans le cas de la composante C=C. Cette décomposition a été faite avec le programme CaSaXPS[®] [34]. Sur la Figure IV.4-1 (a), on observe la présence de deux composantes : une composante principale à une énergie de liaison de $284,03 \pm 0,02$ eV et une autre, plus petite, à une énergie de liaison de $281,75 \pm 0,02$ eV donc d'énergie plus faible de 2,28 eV. Sur la Figure IV.4-1 (b) une seule composante à $284,13 \pm 0,02$ eV est observée. Les deux composantes principales situées à $284,03 \pm 0,02$ et à $284,13 \pm 0,02$ eV, pour les deux différents systèmes, sont attribuées aux doubles liaisons C=C. Le petit décalage d'énergie de liaison, de +0,1 eV entre ces énergies de liaison de ces composantes principales reflète la différence entre les configurations de liaison des atomes de carbone dans les deux systèmes, comme par exemple un transfert de charge entre le germanène et le tapis de C_{60} pour le système $C_{60}/Ge/Al(111)$. Il est toutefois difficile d'estimer facilement la relation entre la valeur de la charge transférée et le décalage de la raie C1s attendu. Par contre, un tel transfert de charge n'est ni prédit par les calculs, ni observé expérimentalement pour le système $C_{60}/Al(111)$ [29], [31]–[33].

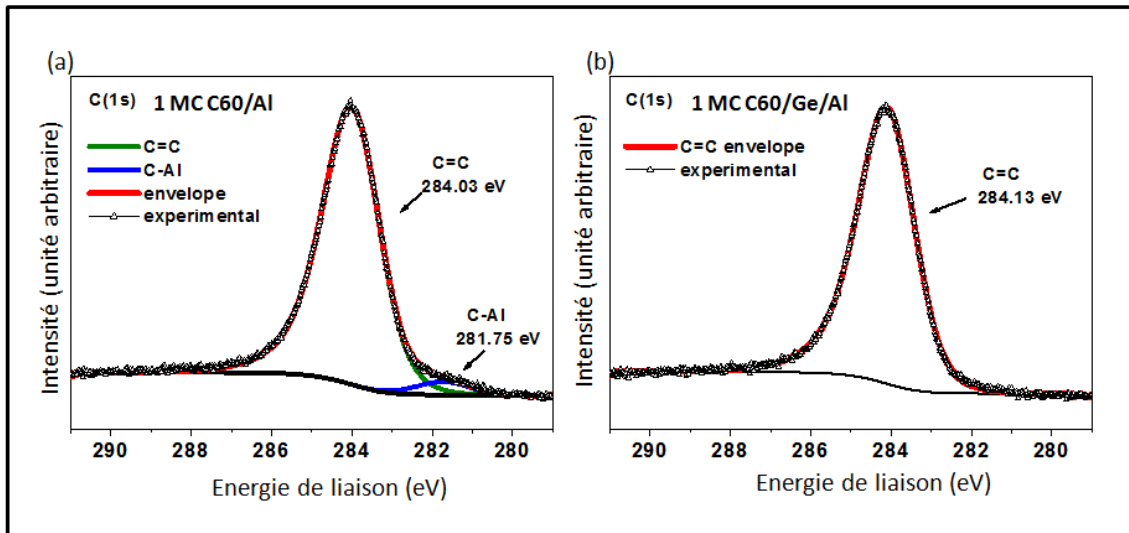


Figure IV.4-1 : Spectre de niveau de cœur de C1s mesuré (a) sur le système $C_{60}/Al(111)$ après recuit à 670K, (b) sur le système $C_{60}/Ge/Al(111)$ sans avoir recuit. Adapté avec permission de "Experimental molecular adsorption: electronic buffer effect of germanene on Al(111)", N. Massara et al 2D Mater., 6, 035016 (2019) [20] Copyright IOP Publishing.

