



HAL
open science

Croissance et caractérisation de couches de Pb bidimensionnelle sur substrats de Carbure de Silicium

Axel Malécot

► **To cite this version:**

Axel Malécot. Croissance et caractérisation de couches de Pb bidimensionnelle sur substrats de Carbure de Silicium. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT : 2024SORUS401 . tel-04923615

HAL Id: tel-04923615

<https://theses.hal.science/tel-04923615v1>

Submitted on 31 Jan 2025

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.



Sorbonne Université
Institut des NanoSciences de Paris
École Doctorale 397 Physique et Chimie des Matériaux

CROISSANCE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES DE PLOMB BIDIMENSIONNELLES SUR SUBSTRATS DE CARBURE DE SILICIUM

par

Axel MALÉCOT

Thèse de doctorat de PHYSIQUE

Soutenue le 17 octobre 2024 devant le jury composé de :

Frédéric LEROY	Professeur des universités	Rapporteur
Sylvain CLAIR	Directeur de recherche	Rapporteur
Marie D'ANGELO	Maître de conférences	Co-directrice de Thèse
Geoffroy PRÉVOT	Directeur de recherche	Co-directeur de Thèse
Yves GARREAU	Professeur des universités	Examinateur
Muriel SICOT	Chargée de recherche	Examinatrice

À mes très chers parents

REMERCIEMENTS

Pour commencer, je tiens à remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Marie D'angelo et Geoffroy Prévot pour tout ce qu'ils m'ont appris durant ces 3 années de thèse et le soutien dont ils ont toujours fait preuve. Sans vous tout ce travail n'aurait pas eu lieu. Marie pour ta bonne humeur permanente et ta motivation, de mon stage de M2 jusqu'à la fin de ma thèse. Geoffroy pour avoir toujours été disponible et à l'écoute même quand je passais à ton bureau à toute heure de la journée. Vous m'avez énormément appris tous les deux et je vous en suis très reconnaissant.

Je remercie également tous les membres de l'équipe SNEQ pour la bonne ambiance qu'ils ont véhiculé et pour leurs aides tout au long de ma thèse : François Debontridder, Tristan Cren, Marie Hervé, Christophe Brun, Pascal David, Yves Noat, Mathis Cameau, Eugenio Gambari, Hugo Le Du et Ludovica Zullo.

Je remercie également mes collègues d'autres équipes de l'INSP : Romain Bernard, Yves Borensztein, Valia Voliotis, Emrick Briand.

Je suis reconnaissant pour tout le soutien apporté par les membres du synchrotron SOLEIL. Pour la ligne de lumière SIXS : Alessandro Coati, Andrea Resta, Alina Vlad, Benjamin Voisin, Yves Garreau et Michele Sauvage. Et pour la ligne de lumière TEMPO : Mathieu Silly, DUDY Lenart Dudy et Azzedine Bendounan.

Merci à Yannick Dappe pour les simulations de structure atomique réalisé en DFT qui ont été utilisés pour ce travail.

Enfin, je suis reconnaissant aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPTER 1 ÉTAT DE L'ART	5
1.1 LES MATÉRIAUX XÈNES	6
1.2 LE PLOMBÈNE : UN ISOLANT TOPOLOGIQUE 2D	9
1.3 LE CARBURE DE SILICIUM	11
1.3.1 Les polytypes du SiC	11
1.4 LES RECONSTRUCTIONS DE SURFACE DU SiC HEXAGONAL	15
1.4.1 Les reconstructions de surface de la face (0001)	16
1.4.2 Les reconstructions de surface de la face (000 $\bar{1}$)	18
CHAPTER 2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	21
2.1 L'ULTRAVIDE	22
2.2 LA DIFFRACTION D'ÉLECTRONS LENTS	22
2.3 LA MICROSCOPIE PAR EFFET TUNNEL	24
2.3.1 Principe de l'effet tunnel	25
2.3.2 Cas du STM	27
2.3.3 Fonctionnement d'un microscope par effet tunnel	29
2.3.4 Utilisation du microscope	30
2.3.5 La spectroscopie par effet tunnel	33
2.3.6 Dispositifs expérimentaux	33
2.4 LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION	34
2.4.1 Principe de la photoémission	34
2.4.2 Réalisation expérimentale de la spectroscopie de photoémission	37
2.4.3 Analyse des spectres XPS	38
2.4.4 Dispositif expérimental : TEMPO	41
2.5 LA DIFFRACTION DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE	42
2.5.1 Principe du GIXD	43

2.5.2	Géométrie du GIXD	44
2.5.3	Analyse des données	45
2.5.4	Montage spécifique à nos mesures en diffraction X en incidence rasante	48
2.5.5	Dispositif expérimental : la ligne SIXS	49
2.6	LA SPECTROMÉTRIE DE RÉTRODIFFUSION DE RUTHERFORD	50
2.6.1	Dispositif expérimental : SAFIR	52
2.7	MONTAGES EXPÉRIMENTAUX	52
CHAPTER 3 RÉSULTATS : STRUCTURES DE PLOMB (3 × 3) FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3 × 3)-SiC(0001)		56
3.1	LA RECONSTRUCTION DE SURFACE (3 × 3)-SiC(0001)	57
3.1.1	Observation en microscope à effet tunnel de la reconstruction (3 × 3)-SiC(0001)	57
3.1.2	Structure atomique de la reconstruction de surface (3 × 3)-SiC(0001)	60
3.2	DIAGRAMME DE PHASE DES STRUCTURES DE PLOMB OBSERVÉES EN STM	64
3.2.1	Préparation de la surface	64
3.2.2	Premier stade d'adsorption de plomb sur la (3 × 3)-SiC	65
3.2.3	La phase (3 × 3) _{Pb} ^T triangulaire de plomb	67
3.2.4	La phase (3 × 3) _{Pb} ^H "nid d'abeille" de plomb	70
3.2.5	Taux de couverture des phases de plomb	73
3.2.6	Les îlots de plomb 3D	75
3.3	MESURE PRÉCISE DE LA QUANTITÉ DE PLOMB PRÉSENT EN SURFACE EN SPECTROMÉTRIE DE RÉTRODIFFUSION DE RUTHERFORD	77
3.4	MESURES RÉALISÉES EN PHOTOÉMISSION X SUR LE SYSTÈME Pb / (3 × 3)-SiC(0001)	81
3.5	ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3 × 3)-SiC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE	90

3.5.1	Mesure de la surface reconstruite (3×3) -SiC(0001)	90
3.5.2	Mesures sur la surface reconstruite $(3 \times 3)_{Pb}$	96
3.6	CONCLUSION SUR LA STRUCTURE ATOMIQUE DES PHASES DE PLOMB	112
CHAPTER 4 RÉSULTATS : STRUCTURES DE PLOMB $(2 \times 2)_{Pb}$ FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$-SiC(0001)		
		115
4.1	LA RECONSTRUCTION DE SURFACE $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC	116
4.1.1	Structure atomique de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC	116
4.1.2	Observation en microscopie à effet tunnel	117
4.2	OBSERVATIONS DES STRUCTURES DE PLOMB EN LEED ET EN STM	119
4.2.1	Préparation de la surface	119
4.2.2	La phase (2×2) triangulaire de plomb	121
4.2.3	Les domaines hexagonaux compacts de plomb	122
4.2.4	Les îlots de plomb 3D	125
4.3	ÉTUDE DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$ PAR DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE	129
4.3.1	Structure atomique de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$	138
4.4	ÉTATS DE BORD DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$	142
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	145
	ANNEXE : OBSERVATION EN STM DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}^{000\bar{1}}$	148
	BIBLIOGRAPHIE	151

INTRODUCTION

La physique de la matière condensée a permis un grand nombre de découvertes et de développements technologiques au cours du dernier siècle. Nous pouvons citer le développement de l'électronique moderne basée sur le silicium, du stockage de l'information, des nanosciences et dernièrement des matériaux bidimensionnels (2D) qui ont bénéficié d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique.

L'une de ces grandes découvertes est celle du graphène en 2004 [1], qui est le premier matériau 2D à avoir été étudié expérimentalement. Avant cela, il était communément admis que les matériaux 2D ne pouvaient pas être thermodynamiquement stables [2, 3]. La découverte de ce matériau a ainsi été récompensée d'un prix Nobel en 2010. Le graphène est constitué d'un plan d'atomes de carbone organisés dans une structure en nid d'abeille. Ce matériau possède une mobilité électronique et une conductivité thermique extrêmement élevées, une forte résistance mécanique ainsi qu'une flexibilité remarquable [4-6]. Ces propriétés sont directement liées à la structure de son réseau et à une dispersion linéaire des bandes dans sa structure de bande électronique. En conséquence, la description quantique des porteurs de charge dans le graphène s'apparente à celle de particules relativistes à masse quasi nulle [7, 8], faisant du graphène un matériau d'intérêt majeur pour l'électronique [9] en raison du comportement unique de ses fermions de Dirac à masse effective nulle.

La découverte et l'étude des matériaux 2D ont révolutionné la physique de la matière condensée. Ces matériaux présentent, en effet, des propriétés uniques dues à leur confinement bidimensionnel, ce qui modifie leurs comportements électroniques, optiques et mécaniques [10]. Dans le domaine de l'électronique, les matériaux 2D peuvent être utilisés dans la fabrication de dispositifs à l'échelle nanométrique ayant une efficacité énergétique améliorée et des performances supérieures par rapport aux technologies actuelles [11]. Les propriétés mécaniques des matériaux 2D, telles que leur flexibilité et leur résistance, peuvent également être exploitées pour développer des dispositifs électroniques flexibles et étirables [12].

Parmi les nombreux domaines d'intérêt des matériaux 2D, l'étude de leurs propriétés topologiques a connu un essor significatif au cours des 20 dernières années. En 2005, Kane et Mele ont théorisé l'existence des isolants topologiques 2D, une classe de matériaux qui est isolante en volume et conductrice sur les bords [13]. Leur étude s'est initialement concen-

trée sur le graphène comme exemple. Cependant, l'étude expérimentale des isolants topologiques nécessite la présence d'un gap suffisamment large dans la structure électronique. En prenant en compte le couplage spin orbite du graphène, le gap calculé est inférieur à 10^{-3} meV, ce qui ne permet pas d'études expérimentales à température ambiante [14]. C'est pourquoi la recherche de matériaux de structure atomique en nid d'abeille composé d'éléments plus lourds, les Xènes, a connu un grand essor ces dernières années [15]. L'objectif est de permettre l'ouverture d'un plus grand gap par effet de couplage spin orbite pour qu'il soit non négligeable à température ambiante. Cela a conduit à la synthèse du silicène, du germanène et du stanène qui présentent un plus grand gap, de respectivement 2, 24 et 100 meV [16-21]. Cependant, nombre de ces Xènes, ont été synthétisés sur des substrats métalliques, ce qui limite l'étude de la conduction et des propriétés de transport ainsi que les applications technologiques potentielles [22-24]. C'est dans ce contexte que se déroule cette thèse, avec pour objectif la synthèse du plombène, prédit comme étant un isolant topologique avec un gap de 1 eV [25], sur un substrat semi-conducteur à grand gap, le SiC(0001). Le contexte de la thèse est détaillé dans le chapitre 1.

Ce travail se concentre sur la croissance des différentes phases de plomb ainsi que sur leurs caractérisations à l'aide de plusieurs méthodes afin d'explorer expérimentalement le système Pb sur SiC(0001). Tout d'abord, les différentes surfaces de plomb auto-organisées ont été étudiées en diffraction d'électrons lents (LEED) afin de déterminer leur périodicité, puis en microscopie par effet tunnel (STM) pour imager en résolution atomique les structures ainsi formées. Les quantités de plomb déposées sur la surface ont été calibrées par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Les différents environnements chimiques présents en surface sont sondés en spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS). Une caractérisation cristallographique des surfaces a également été réalisée par diffraction X en incidence rasante (GIXD) avec pour objectif la détermination de la structure atomique des phases de plomb. Ces techniques expérimentales sont détaillées dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 présente les résultats des travaux réalisés pour étudier les structures de plomb formées sur la reconstruction (3×3) -SiC(0001). Nous avons mis en évidence l'existence de deux phases de plomb, toutes deux de périodicité (3×3) , après dépôt de plomb sur le substrat. L'observation en STM révèle un réseau apparent triangulaire pour l'une des phases et nid d'abeille pour l'autre. Ces phases ont fait l'objet d'analyses en RBS, XPS et GIXD,

ce qui nous permet de postuler que l'apparent nid d'abeille observé en STM est en réalité causé par un recouvrement de la densité d'état électronique de plusieurs atomes de plomb disposés dans un réseau hexagonal compact. Aucune de ces deux phases n'est constituée d'un réseau d'atomes organisé en nid d'abeille.

Le chapitre 4 présente les études réalisées sur la phase de plomb $(2 \times 2)_{Pb}$ formée après dépôt de plomb sur la reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001). Cette phase a été mise en évidence en LEED et un réseau apparent triangulaire a été observé en STM. Les images STM et les cartographies STS révèlent des indices sur l'existence d'états de bord aux frontières des domaines atomique de $(2 \times 2)_{Pb}$. De plus, l'analyse de cette phase en GIXD nous permet de déterminer que sa structure atomique est un nid d'abeille d'atomes de plomb ondulés. Cette structure nid d'abeille de plomb peut ainsi être considérée comme un candidat potentiel pour être du plombène.

Chapitre 1

ÉTAT DE L'ART

Table des matières

1.1	LES MATÉRIAUX XÈNES	6
1.2	LE PLOMBÈNE : UN ISOLANT TOPOLOGIQUE 2D	9
1.3	LE CARBURE DE SILICIUM	11
1.3.1	Les polytypes du SiC	11
1.4	LES RECONSTRUCTIONS DE SURFACE DU SiC HEXA- GONAL	15
1.4.1	Les reconstructions de surface de la face (0001)	16
1.4.2	Les reconstructions de surface de la face (000 $\bar{1}$)	18

Dans ce chapitre, nous présentons l'état de l'art ainsi que les concepts de base qui seront utilisés dans la suite de cette thèse. Nous commencerons par présenter les matériaux 2D constitués d'atomes organisés en une structure nid d'abeille : les Xènes. Cela nous permettra d'introduire l'un des objectifs de la thèse, la synthèse du plombène. Nous discuterons des propriétés particulières du plombène, prédit comme étant un isolant topologique 2D. Enfin, nous détaillerons les deux substrats utilisés pour l'ensemble des études expérimentales réalisées au cours de cette thèse, à savoir les polytypes hexagonaux 6H et 4H du carbure de silicium.

1.1 LES MATÉRIAUX XÈNES

Les Xènes sont une classe de matériaux bidimensionnels dont la structure atomique forme un nid d'abeille [15]. Le plus célèbre d'entre eux, ainsi que le premier à avoir été isolé en 2004, est le graphène [1], composé d'atomes de carbone. Sa découverte a été récompensée d'un prix Nobel en 2010. Le graphène est un matériau qui a été largement étudié au cours des 20 dernières années pour ses propriétés particulières, telles qu'une mobilité élevée des porteurs de charge ainsi qu'une faible dépendance de la mobilité à la concentration des porteurs et à la température [4-6, 26].

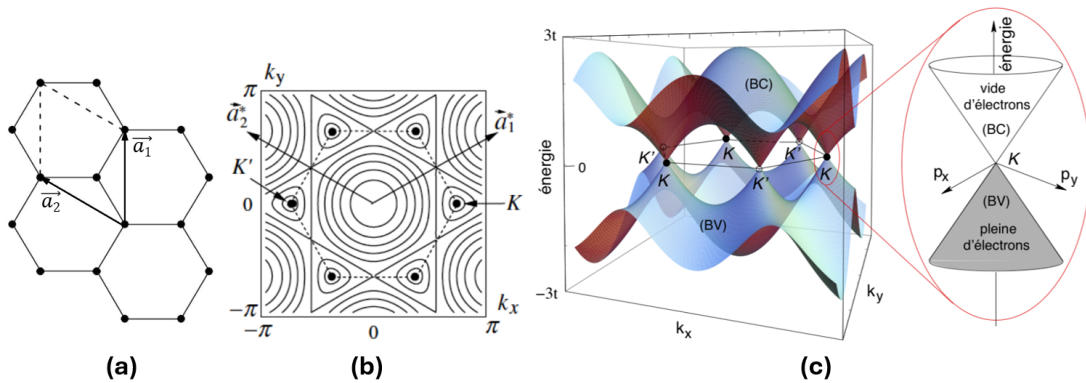


FIGURE 1.1 - (a) Maille du graphène, définie par les deux vecteurs du réseau de Bravais \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . (b) Espace réciproque du graphène. La première zone de Brillouin est indiquée par l'hexagone en pointillé. Sont aussi représentés deux vecteurs du réseau réciproque, les points K et K' et les courbes d'iso-énergie du modèle des liaisons fortes. Issue de [27]. (c) Structure de bande électronique du graphène obtenue dans l'approximation des liaisons fortes. L'énergie est représentée en fonction des vecteurs d'onde k_x et k_y . La bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se touchent en K et K' au bord de la première zone de Brillouin. L'agrandissement représente la dispersion linéaire (cône de Dirac) des fermions de Dirac sans masse aux abords du point K . Issue de [28]

Ces propriétés découlent de la structure du réseau du graphène et de sa structure de bande électronique (**Fig. 1.1**). Elles aboutissent à une dispersion de bande linéaire aux points K, ce qui implique que la vitesse des porteurs de charge dans le graphène est constante, indépendante du vecteur d'onde, tout comme la vitesse des photons est une constante [29, 30]. La description quantique des porteurs de charge dans le graphène est donc identique à la mécanique quantique des particules relativistes de masse presque nulle [7, 8]. Ce comportement de masse effective nulle des fermions de Dirac est d'un grand intérêt pour l'électronique [9]. Les applications technologiques du graphène restent cependant limitées par l'absence de gap dans la structure de bande [31, 32].

Toutefois, Kane et Mele ont démontré qu'un effet de couplage spin orbite (Spin Orbit Coupling, SOC) associé à une structure en nid d'abeille, peut permettre une ouverture de gap dans la structure de bande électronique [13]. Le couplage spin orbite calculé dans le cas du graphène, permet ainsi d'estimer une ouverture d'un gap de 10^{-3} meV. Son observation nécessiterait toutefois une mesure à basse température, à $T < 10^{-2}$ K [14]. Cependant, pour les éléments du groupe IV du tableau périodique, de numéro atomique Z , l'effet de couplage spin orbite évolue en Z^4 [33-35]. C'est pourquoi des éléments plus lourds de la même colonne que le carbone (IV), ont été utilisés pour former une structure en nid d'abeille similaire à celle du graphène afin d'induire une ouverture de gap plus large.

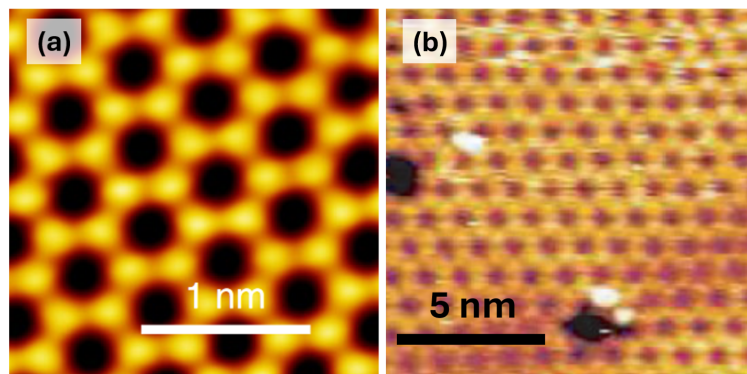


FIGURE 1.2 - Images STM de plusieurs Xènes. (a) stanène sur Cu(111) ($U = 1$ V, $I = 0,4$ nA). Image issue de [18]. (b) silicène sur Ag(111) ($U = -1,3$ V, $I = 0,35$ nA). Image issue de [16].

Cela a conduit à la synthèse du silicène ($Z=6$), du germanène ($Z=14$) et du stanène ($Z=32$) qui présentent un plus grand gap, de respectivement 2, 24 et 100 meV [16-23, 36]. Les

images STM de ces Xènes sont représentées dans la figure 1.2. Ces gaps ne permettent cependant pas de pouvoir négliger l'énergie d'excitation thermique kT à température ambiante. D'autres éléments, plus lourds, ont donc été considérés pour permettre l'ouverture d'un plus large gap, ce qui serait d'un grand intérêt pour de potentielles applications technologiques dans les conditions ambiantes [37].

Dans cette optique, le plomb ($Z=82$) est un bon candidat pour obtenir un plus large gap, tout en conservant la structure en nid d'abeille. Les simulations prédisent un gap induit par couplage spin-orbite compris entre 0,2 et 1 eV [25, 38]. La synthèse du plombène a été rapportée sur un substrat de Pd(111) [39], de Fe/Ir(111) [40] et de $\text{Pd}_{1-x}\text{Pb}_x(111)$ [39]. Cependant, les propriétés métalliques du substrat limitent les études de transport électronique et la caractérisation de la couche de plomb. Des recherches ont été menées par la suite dans l'objectif de former une structure nid d'abeille de plomb sur un substrat semi-conducteur ayant un gap plus large que celui prédit pour le plombène.

En ce sens, le carbure de silicium (SiC), qui est un semi-conducteur à grand gap (~ 3 eV), est prédit comme étant un bon substrat pour la formation d'une structure en nid d'abeille de plomb [41-43]. Cela n'aurait rien d'étonnant, étant donné que plusieurs Xènes (graphène [44], bismuthène [45]) ont déjà été synthétisés sur des surfaces de SiC(0001). Ainsi, la surface de SiC(0001) appauvri en silicium est utilisée comme substrat pour la préparation du graphène [44, 46-49]. Généralement, un recuit du SiC(0001) au-delà de 1150°C est effectué pour obtenir la reconstruction terminée carbone ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)R 30° -SiC(0001). Cette reconstruction est formée par un plan de carbone en nid d'abeille qui est partiellement lié par des liaisons covalentes avec un plan de silicium du substrat de SiC [50]. Différentes méthodes sont employées pour isoler ce plan de carbone du substrat. L'une d'entre elles provoque un découplage du graphène par intercalation de silicium [44]. Une autre méthode utilise une intercalation d'atomes de plomb pour le découplage [46]. Des travaux récents [51, 52] postulent que la couche de plomb intercalée est organisée en une structure nid d'abeille qui est partiellement couplée avec le plan de graphène. Cette couche de plomb est considérée comme un candidat pour être du plombène [52, 53]. L'inconvénient étant que l'accès et l'étude de ce plan de plomb n'est alors pas aisé.

La synthèse du bismuthène ($Z=83$) a également été réalisée en 2017 sur un échantillon de SiC(0001) avec un gap mesuré en spectroscopie à effet tunnel de 0,8 eV [45]. La synthèse

1.2. LE PLOMBÈNE : UN ISOLANT TOPOLOGIQUE 2D

est effectuée par le dépôt d'une monocouche de Bi sur une surface de SiC(0001) non reconstruite dont les liaisons pendantes sont saturées d'hydrogène. La structure de bande du bismuthène, révèle la présence d'un gap indirect de 0,67 eV (**Fig. 1.3**). Le bismuthène est ici fortement lié avec le substrat de SiC, cependant les états électroniques proches du niveau de Fermi proviennent presque complètement du bismuthène [54].

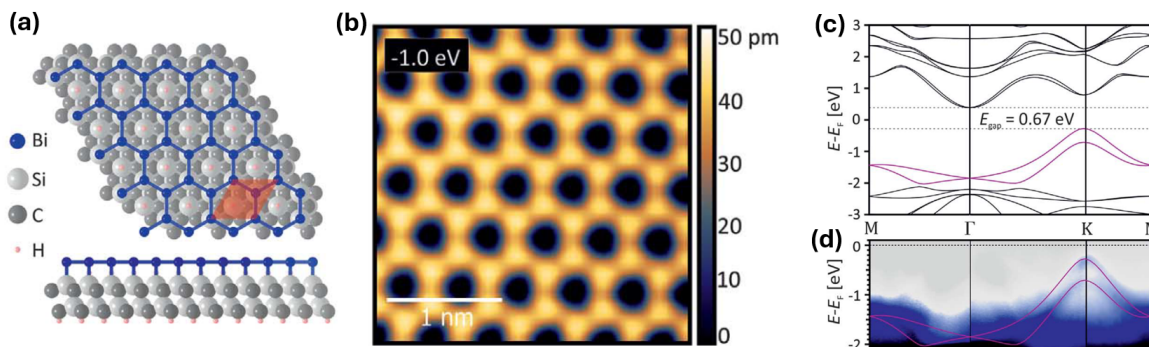


FIGURE 1.3 - (a) Structure d'une couche de bismuthène déposée sur le substrat SiC(0001). (b) Image STM pour des états occupés du bismuthène. (c-d) Structure de bande théorique et mesures ARPES. (c) Calcul de la structure de bande DFT incluant le SOC. (d) Dispersion de bande mesurée en ARPES à travers la zone de Brillouin. Images issues de [45].

Il est important de noter que l'observation d'une structure nid d'abeille en STM ne suffit pas à définir un Xène. Il est en effet possible que la structure soit formée par un alliage avec le substrat. C'est notamment le cas pour le "germanène" dont la structure est formée par un alliage de 98 atomes de Ge et de 6 atomes d'Ag [55]. La détermination structurale nécessite ainsi l'utilisation d'autres techniques d'analyse, telles que la diffraction X en incidence rasante (cf. partie 2.5).