Le plus intéressant est la petite composante observé à $281,75 \pm 0,02$ eV sur le système $C_{60}/Al(111)$, décalée de 2,28 eV par rapport à la raie principale du spectre C1s. Une raie C1s à cette énergie de liaison a été associée à des atomes de carbone formant des liaisons covalentes avec l'aluminium, de type C-Al [35]. Ceci montre que pour le système $C_{60}/Al(111)$, la C_{60} , dont la périodicité est une (6x6), est liée d'une manière covalente au substrat Al, sans transfert de charge entre les deux espèces. Dans leurs travaux, Maxwell et al., qui ont travaillé sur la formation de la (6x6) sur Al(111), arrivent aux mêmes conclusions [31]. L'aire de cette composante est d'environ $5,0\% \pm 0,3\%$ de celle de la composante principale associée aux liaisons C=C. Ainsi, nous suggérons que 3 atomes de carbone sur 60 d'une même molécule, au moins, sont impliqués dans les liaisons covalentes avec Al.

En revanche, des liaisons C-Ge pourraient être attendues. Si elles existaient, elles devraient contribuer au spectre de C1s par un pic décalé de 1,5 eV vers les faibles énergies de liaison [36]. L'aire d'une telle composante, comparée à la composante principale, devrait être de l'ordre de 5% également. Dans nos expériences, la composante C-Ge devrait apparaître à une énergie de liaison de $282,60 \pm 0,02$ eV, ce qui n'est pas le cas, comme le montre la Figure IV.4-1(b). La composante principale observée sur ce spectre a la même forme et la même largeur à mi-hauteur que la composante principale, attribuée aux liaisons C=C, du spectre C1s mesuré sur le système $C_{60}/Al(111)$ (Figure IV.4-1(a)). Tous ces arguments excluent la formation des liaisons covalentes de type C-Ge sur le système $C_{60}/Ge/Al(111)$. En outre,

l'analyse du spectre C1s sur ce même système montre également l'absence d'une composante d'énergie de liaison $281,75 \pm 0,02$ eV qui serait attribuée à des liaisons covalentes de type C-Al. Ceci indique l'absence des liaisons covalentes entre certains atomes des molécules de C_{60} et d'éventuels atomes d'Al dans la couche de Ge, s'ils existaient.

La Figure IV.4-2 montre les raies Ge3d mesurées sur le germanène avant et après le dépôt d'une monocouche de C_{60} . Ces raies ont été normalisées de manière à mettre en évidence leurs similarités et leurs différences. Dans les deux cas, les raies Ge3d apparaissent à la même énergie de liaison de $28,86 \pm 0,02$ eV. Aucune composante supplémentaire n'est visible après dépôt des C_{60} . Si les atomes de C des C_{60} forment des liaisons covalentes de type carbure de germanium (Ge-C) avec les atomes de Ge du germanène, leur contribution sur le spectre de Ge3d devrait apparaître à des énergies de liaison plus élevées, décalées de 0,7 eV, à une valeur de $29,56 \pm 0,02$ eV comme reporté dans l'article de Jiang et al.[37]. Or, les deux spectres de Ge3d sont identiques comme le montre la Figure IV.4-2. La position, la largeur à mi hauteur ainsi que la forme du pic Ge3d n'est pas modifiée après le dépôt de C_{60} . Ceci montre clairement que les atomes de Ge de la couche de germanène ne forment pas des liaisons chimiques avec les atomes de carbone des molécules C_{60} . L'interaction doit être essentiellement électrostatique.