1.2 LE PLOMBÈNE : UN ISOLANT TOPOLOGIQUE 2D

L'un des objectifs de cette thèse est la croissance de plombène sur un substrat de SiC(0001). Nous avons évoqué précédemment l'intérêt des matériaux nid d'abeille à grand gap (cf. partie 1.1). Cependant, l'étude des propriétés topologiques de ces matériaux est tout aussi intéressante pour la recherche [13, 56]. En effet, le plombène est prédit comme étant un isolant topologique 2D à grand gap [25, 38].

Les isolants topologiques (Topological Insulator, TI) sont une classe de matériaux qui, comme dans un isolant ordinaire, possèdent un volume isolant avec une structure de bande

présentant un gap séparant la plus haute bande électronique occupée de la plus basse bande vide. Cependant, il existe, en bordure (ou en surface dans un cas en 3D) d'un isolant topologique, des états électroniques, sans gap, qui sont polarisés en spin. La polarisation en spin des états selon le moment des électrons, visible dans la figure 1.4a, conduit à ce que les courants d'électrons polarisés en spin, générés en bordure de l'isolant topologique, circulent dans des directions opposées selon leur spin. De tels états de surface ou de bord, sont topologiquement protégés par symétrie d'inversion du temps. Cette protection empêche la diffusion des électrons par des impuretés non magnétiques ou des défauts cristallins et permet ainsi l'existence de canaux métalliques 1D en bordure de l'échantillon 2D. Cet effet intervenant dans les isolants topologiques est appelé l'effet hall quantique de spin (Quantum Spin Hall, QSH) (**Fig. 1.4**) [57-61].

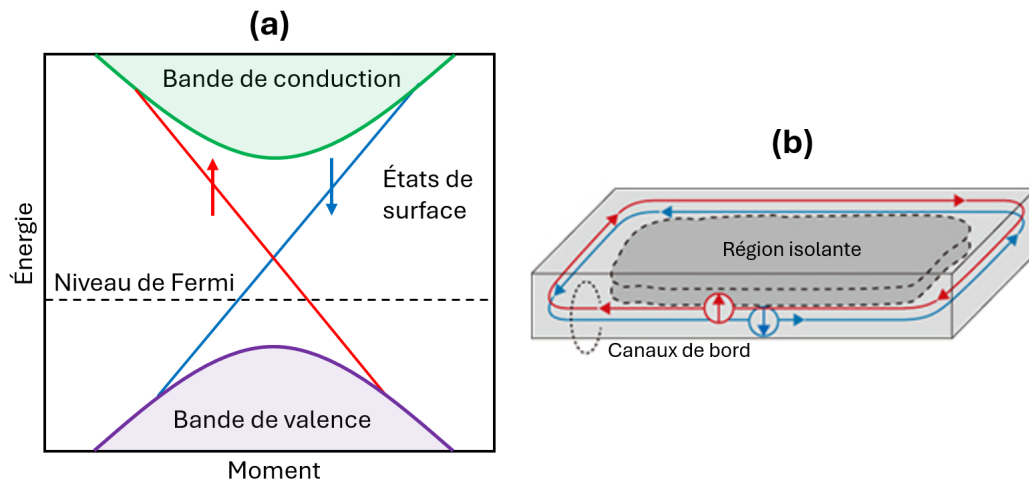


FIGURE 1.4 - (a) Représentation de la structure de bande d'un isolant topologique. En bordure de domaine, le gap est traversé par des états de surface polarisés en spin topologiquement protégés. (b) Schéma des états de bord 1D dans un isolant topologique 2D. Les lignes rouge et bleue représentent les courants polarisés de spin opposé présents sur les bords. Image issue de [62].

Jusqu'à présent, des états de bord QSH ont été identifiés dans des systèmes à puits quantiques tels que HgTe/CdTe [63] et InAs/GaSb [64]. Cependant, le gap présent dans ces systèmes est trop petit (< 30 meV) pour que les états de bord topologiques puissent être étudiés à température ambiante.

Le bismuthène présente cependant un gap non trivial de 0,67 eV qui est non négligeable à température ambiante, ce qui offre de bonnes opportunités pour la réalisation d'un effet

1.3. LE CARBURE DE SILICIUM

QSH sans refroidissement [45, 54, 65-67]. De plus, Reis et al [45], ont directement mesuré les états de bord par spectroscopie à effet tunnel (STS). Cela suggère que la croissance de structures 2D sur un substrat semi-conducteur est une approche expérimentalement réalisable pour obtenir des phases quantiques topologiques à température ambiante [68, 69]. Le bismuthène constitue un bon exemple de ce que nous cherchons à obtenir avec le plombène.

L'étude des TI pourrait conduire à des applications en électronique de faible puissance en raison de ses propriétés de transport uniques, protégées contre la rétrodiffusion. La séparation en spin des courants d'électrons pourrait également être d'un grand intérêt comme source d'électron polarisé en spin pour des applications dans le domaine de la spintronique [41].

La formation de plombène sur un substrat de SiC(0001) serait d'un grand intérêt en raison du grand gap du SiC, qui favorise un découplage énergétique entre le substrat et le plan de plomb (les états du plombène se trouvant dans le gap du SiC), de la même manière que ce qui est observé pour le bismuthène. L'étude des propriétés du plombène serait ainsi facilitée sans qu'il n'y ait nécessairement besoin d'exfolier la structure de son substrat. Dans ce contexte, nous avons étudié les phases formées après dépôt de plomb sur les différentes reconstructions de surfaces du carbure de silicium hexagonal.

1.3 LE CARBURE DE SILICIUM

Le carbure de silicium (Silicon Carbide, SiC) est un matériau semi-conducteur à large gap (autour de 3 eV pour la plupart des polytypes) qui a été découvert à l'état naturel en 1893 et synthétisé avec une haute qualité cristalline pour la première fois en 1955 [70].

Le SiC présente des propriétés matérielles particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications. Ce matériau possède ainsi une faible concentration de porteurs de charge intrinsèque due à une large bande interdite, une haute conductivité thermique ainsi qu'un champ de claquage élevé. Le SiC est également particulièrement adapté pour des applications haute température, haute fréquence et haute tension [71-74].

1.3.1 Les polytypes du SiC

Les polytypes sont un ensemble de cristaux ayant la même stœchiométrie, mais dont les différentes structures sont formées par l'empilement de couches ayant une structure et une composition identiques. Le SiC présente une très grande variété de polytypes, avec pas

moins de 250 variétés ayant été découvertes, chacun présentant des différences dans les propriétés électriques, optiques, thermiques et mécaniques. [75-77].

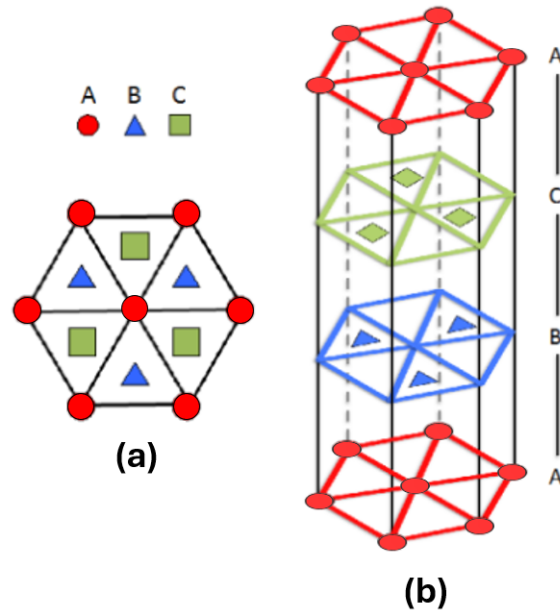


FIGURE 1.5 - Illustration des trois positions différentes possible des bicouches du SiC dans le réseau hexagonal. (b) Séquence d'empilement ABCABC du polytype 3C-SiC cubique. Image issue de [78].

Les polytypes du SiC sont formés par un empilement alterné de plans de carbone et plans de silicium. Un plan de carbone et un plan de silicium successif forment une bicouche qui peut être considérée comme la brique élémentaire utilisée pour former l'ensemble des polytypes. En effet, les structures de SiC sont constituées d'empilement de bicouches carbone-silicium dont les variations dans la séquence d'empilement dans la direction orthogonale à la surface sont responsables des différentes structures cristallines. Les différentes séquences d'empilement sont dues aux trois positions A, B et C que peuvent occuper les atomes des bicouches Si-C dans le système hexagonal compact. La figure 1.5 illustre ces trois positions dans une maille hexagonale et présente l'exemple de l'empilement de quatre bicouches dans le polytype 3C-SiC. Les polytypes du SiC diffèrent ainsi uniquement par le mode d'empilement des bicouches, tandis que la distance entre deux atomes de silicium ou de carbone plus proches voisins reste d'environ 3,08 Å.

Les polytypes du SiC les plus étudiés par la communauté scientifique comprennent les polytypes 3C-SiC, 6H-SiC et 4H-SiC dont les structures atomiques sont représentées dans la

figure 1.6. Dans la notation de Ramsdell [79], l'appellation H indique que l'empilement correspond à un réseau de symétrie hexagonale, tandis que l'appellation C indique que l'empilement correspond à un réseau de symétrie cubique. Le nombre se trouvant dans l'appellation du polytype représente le nombre de bicouches dans sa maille unitaire.

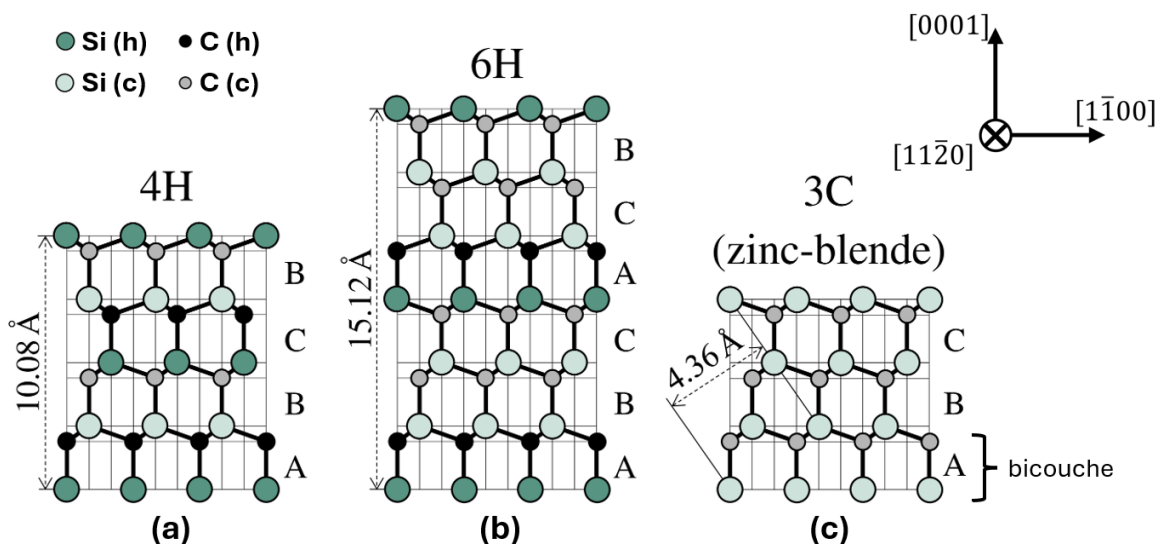


FIGURE 1.6 - Structure cristalline de différents polytypes du SiC : (a) hexagonale 4H-SiC, (b) hexagonale 6H-SiC et (c) structure zinc-blende (cubique) 3C. La séquence d'empilement des bicouches est indiquée sur le côté. L'orientation cristallographique des structures est indiquée en haut à gauche. Les sites de réseau cubique « c » et hexagonal « h » sont repérés en haut à droite. Image issue de [80].

Le carbure de silicium possède également des sites de réseau qui diffèrent par leurs plus proches voisins. Ces sites peuvent être soit hexagonaux, soit cubiques. Sur la figure 1.6, ces sites sont indiqués par « h » pour un site hexagonal et « c » pour un site cubique. La principale différence entre ces deux sites réside dans la position de leur deuxième plus proches voisins, entraînant des champs électriques différents sur chaque site spécifique. Par conséquent, les niveaux d'énergie des impuretés, dopants ou défauts ponctuels varient en fonction du site de réseau qu'ils occupent. La concentration relative de ces sites dépend du polytype : le 3C-SiC ne contient que des sites cubiques, le 4H-SiC présente un site hexagonal pour un site cubique, tandis que le 6H-SiC possède un site hexagonal pour deux sites cubiques [81].

Le polytype 3C-SiC correspond à un réseau cubique face centré d'atomes de silicium dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de carbone (en structure zinc blende).

Ce réseau, comme l'ensemble des polytypes du SiC, peut cependant être représenté comme un ensemble alterné de plans de carbone et de silicium qui forment l'empilement en bicouche du SiC, visible figure 1.6. La maille du polytype 3C-SiC est formée par trois bicouches dans la direction [0001].

Au cours de cette thèse, l'ensemble des études expérimentales ont été réalisées sur les deux polytypes hexagonaux du carbure de silicium 4H-SiC et 6H-SiC. Une maille de 4H-SiC est ainsi formée par un empilement de 4 bicouches, tandis qu'une maille de 6H-SiC est formée par un empilement de 6 bicouches. Ainsi, la maille du polytype 6H est formée par un empilement ABCACB tandis que la maille de 4H formée par empilement ABCB (Fig. 1.6).

Polytype	Groupe de symétrie	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Gap (eV)	Nombre d'atomes par maille	Empilement
4H	$C_{6v}^4 - P6_3mc$	3,08	10,08	3,27	8	ABCB
6H	$C_{6v}^4 - P6_3mc$	3,08	15,12	3,02	12	ABCACB
3C	$T_d^2 - F43m$	4,35	4,35	2,39	2	ABC

FIGURE 1.7 - Paramètres structuraux et électroniques des polytypes du carbure de silicium. Données issues de [82].

Les mesures de surface réalisées en microscopie à effet tunnel ainsi que les mesures structurales des positions atomiques, effectuées en diffraction X en incidence rasante (GIXD) au cours de cette thèse, ont été réalisées sur le polytype 6H-SiC(0001). Tandis que les mesures de photoémission ont été réalisées sur le polytype 4H-SiC(0001).

La structure atomique du 6H-SiC(0001) a été déterminée expérimentalement suite à des mesures en diffraction X réalisées en 1998 [83]. Les positions des atomes dans la maille sont prises comme référence pour les modèles proposés dans ce manuscrit.

Le tableau 1.7 représente les propriétés des différents polytypes énoncées plus haut. Les variations de symétrie cristallographique dans les polytypes peuvent entraîner des modifications significatives dans la structure électronique, malgré une stœchiométrie identique. Cependant, le SiC reste un semi-conducteur avec un gap compris entre 2,39 eV dans le cas du polytype 3C-SiC et 3,27 eV dans le cas du polytype 4H-SiC. C'est le large gap du SiC

qui lui permet de conserver ses propriétés semi-conductrices à haute température et d'être utilisé dans des applications fonctionnant sur une large gamme de températures.

1.4 LES RECONSTRUCTIONS DE SURFACE DU SiC HEXAGONAL

Les reconstructions de surface se forment suite à une brisure de la symétrie de translation du réseau à l'interface avec le vide. En effet, les atomes à l'interface se trouvent dans un environnement chimique différent des atomes présents en volume. Les électrons qui participent aux liaisons covalentes dans le volume du cristal deviennent non liants à l'interface solide-vide, on parle alors de liaisons pendantes. Il peut alors y avoir une réorganisation des atomes présents en surface pour tendre vers une minimisation du nombre de liaisons pendantes, et par conséquent de l'énergie de surface. Lorsque la structure atomique présente en surface est différente de celle présente en volume, on parle alors de reconstruction de surface.

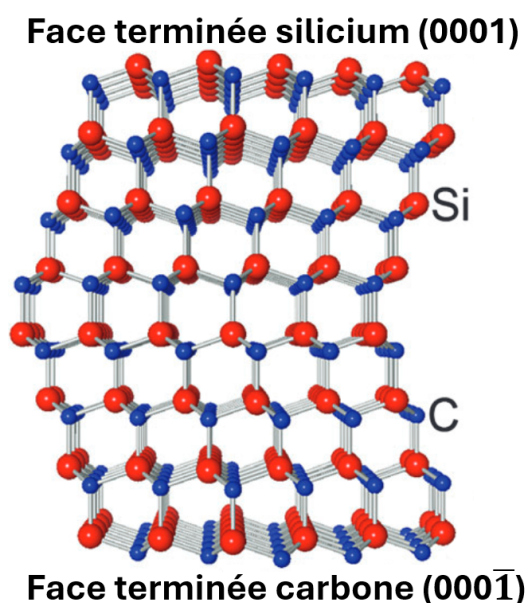


FIGURE 1.8 - Représentation des faces de la structure cristalline du 6H-SiC. Les sphères rouges et les sphères bleues correspondent respectivement aux atomes de silicium et de carbone. Image issue de [84].

Dans le cas du SiC, la surface est naturellement oxydée dans les conditions de pression atmosphérique, le silicium étant très réactif à l'oxygène. Après le retrait de la couche d'oxyde sous UHV, la surface est pauvre en silicium et présente une reconstruction de surface correspondante à cette stœchiométrie de surface (à savoir les reconstructions les plus pauvres

en silicium) [85]. Les reconstructions de surface du SiC hexagonal ont été étudiées sous ultravide pour la première fois en 1975 par Van Bommel [86]. Il est à noter que l'empilement des deux dernières bicouches des polytypes 6H et 4H étant les mêmes, l'environnement présent en surface est très similaire (**Fig. 1.6**). Cela conduit à ce que les reconstructions de surface de ces deux polytypes soient les mêmes [72].

Il est nécessaire de considérer également la terminaison de la dernière bicouche à l'interface substrat-vide (**Fig. 1.8**). Les reconstructions présentes en surface peuvent, en effet, être complètement différentes, suivant que la face étudiée est terminée par un plan de carbone (face orientée $(000\bar{1})$) (**Fig. 1.11**) ou par un plan de silicium (face orientée (0001)) (**Fig. 1.9**) [72, 87-89].

La méthode communément utilisée pour préparer les différentes reconstructions de surface est le dépôt de silicium et le recuis de l'échantillon. Ce processus permet d'enrichir ou d'appauvrir la surface en silicium, modifiant ainsi la stœchiométrie présente en surface.

1.4.1 Les reconstructions de surface de la face (0001)

Au cours de cette thèse, nous nous sommes surtout concentrés sur les reconstructions de la face terminée silicium du carbure de silicium hexagonal (0001) . Les différentes reconstructions de surface sont obtenues selon des méthodes de préparation qui sont détaillées dans cette partie.

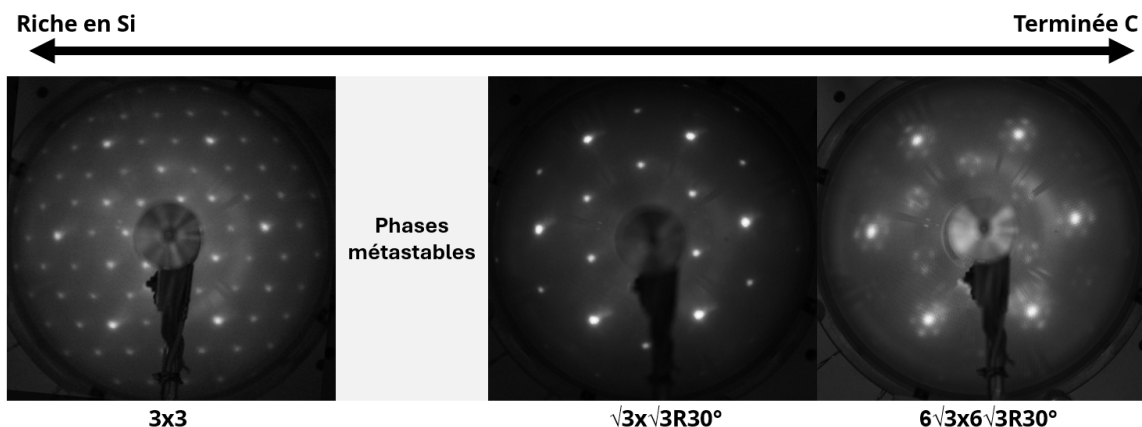


FIGURE 1.9 - Diagramme de phase du SiC(0001). Les images LEED ont été obtenues à 100 eV.

Tout d'abord, il est nécessaire de retirer l'oxyde présent en surface des échantillons, par un

recuit au-dessus de 1150°C dans un environnement ultravide (10^{-10} mbar). À ce stade, la surface est pauvre en silicium et généralement reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) ou $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001).

La préparation des reconstructions de surface nécessite le dépôt de différentes quantités de silicium, définies par le nombre de monocouches déposées sur la surface. On définit une monocouche comme étant un plan d'atomes d'une densité de 1.10^{15} at/cm². La monocouche est définie ainsi dans cette thèse pour l'ensemble des éléments déposés (Pb et Si) sur les surfaces de SiC. Le recuit des échantillons de SiC est effectué par courant direct. Cette méthode de préparation consiste à faire circuler du courant dans l'échantillon, dont la température va ainsi augmenter par effet joule.

Le 6H-SiC(0001) présente trois reconstructions de surface stables dans des domaines larges en température. Leurs diagrammes LEED sont visibles dans la figure 1.9 [87].

La reconstruction de surface (3×3) -SiC(0001) est la plus riche en silicium [90-95]. Elle s'obtient par le dépôt de 1,8 monocouche (ML) de silicium sur la reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) qui est terminée par un plan de carbone. Le dépôt est effectué sur un échantillon maintenu à 300°C et il est suivi d'un recuit à 800°C. La structure de la reconstruction (3×3) -SiC(0001) est décrite plus précisément dans la partie 3.1.2.

La reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) est la deuxième phase stable terminée Si du SiC(0001), plus pauvre en Si que la reconstruction (3×3) -SiC(0001) [90, 96-100]. Cette reconstruction est formée après le recuit à 1100°C d'une surface reconstruite (3×3) -SiC(0001), par 0,4 ML d'atomes de silicium auto-organisés sur le substrat. Elle peut également être obtenue directement une fois l'oxyde retiré. Sa structure est détaillée dans la partie 4.1.1.

Et enfin la reconstruction de surface riche en carbone $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) [98, 101] qui s'obtient après recuit au-delà de 1150°C d'une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001). Cette surface est terminée par un plan de carbone et elle est considérée comme le premier stade de la graphitisation de la surface [50]. De nombreux travaux ont démontré la formation de graphène à partir d'un substrat de SiC(0001) reconstruit $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ [44, 46-49]. Après un recuit suffisamment long à 1200°C, il y a sublimation des atomes de Si se trouvant dans les bicouches du volume, ce qui finit par former du graphite [102-104].

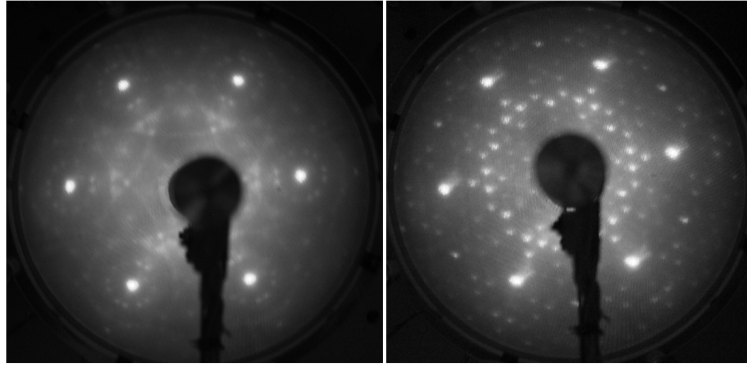


FIGURE 1.10 - Deux phases métastables observées sur du SiC(0001) observées en LEED à 100 eV.

En plus des trois reconstructions de surface stables présentées dans le diagramme, il existe un grand nombre de phases dites métastables dont les mailles sont souvent plus grandes, et qui sont très difficiles à préparer de manière reproductible. La figure 1.10 présente les clichés LEED associés à certaines d'entre elles qui ont été observées au cours des préparations du SiC(0001).

Les reconstructions dites métastables sont peut-être stables dans des domaines très étroits

Malgré la rareté de nos observations, un certain nombre de ces phases métastables ont été étudiées dans la littérature. Notamment les phases (6×6) [50, 105], $(2\sqrt{3} \times 6\sqrt{6})$, (2×3) [106], $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{13})$ [107], $(2\sqrt{3} \times 2 \times \sqrt{3})R30^\circ$ [108], (12×12) et (4×8) [109] observées sur des échantillons de 6H-SiC(0001) et 4H-SiC(0001).

1.4.2 Les reconstructions de surface de la face $(000\bar{1})$

La face terminée carbone (face $(000\bar{1})$) d'un échantillon de SiC hexagonal présente trois reconstructions de surface stable (**Fig.** 1.11). La reconstruction $(2 \times 2)_{Si}$ -SiC(000 $\bar{1}$) est obtenue en déposant une monocouche de Si sur la surface désoxydée, suivi d'un recuit à 1000°C [89, 110]. La reconstruction de surface (3×3) -SiC(000 $\bar{1}$) est obtenue après le recuit à 1050°C d'une surface reconstruite $(2 \times 2)_{Si}$ -SiC(000 $\bar{1}$) [110, 111]. Et enfin la reconstruction de surface $(2 \times 2)_C$ -SiC(000 $\bar{1}$) qui s'obtient après recuit au-delà de 1100°C d'une surface reconstruite (3×3) -SiC(000 $\bar{1}$) [89].