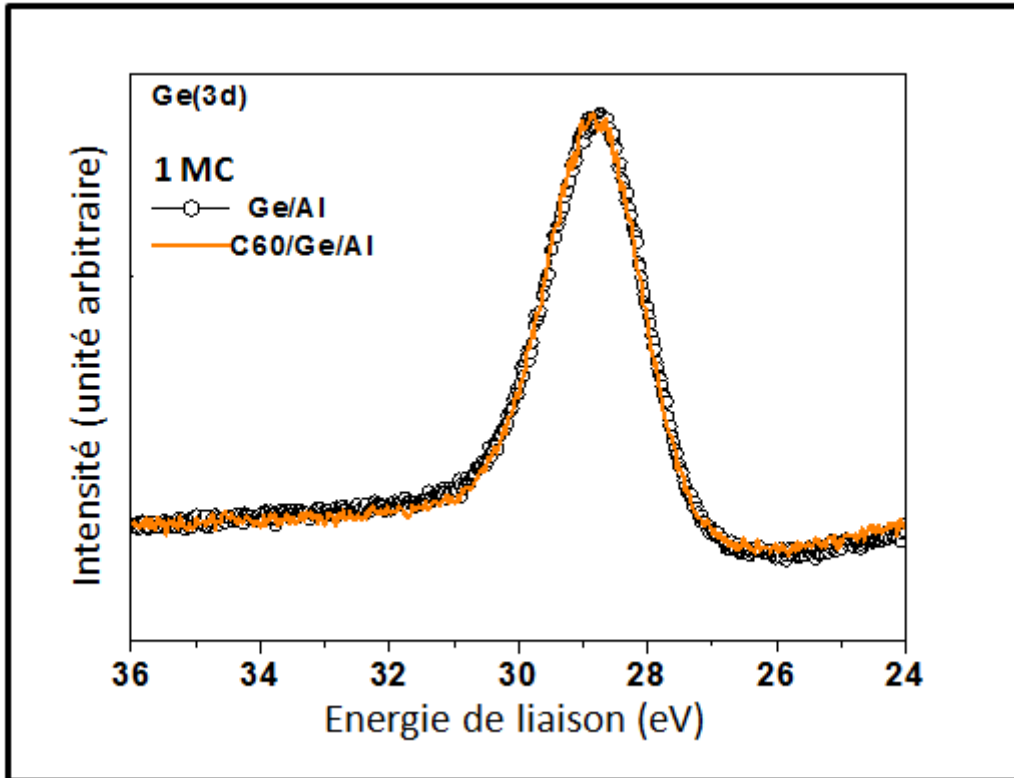


Figure IV.4-2 : Deux spectres de niveau de cœur de Ge3d superposés, l'un mesuré sur le système Ge/Al(111) avant dépôt de C₆₀ et l'autre après dépôt de C₆₀. Adapté avec permission de "Experimental molecular adsorption: electronic buffer effect of germanene on Al(111)", N. Massara et al 2D Mater., 6, 035016 (2019) [20] Copyright IOP Publishing.

En résumé, par comparaison avec le système C₆₀/Al(111) recuit à 670 K qui présente des liaisons covalentes entre les molécules C₆₀ et le substrat Al(111), nous avons montré que dans le système C₆₀/Ge/Al(111) les liaisons entre les molécules C₆₀ et le substrat Ge/Al(111) ne sont pas covalentes. Les interactions sont essentiellement électrostatiques, avec peut-être un transfert de charge qui se produit de la couche de germanène vers les molécules C₆₀ (accepteurs d'électron). Ce transfert de charge pourrait être associé au décalage de +0,1eV observé sur le spectre C1s du système C₆₀/Ge/Al(111). Ce transfert de charge assure l'adhésion de la couche de C₆₀ sur le substrat Ge/Al(111). Notons ici qu'aucun décalage chimique n'est observé sur le Ge3d mais cela n'exclut pas la possibilité de transfert de charges, l'effet sur le Ge3d étant trop petit pour être visible sur nos spectres expérimentaux. De plus, la corrélation entre les transferts de charge et la variation de l'énergie de liaison des raies de photoémission n'est pas triviale. La relation entre le décalage en énergie de liaison est difficilement quantifiable quant à sa valeur et même quant à son signe dans les métaux [38].

Notons ici, concernant l'interface germanène/Al(111), que les calculs DFT ont été réalisés sur le système 1H du germanène, système contenant uniquement des atomes de Ge. Les calculs ne prédisent pas de modifications importantes de l'interaction du germanène avec Al(111) induite par la présence des molécules C₆₀ pour ce modèle [20]. Ces calculs ne prévoient pas non plus la formation de liaisons covalentes entre les atomes de Ge et ceux des fullerènes C₆₀. On retiendra cependant que de telles conclusions concernant la modification ou non de l'interaction entre la couche de germanène et le substrat en présence des molécules C₆₀ ne sont peut-être pas strictement applicables au système que nous réalisons expérimentalement. En effet, des incertitudes restent encore sur la structure exacte et la nature chimique exacte du germanène.

Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de faire croître une couche bidimensionnelle de C_{60} sur le système germanène/Al(111). Toutefois, cette couche ne présente pas un ordre à longue distance. Les molécules C_{60} peuvent accommoder plusieurs sites d'adsorption par rapport au substrat Ge/Al(111). Les critères d'encombrement stérique font que les molécules de C_{60} adoptent des positions sur le germanène avec une dispersion en distance apparente C_{60} - C_{60} dans le plan de la surface associés à des variations de positions perpendiculairement à la surface. Nous avons essayé de fournir de l'énergie thermique au système C_{60} /Ge/Al(111) par recuit, pour ordonner le tapis moléculaire de C_{60} . La température nécessaire pour réaliser cet ordre semble bien plus élevée que la température critique au delà de laquelle le feuillet de germanène est détruit, qui est de l'ordre de 509 K. Pour des températures de recuit élevées, la couche de Ge s'est transformée en petits îlots 3D. Les températures inférieures à la température critique de destruction du feuillet de germanène sont insuffisantes pour ordonner le tapis de C_{60} . Quant à la structure électronique du système C_{60} /Ge/Al(111), nous avons montré qu'il n'y a pas de liaisons covalentes entre les molécules et la couche de germanène contrairement au système C_{60} /Al(111). Ainsi, l'intercalation d'une couche de germanène entre le tapis de C_{60} et le cristal d'Al(111) devrait préserver les propriétés intrinsèques des molécules C_{60} sur une telle électrode conductrice (l'aluminium), ce qui pourrait ouvrir des perspectives intéressantes dans la conception des dispositifs à détection moléculaire et dans la photovoltaïque.

Références Bibliographiques

- [1] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H.-C. Cheng, Y. Huang, et X. Duan, « Van der Waals heterostructures and devices », *Nat Rev Mater*, vol. 1, n° 9, p. 16042, sept. 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.42.
- [2] D. Jariwala, T. J. Marks, et M. C. Hersam, « Mixed-dimensional van der Waals heterostructures », *Nature Mater*, vol. 16, n° 2, p. 170-181, févr. 2017, doi: 10.1038/nmat4703.
- [3] C.-H. Lee *et al.*, « Atomically thin p–n junctions with van der Waals heterointerfaces », *Nature Nanotech*, vol. 9, n° 9, p. 676-681, sept. 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.150.
- [4] M. Chen, R. Guan, et S. Yang, « Hybrids of Fullerenes and 2D Nanomaterials », *Advanced Science*, vol. 6, n° 1, p. 1800941, 2019, doi: 10.1002/advs.201800941.
- [5] L. Kubler, K. Aït-Mansour, M. Diani, D. Dentel, J.-L. Bischoff, et M. Derivaz, « Bidimensional intercalation of Ge between SiC(0001) and a heteroepitaxial graphite top layer », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 11, p. 115319, sept. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.115319.
- [6] K. Aït-Mansour, D. Dentel, L. Kubler, M. Diani, M. Derivaz, et J. L. Bischoff, « Original Ge-induced phenomena on various SiC(0 0 0 1) reconstructions », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, n° 20, p. 6225-6241, oct. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/20/S08.
- [7] W. Xia, W. Hu, Z. Li, et J. Yang, « A first-principles study of gas adsorption on germanene », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 41, p. 22495-22498, 2014, doi: 10.1039/C4CP03292F.
- [8] X. Wang *et al.*, « Molecular adsorption and strain-induced ferromagnetic semiconductor-metal transition in half-hydrogenated germanene », *Journal of Applied Physics*, vol. 125, n° 8, p. 082504, févr. 2019, doi: 10.1063/1.5050943.
- [9] T. Hussain, H. Vovusha, T. Kaewmaraya, V. Amornkitbamrung, et R. Ahuja, « Adsorption characteristics of DNA nucleobases, aromatic amino acids and heterocyclic molecules on silicene and germanene monolayers », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, p. 2713-2720, févr. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.09.083.
- [10] S. Zhou et J. Zhao, « Electronic Structures of Germanene on MoS₂: Effect of Substrate and Molecular Adsorption », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 38, p. 21691-21698, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b07651.
- [11] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C₆₀: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, p. 162-163, nov. 1985, doi: 10.1038/318162a0.
- [12] D. Sigwalt, « Conception, synthèse et étude de dérivés de C₆₀ fonctionnalisés: applications biologiques et développement méthodologique », p. 217.
- [13] T. Ovrachenko *et al.*, « STM imagery and density functional calculations of C₆₀ fullerene adsorption on the 6H-SiC(0001)-3 × 3 surface », *Phys. Rev. B*, vol. 87, n° 15, p. 155421, avr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.155421.
- [14] F. C. Bocquet *et al.*, « Peculiar covalent bonding of C₆₀ / 6H-SiC(0001)-(3 × 3) probed by photoelectron spectroscopy », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, n° 50, p. 505002, nov. 2018.
- [15] J. I. Pascual *et al.*, « Seeing molecular orbitals », *Chemical Physics Letters*, vol. 321, n° 1-2, p. 78-82, avr. 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(00)00337-7.
- [16] X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, S. G. Louie, et M. F. Crommie, « Charge transfer and screening in individual C₆₀ molecules on metal substrates: A