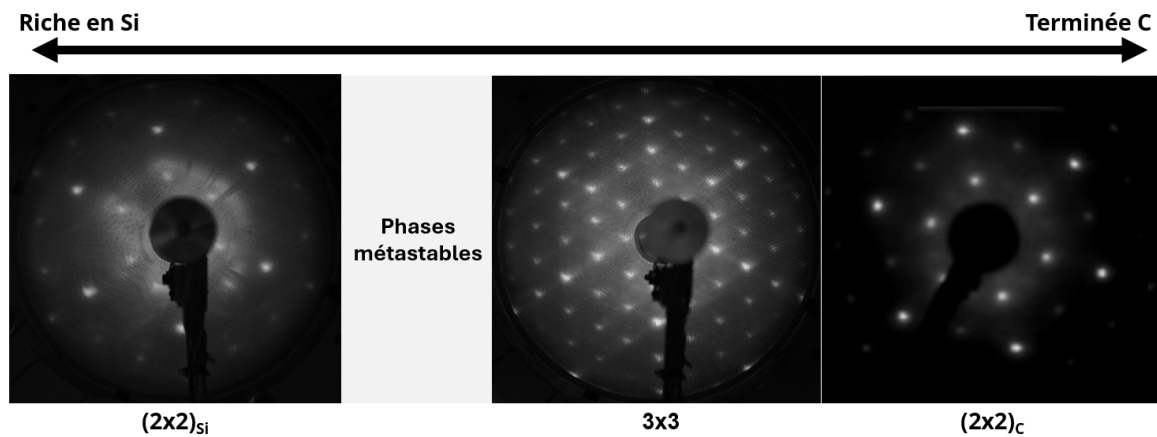


FIGURE 1.11 - Diagramme de phase du $SiC(000\bar{1})$. Les images LEED ont été obtenues à 100 eV. L'image de la reconstruction $(2 \times 2)_C$ est issue de [87].

Chapitre 2

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Table des matières

2.1	L'ULTRAVIDE	22
2.2	LA DIFFRACTION D'ÉLECTRONS LENTS	22
2.3	LA MICROSCOPIE PAR EFFET TUNNEL	24
2.3.1	Principe de l'effet tunnel	25
2.3.2	Cas du STM	27
2.3.3	Fonctionnement d'un microscope par effet tunnel	29
2.3.4	Utilisation du microscope	30
2.3.5	La spectroscopie par effet tunnel	33
2.3.6	Dispositifs expérimentaux	33
2.4	LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION	34
2.4.1	Principe de la photoémission	34
2.4.2	Réalisation expérimentale de la spectroscopie de photoémission	37
2.4.3	Analyse des spectres XPS	38
2.4.4	Dispositif expérimental : TEMPO	41
2.5	LA DIFFRACTION DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE	42
2.5.1	Principe du GIXD	43
2.5.2	Géométrie du GIXD	44
2.5.3	Analyse des données	45
2.5.4	Montage spécifique à nos mesures en diffraction X en incidence rasante	48
2.5.5	Dispositif expérimental : la ligne SIXS	49
2.6	LA SPECTROMÉTRIE DE RÉTRODIFFUSION DE RUTHERFORD	50
2.6.1	Dispositif expérimental : SAFIR	52
2.7	MONTAGES EXPÉRIMENTAUX	52

Au cours de cette thèse, plusieurs méthodes expérimentales ont été employées. Ce chapitre a pour objectif de détailler les caractéristiques de chacune de ces méthodes ainsi que les données qu'elles permettent d'obtenir.

2.1 L'ULTRAVIDE

Les travaux en physique des surfaces nécessitent fréquemment des conditions d'études particulières dans un environnement caractérisé par une pression extrêmement basse. Cet environnement, dit d'ultravide (Ultra High Vacuum, UHV), est obtenu à partir de pressions inférieures à 10^{-9} mbar. Pour une grande variété de techniques, il est nécessaire de travailler à basse pression pour conserver la propreté des surfaces étudiées pendant la durée de l'expérience et éviter la contamination par des molécules présentes dans l'atmosphère. Par exemple, pour une pression de 10^{-6} mbar et à température ambiante, il y a déposition sur une surface d'une monocouche de molécules chaque seconde.

Différents systèmes de pompage sont utilisés pour atteindre de telles pressions. En premier lieu, le pompage primaire pour faire descendre la pression dans les 10^{-3} mbar. Il est utilisé en soutien du pompage secondaire qui permet, avec des pompes à vide turbomoléculaires, d'atteindre directement un vide de 10^{-7} mbar. La procédure pour atteindre l'ultravide à ce stade est l'étuvage, ce qui nécessite le chauffage de l'enceinte pompée au-delà de 120°C pour que les molécules présentes sur les parois, notamment l'eau, soient désorbées et pompées. Cette étape est absolument nécessaire pour éviter une désorption lente et continue des molécules fixées sur les parois qui empêcherait d'atteindre l'ultravide. Après refroidissement, le vide obtenu est ainsi de l'ordre de 10^{-10} mbar. Les enceintes ultravides utilisent communément un autre système de pompage pour garder un bon vide et atteindre des pressions plus basses : le pompage ionique qui permet d'obtenir un vide de 10^{-11} mbar. Ce système fonctionne en ionisant les molécules de gaz présentes dans la chambre, qui sont alors implantées dans les électrodes de la pompe par l'action d'un champ électrique.

2.2 LA DIFFRACTION D'ÉLECTRONS LENTS

La diffraction d'électrons lents (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) est une technique qui permet une caractérisation rapide de la périodicité présente en surface d'un échantillon. Durant cette thèse, cette technique a été utilisée pour évaluer la qualité des surfaces préparées, avant le recours à des techniques plus poussées (STM, XPS et GIXD).

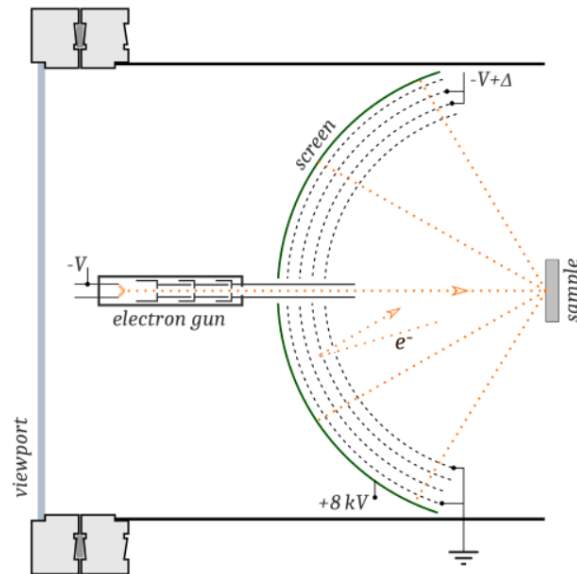


FIGURE 2.1 - Schéma d'un instrument de diffraction d'électrons lents. Les pièces principales sont le canon à électrons, le champ électrique pour le filtrage en énergie des électrons et un écran fluorescent. Image issue de [112].

Le principe du LEED est d'envoyer un flux d'électrons monocinétique et parallèle de basse énergie vers une surface cristalline, lesquels sont rétrodiffusés, par le réseau de surface, sur un écran. Cela permet d'afficher un diagramme de diffraction correspondant à l'intersection de l'espace réciproque de la structure de surface avec la sphère d'Ewald. La condition du diagramme de diffraction peut s'écrire :

$$d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

Où d est la distance interatomique, θ est l'angle de diffusion, n est un entier et λ est la longueur d'onde des électrons.

L'instrument se compose d'un canon à électrons, d'un écran fluorescent au passage des électrons et d'un filtrage en énergie des électrons rétrodiffusés grâce à un champ électrique (**Fig. 2.1**). L'énergie cinétique des électrons utilisée est généralement inférieure à 300 eV et la profondeur sondée inférieure à 1 nm.

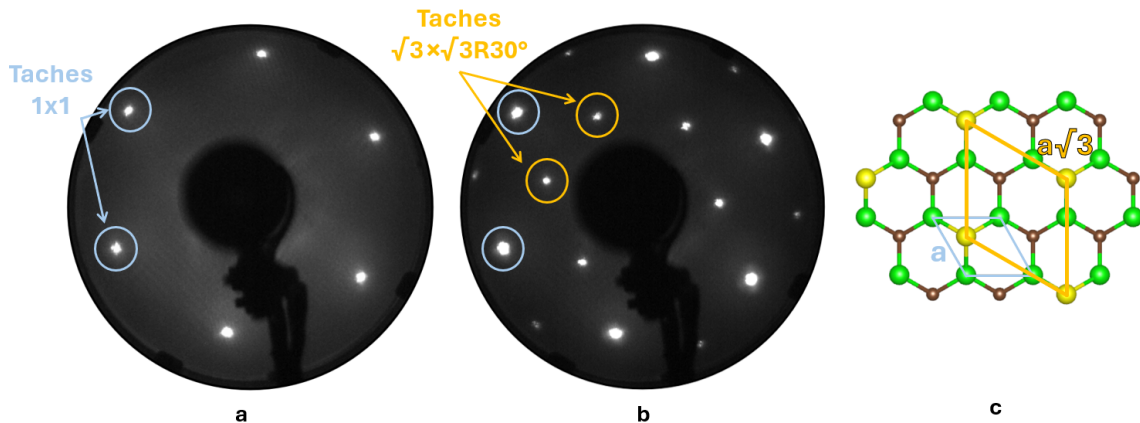


FIGURE 2.2 - (a-b) Exemple de diagramme LEED obtenu sur un échantillon de 6H-SiC à 100eV. (a) Diagramme LEED de la surface non reconstruite de l'échantillon où les taches de diffraction sont reliées uniquement à la périodicité de volume. Les taches entourées en bleu correspondent à la périodicité de la structure présente dans le volume du substrat étudié (nommé 1×1) qui nous sert de référence pour toutes les autres reconstructions de surface. (b) Les taches de diffraction entourées en orange correspondent à la reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Comme le diagramme LEED représente l'espace réciproque, les distances caractéristiques sont "inversées" par rapport à la structure dans l'espace direct. (c) Structure atomique de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. La maille $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (en orange) est $\sqrt{3}$ fois plus grande que la maille de volume (en bleu) et tournée de 30° par rapport à celle-ci.

La figure 2.2, présente un cas d'utilisation concret du LEED pour l'identification de la périodicité présente en surface.

2.3 LA MICROSCOPIE PAR EFFET TUNNEL

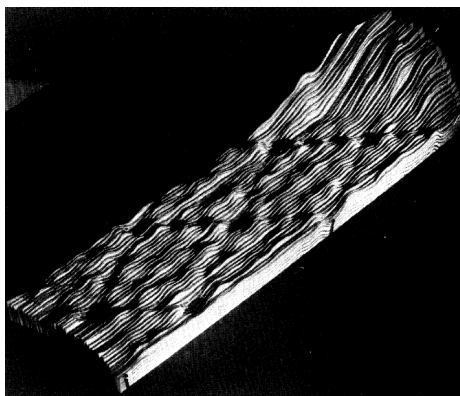


FIGURE 2.3 - Première observation en STM de la reconstruction (7×7) du Si(111). Image issue de [113].

La microscopie par effet tunnel est une technique expérimentale qui a été développée en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer [113] et qui leur a permis d'observer, pour la première fois en résolution atomique, la reconstruction (7×7) de la surface de Si(111) (**Fig. 2.3**). Cela leur a valu le prix Nobel de physique en 1986. Cette technique est basée sur le principe de l'effet tunnel.

2.3.1 Principe de l'effet tunnel

L'effet tunnel est un concept fondamental qui désigne la capacité des objets quantiques à franchir une barrière de potentiel, même lorsque leur énergie est inférieure au seuil minimal requis [98]. Pour une particule quantique, la fonction d'onde, dont le carré du module représente la densité de probabilité de présence, ne s'annule pas au niveau de la barrière, mais diminue de manière exponentielle à l'intérieur de celle-ci. La probabilité pour la particule d'apparaître de l'autre côté de la barrière, dépend des états accessibles de part et d'autre de la barrière ainsi que de l'épaisseur de cette dernière.

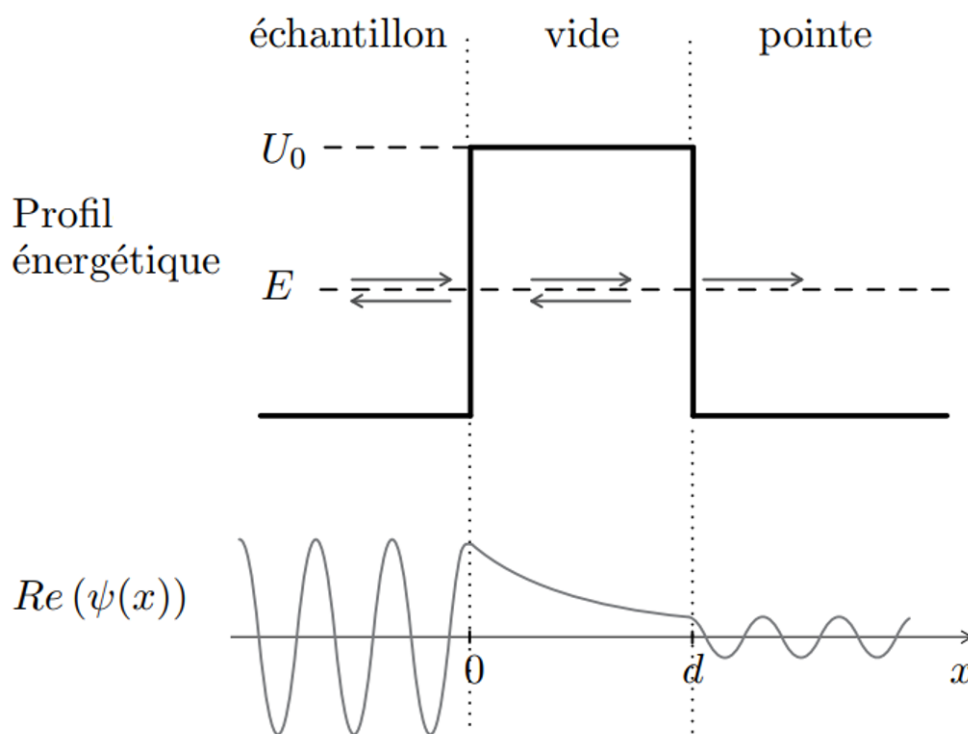


FIGURE 2.4 - Le vide entre la pointe et la surface peut être modélisé en première approche par une barrière de potentiel de largeur d . Le profil de la barrière est représenté, ainsi que la partie réelle de la fonction d'onde d'un électron. La fonction d'onde de l'électron peut se décomposer en plusieurs ondes transmises et réfléchies dans chacun des trois milieux (représentés par les flèches). Image issue de [114].

Prenons un modèle simple à une dimension (**Fig. 2.4**) pour illustrer cet effet avec une barrière de potentiel de hauteur U , de largeur d , et avec un électron incident d'énergie $E < U$, de masse m , décrit par la fonction d'onde $\Psi(x)$.

L'équation de Schrödinger du système est de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + U\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.2)$$

En tenant compte des conditions aux limites du problème et des conditions de continuité de la fonction d'onde, les solutions de Schrödinger sont de la forme :

$$\Psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx} & \text{si } x \in [-\infty; 0] \\ C e^{Kx} + D e^{-Kx} & \text{si } x \in [0, d] \\ E e^{ikx} & \text{si } x \in [d; +\infty] \end{cases} \quad (2.3)$$

avec

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad K = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \quad (E < U) \quad (2.4)$$

La fonction d'onde de l'électron peut ainsi être réfléchiée par la barrière ou transmise sous la forme d'une onde évanescence. La fraction d'électrons pouvant franchir la barrière est définie par le coefficient de transmission T (**Eq. 2.5**).

$$T(E, d) = [1 + (kK)^2 \sinh^2(Kd)]^{-1} \quad (2.5)$$

Dans le cas d'une forte atténuation due à la barrière, on se trouve dans le cas limite $Kd \gg 1$, ce qui conduit à une décroissance exponentielle du coefficient de transmission (**Eq. 2.6**).

$$T(E, d) \xrightarrow{Kd \gg 1} \frac{4}{(kK)^2} e^{-2Kd} \quad (2.6)$$

L'équation 2.6 nous montre que la probabilité pour un électron de traverser une barrière de potentiel par effet tunnel décroît exponentiellement avec la largeur de celle-ci [114].

L'effet tunnel constitue le principe fondamental derrière le microscope à effet tunnel.

2.3.2 Cas du STM

Le modèle à une dimension précédemment présenté, ne tient pas compte des différences entre les états de surface et de la pointe, ni de la forme réelle de la barrière de potentiel. Toutefois, il reproduit fidèlement la dépendance expérimentale du courant tunnel par rapport à la distance entre la pointe et la surface.

Pour obtenir une expression plus précise du courant tunnel I entre la pointe et l'échantillon, il nous faut partir de son expression dans le formalisme de Bardeen [115]. Prenons V comme étant la différence de potentiel appliquée entre la pointe et l'échantillon (**Fig. 2.8**), f la distribution de Fermi-Dirac¹, l'énergie E_μ et E_ν respectivement des états électroniques Ψ_μ de la pointe et Ψ_ν de la surface, et $M_{\mu\nu}$ la matrice de transfert entre les états de la pointe et de la surface. Ainsi, dans la théorie des perturbations du premier ordre, le courant tunnel peut s'écrire :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.7)$$

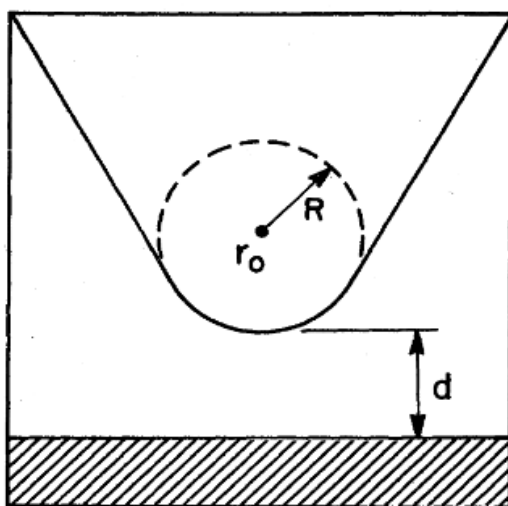


FIGURE 2.5 - Représentation schématique de la géométrie du système pointe-surface proposée par Tersoff et Hamann. La pointe est décrite par une sphère de rayon R localisée à la position \vec{r}_0 . La distance d d'approche la plus proche est notée d . Image issue de [116].

1. Distribution de Fermi-Dirac : $f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$

L'équation 2.7, expose l'expression générale du courant tunnel I . Cette équation ne se résout pas aisément sans approximation. La difficulté réside ici dans la détermination de la matrice qui dépend des états électroniques de la pointe et de la surface. Tersoff et Hamann ont résolu ce problème en fournissant des formes explicites pour les fonctions d'onde de la pointe et de la surface [116].

Dans leur formalisme, la pointe est approximée par une sphère de rayon R (**Fig. 2.5**) et ses états sont assimilés à ceux d'une orbitale s , ce qui permet une simplification de l'expression de la fonction d'onde de la pointe par une fonction de symétrie sphérique (**Eq. 2.8**) où W est le travail de sortie de la pointe, Ω_t est le volume de la pointe, \vec{r}_0 est la position du centre de courbure de la pointe et A est la constante de normalisation.

$$\Psi_\mu(\vec{r}) = A\Omega_t^{-1/2}KR e^{KR}(K|\vec{r} - \vec{r}_0|)^{-1} \exp[-K|\vec{r} - \vec{r}_0|] \quad (2.8)$$

$$\text{avec} \quad K = \frac{\sqrt{2mW}}{\hbar}$$

La fonction d'onde des états de surface $\Psi_\nu(\vec{r})$ est décrite par un développement d'ondes planes où $\vec{k}_{//}$ est le vecteur d'onde de Bloch des états de surface, \vec{G} est un vecteur de réseau réciproque de la surface, Ω_s est le volume de l'échantillon et B est la constante de normalisation.

$$\Psi_\nu(\vec{r}) = B\Omega_s^{-1/2} \sum_G \exp[(K^2 + |\vec{k}_{//} + \vec{G}|^2)^{1/2} z] \exp[i(\vec{k}_{//} + \vec{G})\vec{x}] \quad (2.9)$$

L'utilisation de ces deux fonctions d'onde permet une simplification de la matrice $M_{\mu\nu}$ pour aboutir à une forme du courant tunnel visible dans l'équation 2.10, où C est la constante de normalisation et V la tension entre la pointe et la surface.

$$I(\vec{r}, V) = \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e}{K^2 m^2} \rho_\mu(E_F) \int_0^{eV} \rho_\nu(\vec{r}, E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (2.10)$$

Dans cette équation, la densité d'état de la pointe ρ_μ est constante, conformément à l'hypothèse du modèle de Tersoff et Hamann. L'intégrale inclut tous les états de l'échantillon

à l'emplacement de la pointe entre l'énergie de Fermi et l'énergie de Fermi décalée par la tension V . On constate que le courant tunnel est proportionnel à la densité locale intégrée d'états de la surface de l'échantillon.

De plus, dans le cas des petites tensions, on peut simplifier l'expression du courant tunnel (**Eq. 2.11**).

$$I(\vec{r}, V) \approx \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e}{K^2 m^2} V \rho_\mu(E_F) \rho_\nu(\vec{r}, E_F) \quad (2.11)$$

avec :

$$\rho_\nu(\vec{r}, E) = \sum_{\nu} |\Psi_\nu(\vec{r})|^2 \delta(E_\nu - E) \quad (2.12)$$

On constate ainsi que le courant tunnel mesuré dépend de $\rho_\mu(E_F)$ la densité d'états de la pointe et de $\rho_\nu(E_\nu - E_F)$ la densité d'états de la surface à la position \vec{r} . Ainsi, sans modification des états de la pointe, la variation du courant tunnel suite aux déplacements latéraux de la pointe sur la surface est directement reliée à la densité d'états électroniques de la surface.

2.3.3 Fonctionnement d'un microscope par effet tunnel

Comme nous l'avons vu dans la précédente partie, un microscope à effet tunnel exploite l'effet tunnel pour sonder localement la densité d'état des atomes présents en surface d'un échantillon.

Le microscope est composé de plusieurs éléments, dont une pointe métallique utilisée comme sonde, ainsi que plusieurs dispositifs piézoélectriques servant de moteurs de précision pour déplacer la pointe en xyz. Ces éléments sont reliés par une boucle de rétroaction permettant d'asservir le courant tunnel mesuré au moteur piézoélectrique, assurant ainsi le contrôle de la hauteur de la pointe par rapport à la surface.

Les pointes STM sont préparées à partir d'un fil métallique de 0,25 mm, de telle sorte à être atomiquement pointu à son extrémité. Durant cette thèse, deux types de pointes ont été utilisés, en alliage de platine/iridium (Pt/Ir) et en tungstène (W) (**Fig. 2.6**). Les pointes

Pt/Ir sont préparées en sectionnant en biais un fil à l'aide d'une pince, tandis que les pointes W sont obtenues par l'attaque électrochimique d'un fil plongé dans une solution de soude (NaOH).

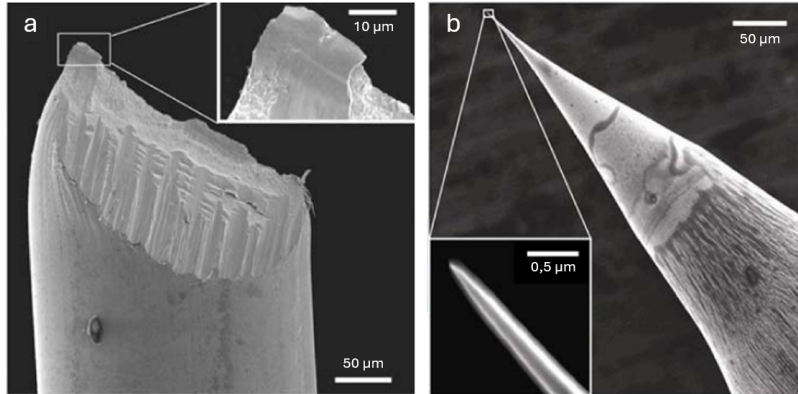


FIGURE 2.6 - (a) Image obtenue en microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscope, SEM) d'une pointe Pt/Ir coupée à la pince. (d) Image SEM d'une pointe en tungstène obtenue par attaque électrochimique. Images issues de [117].

Les moteurs piézoélectriques permettent un contrôle fin des déplacements de la pointe sur la surface grâce à l'utilisation de l'effet piézoélectrique. Cet effet intervient dans une classe de matériaux qui présentent une structure cristalline spécifique (absence de centre d'inversion dans leur structure cristallographique), leur permettant de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa. Cette propriété se manifeste par une déformation mécanique sous l'effet d'un champ électrique.

2.3.4 Utilisation du microscope

En microscopie à effet tunnel, deux modes d'utilisation sont possibles. Le premier consiste à fixer la distance entre la pointe et la surface pour obtenir la variation du courant tunnel I . Ce mode de hauteur constante présente un fort risque de collision de la pointe avec la surface lors des déplacements si les reliefs sont trop élevés.