- scanning tunneling spectroscopy and theoretical study », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 11, p. 115418, sept. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.115418.
- [17] R. C. Haddon *et al.*, « The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, vol. 343, n° 1667, p. 53-62, avr. 1993, doi: 10.1098/rsta.1993.0040.
- [18] O. A. Dyachenko et A. Graja, « Crystal Structure of C₆₀ and C₇₀ Compounds », *Fullerene Science and Technology*, vol. 7, n° 3, p. 317-385, mai 1999, doi: 10.1080/10641229909350288.
- [19] E. A. Martínez, J. D. Fuhr, O. Grizzi, E. A. Sánchez, et E. D. Cantero, « Growth of Germanene on Al(111) Hindered by Surface Alloy Formation », *J. Phys. Chem. C*, p. acs.jpcc.9b02614, mai 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02614.
- [20] N. Massara *et al.*, « Experimental molecular adsorption: electronic buffer effect of germanene on Al(1 1 1) », *2D Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 035016, mai 2019, doi: 10.1088/2053-1583/ab1601.
- [21] R. L. Whetten, « SUPERCONDUCTING AND NORMAL STATE PROPERTIES OF THE A₆, COMPOUNDS », p. 16.
- [22] L.-Y. Gan, Q. Zhang, Y. Cheng, et U. Schwingenschlögl, « Photovoltaic Heterojunctions of Fullerenes with MoS₂ and WS₂ Monolayers », *J Phys Chem Lett*, vol. 5, n° 8, p. 1445-1449, avr. 2014, doi: 10.1021/jz500344s.
- [23] C. Ojeda-Aristizabal *et al.*, « Molecular Arrangement and Charge Transfer in C₆₀/Graphene Heterostructures », *ACS Nano*, vol. 11, n° 5, p. 4686-4693, mai 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b00551.
- [24] L. Tang, Y. Xie, et Q. Guo, « Complex orientational ordering of C₆₀ molecules on Au(111) », *J. Chem. Phys.*, vol. 135, n° 11, p. 114702, sept. 2011, doi: 10.1063/1.3639106.
- [25] C. Liu, Z. Qin, J. Chen, Q. Guo, Y. Yu, et G. Cao, « Molecular orientations and interfacial structure of C₆₀ on Pt(111) », *J Chem Phys*, vol. 134, n° 4, p. 044707, janv. 2011, doi: 10.1063/1.3530289.
- [26] E. J. G. Santos, D. Scullion, X. S. Chu, D. Li, N. P. Guisinger, et Q. H. Wang, « Rotational superstructure in van der Waals heterostructure of self-assembled C₆₀ monolayer on the WSe₂ surface. », *Nanoscale*, vol. 9, n° 35, p. 13245-13256, 2017, doi: 10.1039/c7nr03951d.
- [27] A. L. Pinaridi *et al.*, « Vacancy formation on C₆₀/Pt (111): unraveling the complex atomistic mechanism », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 38, p. 385602, sept. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/38/385602.
- [28] A. V. Zotov *et al.*, « From C₆₀ “trilliumons” to “trilliumenes:” Self-assembly of 2D fullerene nanostructures on metal-covered silicon and germanium », *J. Chem. Phys.*, vol. 149, n° 3, p. 034702, juill. 2018, doi: 10.1063/1.5038790.
- [29] A. J. Maxwell *et al.*, « C₆₀ on Al(111): Covalent bonding and surface reconstruction », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 8, p. R5546-R5549, août 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5546.
- [30] M. Stengel, A. D. Vita, et A. Baldereschi, « Adatom-Vacancy Mechanisms for the C₆₀/Al(111)-(6x6) Reconstruction », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, n° 16, p. 166101, oct. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.91.166101.
- [31] A. J. Maxwell, P. A. Brühwiler, D. Arvanitis, J. Hasselström, M. K.-J. Johansson, et N. Mårtensson, « Electronic and geometric structure of C₆₀ on Al(111) and Al(110) », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 12, p. 7312-7326, mars 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.7312.