C'est pourquoi on lui préfère généralement le mode courant constant, où un courant de consigne fixe I_0 est imposé entre la pointe et la surface, et où la variation de la hauteur en z de la pointe doit suivre cette consigne. La valeur de ce courant, fixée par l'utilisateur, peut varier de la dizaine de picoampères, aux nanoampères selon les systèmes étudiés. Le courant tunnel est maintenu constant lors du balayage grâce à la boucle de rétroaction qui

2.3. LA MICROSCOPIE PAR EFFET TUNNEL

va permettre une régulation de la distance pointe-surface à l'aide du moteur piézoélectrique à partir des variations de courant ΔI causées par des reliefs sur la surface ainsi que par des variations de la densité des états sondée localement. Ainsi, lorsque le courant tunnel dépasse la valeur fixée ($I > I_0$), le contrôle par rétroaction augmentera la distance entre la pointe et l'échantillon. À l'inverse, si le courant tunnel est inférieur à la valeur du courant de consigne ($I < I_0$), le système rapprochera la pointe de la surface de l'échantillon (**Fig. 2.7**).

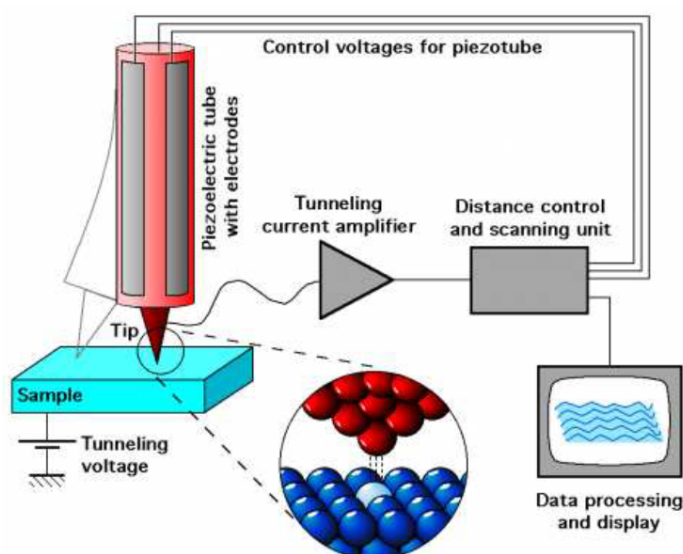


FIGURE 2.7 - Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel permettant de sonder la topographie de la surface d'un échantillon (balayage de la pointe dans le plan de l'échantillon en mode courant constant et mouvement vertical commandé par le signal de rétroaction). Image issue de [118].

La décroissance exponentielle de l'intensité du courant tunnel avec l'augmentation de la distance entre la pointe et la surface (**Eq. 2.6**), et la forme atomiquement fine de la pointe, permet au STM d'atteindre une résolution latérale de 0,1 nm et une résolution en hauteur de 0,01 nm [119]. Cette résolution est suffisante pour imager en résolution atomique la surface des matériaux.

Lors du fonctionnement du microscope, une différence de potentiel V , pouvant aller de -10 à 10 volts, est imposée entre la pointe et la surface de l'échantillon. Dans le système utilisé (VT STM), une tension positive signifie que le vecteur du champ électrique généré par la différence de potentiel est dirigé de l'échantillon vers la pointe et donc qu'un électron

évoluant dans ce potentiel circulera vers l'échantillon. En pratique, les états électroniques sondés varient suivant la tension V choisie. Ainsi, si $V > 0$ les électrons circuleront de la pointe vers les états vides de la surface ; à l'inverse, si $V < 0$ les électrons circuleront des états pleins de la surface vers la pointe. De cette façon, il est possible de cartographier à la fois les états vides et pleins de la surface en utilisant le STM (**Fig. 2.8**).

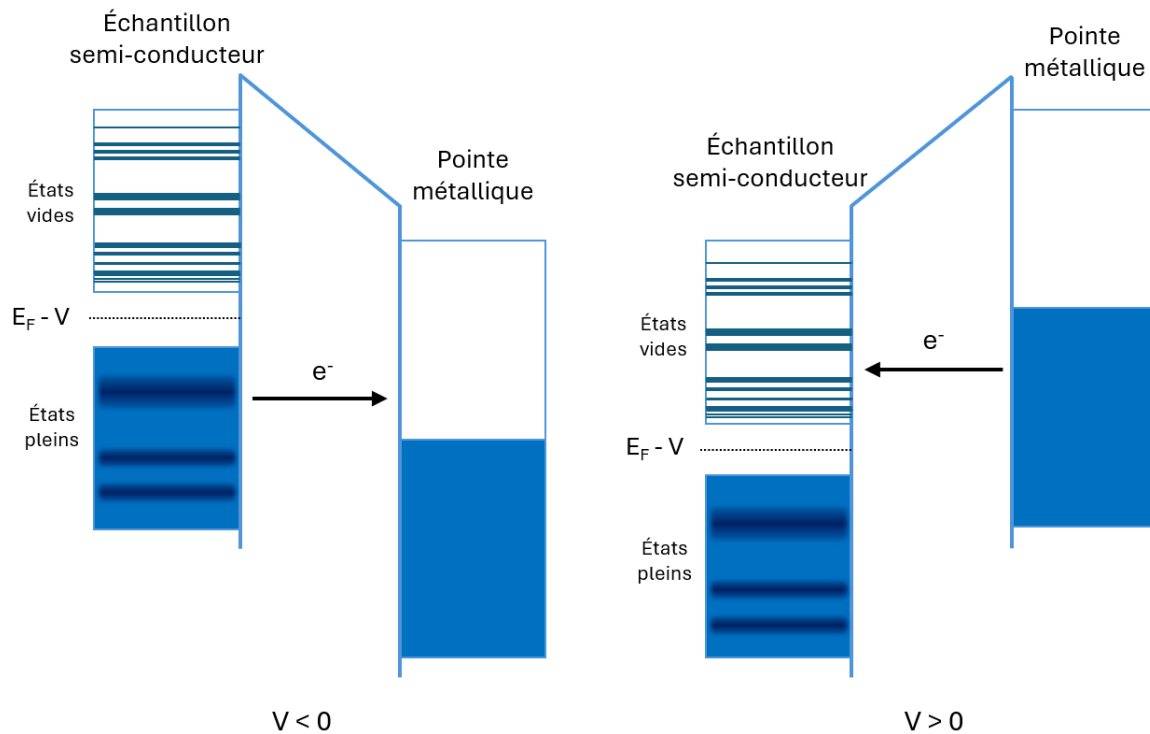


FIGURE 2.8 - Représentation schématique de la mesure STM avec une tension V positive ou négative. Dans le cas $V < 0$, le niveau de Fermi de l'échantillon se décale à une énergie plus élevée par rapport à celle de la pointe. Les électrons circuleront alors des états remplis de l'échantillon vers la pointe. L'inverse se produit dans le cas $V > 0$. Inspiré de [120].

Il est également possible de faire varier la sensibilité de la mesure en contrôlant à la fois I_0 et V pour ajuster la hauteur de la pointe, ainsi qu'en modifiant la vitesse de balayage sur la zone étudiée. En effet, plus I_0 est élevé et plus V est bas, plus la distance entre la pointe et la surface est réduite. Cela augmente la sensibilité de la mesure aux états de surface, mais accroît également le risque de collision avec les reliefs. C'est pourquoi pareille manœuvre nécessite une petite zone de scan (inférieure à 100 nm), sans aspérités, et est généralement utilisée pour obtenir la résolution atomique.

2.3.5 La spectroscopie par effet tunnel

La spectroscopie par effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STS) est une technique permettant d'acquérir le spectre de la densité d'états locale (Local Density Of States, LDOS) de la zone considérée. Elle implique de fixer la position de la pointe en z et de faire varier la tension V tout en mesurant le courant tunnel I correspondant pour obtenir un spectre $I(V)$.

En considérant la densité d'états de la pointe comme constante et dans la limite des basses températures, il est possible de remonter directement à la LDOS par la dérivée de l'équation 2.10 [121] :

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto \rho_\nu(\vec{r}, E) \quad (2.13)$$

Cette technique permet notamment de mesurer le gap des semi-conducteurs. Cependant, les résultats ne sont pas toujours reproductibles, car très dépendants de la pointe utilisée. Il est ainsi nécessaire de vérifier sur une surface conductrice, telle qu'une surface d'or, que le spectre $I(V)$ ne présente pas de gap dû à des états de la pointe et qu'il montre bien une dépendance linéaire caractéristique d'une surface métallique. La précision du STS est plus grande à basse température (azote ou hélium liquide) où les perturbations dues à la mobilité des atomes sont considérablement réduites.

2.3.6 Dispositifs expérimentaux

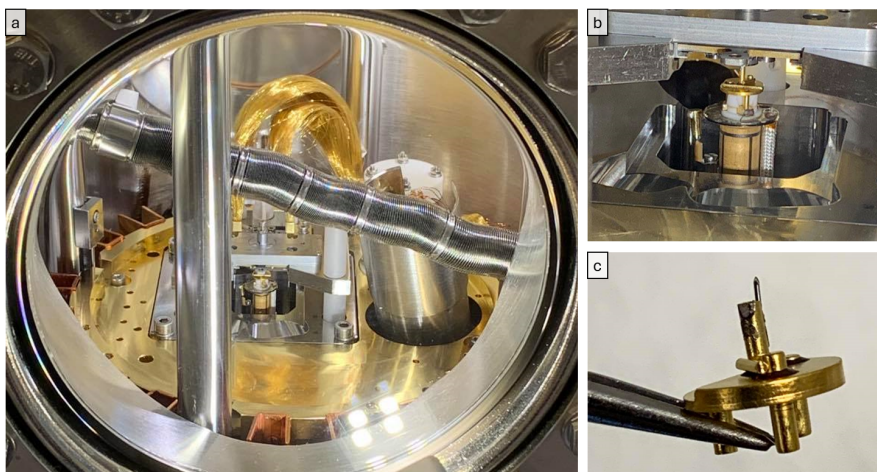


FIGURE 2.9 - (a) Images du microscope à effet tunnel VT Omicron. (b) Images de la pointe sur son tripode au-dessus duquel est placé l'échantillon. (c) Image d'un porte pointe utilisé sur ce STM.

La figure 2.9 montre la chambre d'analyse contenant le microscope qui a été utilisé pour obtenir la majorité des images STM durant ma thèse : le VT STM omicron.

Dans ce type de STM, l'échantillon est orienté face vers le bas et la pointe est positionnée sur un tripode relié au moteur piézoélectrique. L'ensemble du microscope est monté sur un plateau flottant fixé à la chambre par des ressorts et fait l'objet d'une stabilisation par freinage de courants de Foucault.

2.4 LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION

La spectroscopie de photoémission (Photoelectron Spectroscopy, PES) englobe diverses méthodes basées sur la détection de photoélectrons émis par les atomes d'un échantillon après avoir été soumis à un rayonnement électromagnétique, généralement dans le domaine des rayons X ou de l'UV. Lorsque les atomes d'un solide sont exposés à ce type de rayonnement, des électrons peuvent être éjectés de la matière par effet photoélectrique.

2.4.1 Principe de la photoémission

La Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) est une technique expérimentale qui repose sur un processus d'un photon en entrée et d'un photoélectron en sortie.

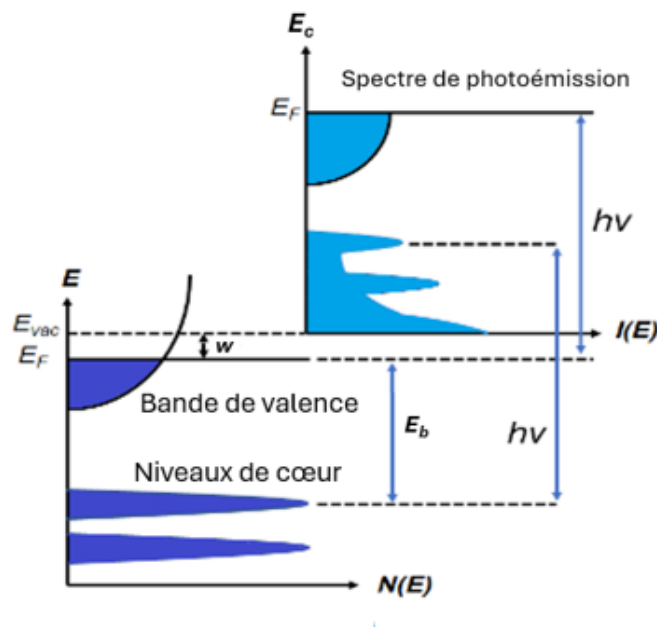


FIGURE 2.10 - Représentation schématique de la spectroscopie de photoémission. Les photoélectrons sont excités à partir des niveaux d'énergie occupés : les états de valence et les états des niveaux de cœur. Image issue de [122].