- [32] M. K.-J. Johansson *et al.*, « Scanning tunneling microscopy of C₆₀/Al(111)-6×6: Inequivalent molecular sites and electronic structures », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 19, p. 13472-13475, nov. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.13472.
- [33] M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray, P. A. Brühwiler, et L. S. O. Johansson, « Adsorption of C₆₀ on Al(111) studied with scanning tunnelling microscopy », *Surface Science*, vol. 397, n° 1, p. 314-321, févr. 1998, doi: 10.1016/S0039-6028(97)00750-4.
- [34] *CasaXPS version 2.3.18 (www.casaxps.com)*. .
- [35] C. Hinnen, D. Imbert, J. M. Siffre, et P. Marcus, « An in situ XPS study of sputter-deposited aluminium thin films on graphite », *Applied Surface Science*, vol. 78, n° 3, p. 219-231, juill. 1994, doi: 10.1016/0169-4332(94)90009-4.
- [36] J. Vilcarromero, F. C. Marques, et J. Andreu, « Bonding properties of rf-co-sputtering amorphous Ge–C films studied by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227-230, p. 427-431, mai 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00085-4.
- [37] C. Z. Jiang, J. Q. Zhu, J. C. Han, Z. C. Jia, et X. B. Yin, « Chemical bonding and optical properties of germanium–carbon alloy films prepared by magnetron co-sputtering as a function of substrate temperature », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, n° 24, p. 3952-3956, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.014.
- [38] V. Nilsson, M. Van den Bossche, A. Hellman, et H. Grönbeck, « Trends in adsorbate induced core level shifts », *Surface Science*, vol. 640, p. 59-64, oct. 2015, doi: 10.1016/j.susc.2015.03.019.

Conclusion générale

Conclusion générale

Un objectif principal de la science des matériaux est la découverte et la caractérisation de nouveaux matériaux. Ceux qui appartiennent au domaine des cristaux bidimensionnels est tout à fait d'actualité, au travers des propriétés physiques et chimiques que l'on peut en attendre. En particulier, l'obtention de matériaux 2D composés d'éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev pourrait ouvrir des perspectives intéressantes pour des applications technologiques, les technologies silicium et germanium étant courantes dans ces domaines. La synthèse de ces matériaux, hors graphène est réellement un challenge. Au cours de cette thèse, nous avons pu apporter quelques réponses quant à la formation d'une couche 2D de germanium, que nous avons appelée germanène.

Nous avons étudié la croissance du germanène sur le substrat Al(111) et les différentes structures atomiques présentes sur une couche de germanène déposée sur l'aluminium (111). Plusieurs groupes dans le monde ont travaillé en parallèle sur ce même système Ge/Al(111). Ceci fait que la connaissance du système a évolué au cours de cette thèse, du fait des travaux présentés ici mais aussi des expériences menées ailleurs. Les études ont évolué graduellement et surtout dans les derniers mois de la thèse avec la sortie des articles qui évoquent la formation des alliages dans la couche de germanène déposée sur Al(111).

Dans le but de situer le système germanène sur Al(111) à nos jours et avoir une idée plus claire, une grande partie de ce travail a été consacré à une description historique et comparative pour les résultats obtenus dans notre laboratoire et les différents groupes du monde. Nous avons présenté le travail fait sur le système germanène sur Al(111) à l'heure actuelle. Expérimentalement, une couche de germanène formé sur Al(111) présente deux phases de périodicité (3×3) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R \pm 19,1^\circ$ par rapport à la (1×1) de l'Al(111). Cette dernière est minoritaire au voisinage d'une monocouche de germanène. Ces deux phases ont été observées en LEED et en STM. Nous avons montré que le feuillet de germanène croit au détriment du dernier ou des derniers plans du cristal d'Al(111). La plupart des groupes du monde se sont attachés à la description de la phase (3×3) . Cette phase présente plusieurs contrastes en STM, dont un est observé par l'ensemble des scientifiques travaillant dans le domaine. Plusieurs modèles atomiques constitués purement d'atomes de Ge ont été suggérés pour décrire la phase (3×3) dont certains sont moins compatibles avec les mesures obtenues expérimentalement. En revanche, d'autres modèles ont été annoncés très récemment dont

celui du groupe de Marinez et Al. qui évoque la possibilité d'avoir des atomes d'Al du substrat dans la couche de germanène. En effet, leur calcul est basé sur des données expérimentales obtenues par différentes techniques comme le TOF-DRS qui révèle la présence des atomes de Ge et d'Al à la fois en surface. Les atomes d'Al se trouveraient d'une manière ordonnée sur la surface supérieure de l'échantillon Ge/Al(111) et dans des positions différentes de celles de la surface propre du substrat Al(111). Ce type de modèle satisfait à un certain nombre d'observations expérimentales, dont des mesures dynamiques de I-V en LEED qui semblent incompatibles avec des modèles incorporant du Ge pur. Cependant leur modèle ne peut pas décrire le contraste hexagonal observé par l'ensemble des groupes de recherche travaillant sur Ge/Al(111) en STM. Leur modèle semble en particulier incompatible avec celui de Fukaya et al qui ont montré que la structure du germanène sur Al(111) est une structure asymétrique dans la direction $\langle 110 \rangle$ en se basant sur des données en TRHEPD. Du travail reste encore à réaliser pour aboutir à une description structurale du germanène convenant à l'ensemble des observations expérimentales et simulations théoriques.

Dans une autre partie nous nous sommes consacrés à l'étude de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R \pm 19,1^\circ$, la phase la moins étudiée. En effet, étant donné que des domaines de cette phase sont visibles dans certaines expériences que nous avons décrites, une telle étude nous a semblé intéressante. Certaines données expérimentales de la phase (3×3) peuvent être perturbées par la présence de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$. Quelques caractéristiques structurales de cette phase ont pu être déterminées. Nous avons tenté de trouver les conditions expérimentales pour lesquelles la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ aurait pu être fabriquée seule, sans succès malheureusement. Toutefois, nous avons montré que la température du substrat a réellement une influence sur les proportions de ces deux phases. La phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ diminue par rapport à la phase (3×3) au fur et à mesure qu'on augmente la température du substrat. Nous avons montré également, que la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ est moins stable thermiquement que la phase (3×3) . En outre, une observation intéressante concerne la coexistence de ces deux phases : La phase (3×3) croît au détriment de la phase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ quand la quantité de Ge déposée augmente. Nous avons interprétés cette observation, en incluant plusieurs paramètres comme les sites d'adsorptions des deux phases, l'agitation thermique durant le dépôt de Ge et la densité des deux phases.

Dans une troisième partie, nous avons présenté les premières expériences de la fonctionnalisation de la couche de germanène déposée le substrat Al(111). Le but était ici d'observer la modification de l'interaction du germanène avec le substrat d'Al(111) en présence d'une couche moléculaire adsorbée sur le système. Nous avons montré la possibilité

de faire croître une couche de molécules C_{60} sur le système Ge/Al(111). Nous avons montré que cette couche ne présente ni un ordre à longue distance, comme l'indiquent les mesures en STM et en LEED, ni la formation de liaisons covalentes avec le système Ge/Al(111) comme le suggèrent les résultats obtenus en photoémission. Nous n'avons pas pu donner des évidences expérimentales de la modification de l'interaction du germanène avec son substrat. Seuls des calculs DFT fait dans notre laboratoire nous suggèrent que cette interaction n'est pratiquement pas modifiée pour un germanène intégrant uniquement des atomes de Ge. Toutefois, l'absence de liaisons covalentes est une caractéristique intéressante puisqu'elle suggère que les propriétés intrinsèques des C_{60} pourraient être partiellement conservées après dépôt sur Ge/Al(111).

Enfin, comme remarque finale, nous dirons que la synthèse et la caractérisation de cristaux 2D ne pouvant pas être exfoliés à partir de systèmes lamellaire 3D est réellement un pari. Leur caractérisation et leur utilisation potentielle dans des dispositifs actifs reste encore à démontrer pour le germanène, comme cela a été fait pour le silicène par L. Tao *et al.*[1]

[1] L. Tao *et al.*, « Silicene field-effect transistors operating at room temperature », *Nature Nanotechnology*, vol. 10, p. 227, févr. 2015.