2.4. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION

En XPS, un photon d'énergie connue éjecte un électron d'un niveau de cœur dont l'énergie cinétique est mesurée, ce qui permet d'en déduire l'énergie de liaison du niveau de cœur (**Fig. 2.10**). Cette technique est utilisée pour obtenir des informations sur les liaisons chimiques dans la matière. L'énergie de photons utilisée varie généralement entre 50 - 2000 eV.

La photoémission peut être décrite comme un processus en trois étapes. Premièrement, un électron absorbe un photon et est excité, deuxièmement, il traverse la matière jusqu'à la surface du solide et troisièmement, il s'extrait du solide vers le vide en dépensant l'énergie nécessaire (**Fig. 2.10**). Ce type de modélisation a été proposé par Berglund and Spicer en 1964 [123] pour décrire le processus de photoémission.

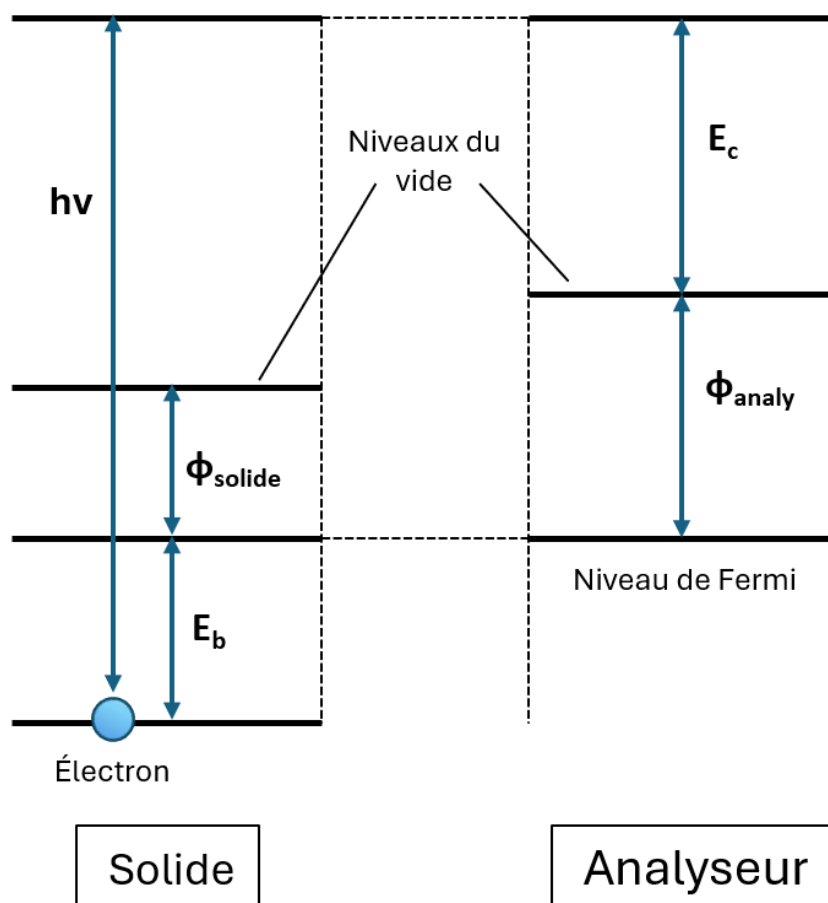


FIGURE 2.11 - Schéma des différents niveaux d'énergie impliqués dans le processus de photoémission. Un électron lié, d'énergie de liaison E_b , est excité par un photon d'énergie $h\nu$ et quitte l'échantillon. Le photoélectron se déplace dans le vide jusqu'à l'analyseur, où son énergie cinétique E_c est mesurée. Φ_{analy} et Φ_{solide} sont respectivement le travail de sortie de l'analyseur et de l'échantillon.

On peut dresser le bilan énergétique de ce processus à partir des différentes étapes. En absorbant un photon, un électron reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Un électron d'un état initial E_b est excité dans un état $E_b + h\nu$, et est éjecté. S'il atteint la surface du solide, il peut franchir la barrière de l'énergie de surface Φ_{sol} et être absorbé dans l'analyseur avec une énergie cinétique E_c . Cela rend nécessaire la prise en compte de la fonction de travail de l'analyseur Φ_{analy} (**Fig. 2.11**). Il est ainsi possible de décrire le processus avec l'équation 2.14.

$$E_c = h\nu - E_b - \Phi_{analy} \quad (2.14)$$

Durant la **première étape**, l'électron absorbe toute l'énergie du photon incident, ce qui l'excite jusqu'à un état ionisé. L'impulsion du photon est cependant négligeable par rapport à celle de l'électron dans le domaine de l'UV et X. On considère donc uniquement des transitions verticales dans l'espace des vecteurs d'ondes.

La seconde étape du processus est l'étape où l'électron traverse le solide. Tous les photoélectrons qui obéissent à l'équation 2.14 ont uniquement interagi de manière élastique avec l'environnement lors des déplacements dans le solide. Tandis que les électrons ayant subi des interactions inélastiques dans la matière contribuent généralement au bruit de fond des spectres, avec des photoélectrons d'énergies cinétiques plus faibles.

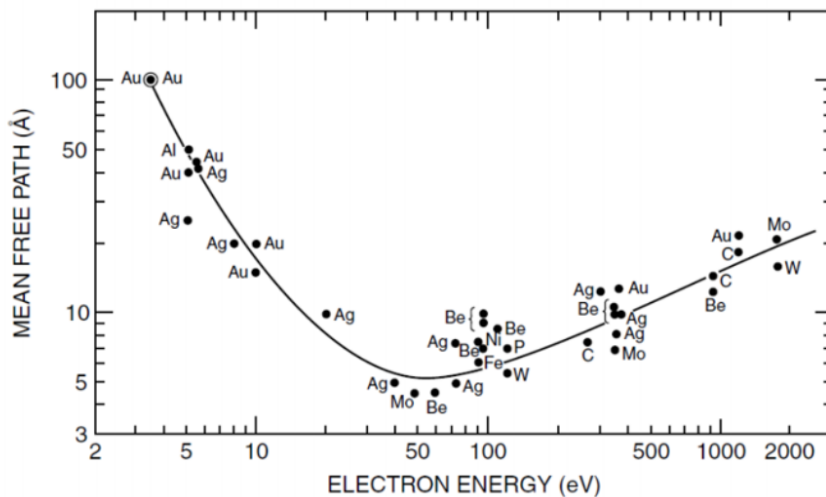


FIGURE 2.12 - Courbe universelle du libre parcours moyen inélastique d'un électron dans un solide en fonction de son énergie cinétique [124]. Le libre parcours moyen inélastique représente la distance moyenne qu'un électron parcourt à travers un solide avant de perdre de l'énergie.

Le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons λ est la distance moyenne parcourue entre deux chocs inélastiques par un électron dans un solide en fonction de son énergie cinétique (**Fig. 2.12**). Il est donc préférable de choisir des conditions qui minimisent λ , en ciblant une énergie cinétique des photoélectrons autour de 50 eV, afin d'être le plus sensible à la surface. C'est pour cette raison que les énergies de photons incidents sont généralement choisies pour mesurer des photoélectrons dans une gamme d'énergie cinétique de 20 à 300 eV.

Il y a un grand intérêt à faire varier l'énergie des photons incidents. Cela permet de sélectionner l'énergie cinétique des photoélectrons afin de pouvoir collecter des informations à différentes profondeurs d'un solide (**Fig. 2.12**). Pour un échantillon composé d'une reconstruction en surface sur un substrat, cela peut nous permettre d'identifier d'où proviennent les pics présents dans le spectre XPS. La modification de l'énergie des photons est l'une des grandes utilités du synchrotron pour ce type de technique.

Troisième étape : lorsqu'un photoélectron est émis de la surface d'un échantillon, il pourra être détecté si son énergie cinétique dans la direction perpendiculaire à la surface est suffisante pour franchir la barrière de potentiel de la surface.

2.4.2 Réalisation expérimentale de la spectroscopie de photoémission

Les expériences de spectroscopie de photoémission sont réalisées avec une source de rayonnement UV ou X, ainsi qu'avec un analyseur qui collecte une partie des photoélectrons émis. Le type d'analyseur le plus utilisé est l'analyseur hémisphérique (**Fig. 2.13**) qui peut être utilisé pour des mesures de spectroscopie de photoélectrons par rayons X (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) et pour des mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) selon le mode choisi.

Les photoélectrons entrent par une fente dans l'analyseur hémisphérique et leur trajectoire est défléchiée sous l'effet d'un champ électrique jusqu'au détecteur 2D. La déflexion permet une séparation des photoélectrons suivant leur énergie cinétique dans une des directions du détecteur, tandis que la séparation en angle est obtenue géométriquement à leur entrée dans la fente par une distribution dans l'autre direction sur le détecteur en mode ARPES. En mode XPS, il y a intégration sur les angles.

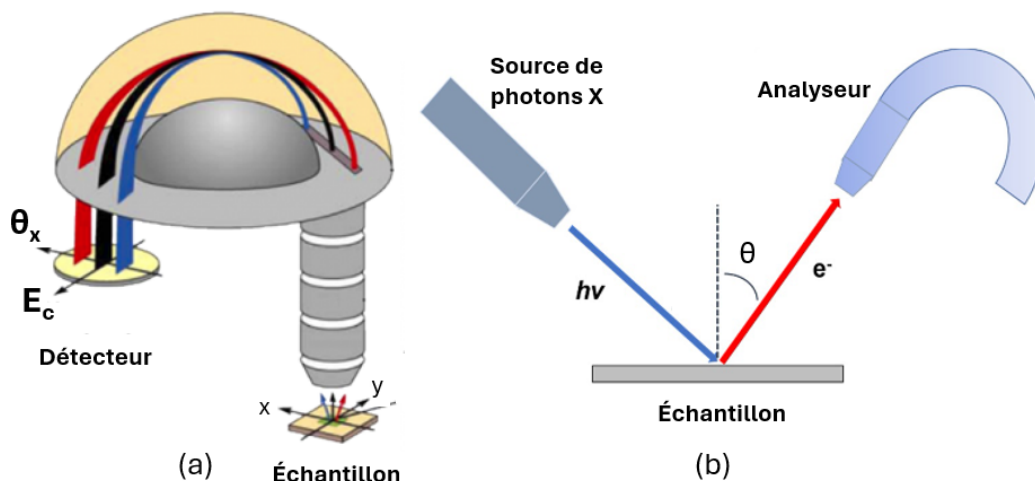


FIGURE 2.13 - (a) Analyseur hémisphérique résolu en angle et en énergie donnant des informations sur l'énergie de liaison et l'impulsion des photoélectrons captés sur le détecteur 2D. (b) Schéma d'une expérience de photoémission. Les électrons sont excités par les photons incidents sur l'échantillon, puis les photoélectrons s'échappent dans le vide et sont collectés par l'analyseur puis absorbés par le détecteur 2D. [122, 125]

2.4.3 Analyse des spectres XPS

Les mesures XPS effectuées durant cette thèse ont été réalisées sur trois niveaux de cœur des éléments présents dans notre système : le niveau 1s du carbone ayant une énergie de liaison dans le SiC de 283,1 eV [126], le niveau 2p du silicium ayant une énergie de liaison dans le SiC de 100,2 [126, 127] et le niveau 4f du plomb ayant une énergie de liaison dans le plomb volumique de 137 eV [128].

La méthodologie expérimentale que nous avons utilisée est toujours la même. Avant de commencer, nous nous assurons qu'il n'y a pas de contamination ou d'oxyde sur notre surface en effectuant un scan XPS sur une grande plage en énergie de liaison, typiquement entre 50 et 800 eV. On réalise ensuite des mesures sur les différentes reconstructions de la surface sans plomb du SiC(0001), avant d'effectuer des mesures dans les mêmes conditions sur la surface après dépôts de Pb. Cela permet l'identification de nouvelles composantes liées à des modifications de la surface de départ dues au dépôt de Pb, typiquement de nouvelles liaisons formées entre le substrat et les atomes de Pb. Les mesures sont effectuées pour différentes énergies de photons incidents afin d'identifier la profondeur à l'origine des composantes du spectre.

2.4. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION

L'analyse de tous les spectres XPS a été réalisée sur le logiciel Igor Pro 9.0 avec la macro I4P développée par Rémi Lazzari [129].

Tous les spectres ont été normalisés pour plus de clarté et de facilité de comparaison, de telle sorte que l'intensité maximum pour chaque spectre soit fixée à 1.

Pour effectuer un ajustement correct d'un spectre XPS, il est souvent nécessaire de déconvoluer le spectre en ses multiples composantes. Les différentes composantes sont reliées à des décalages en énergie des niveaux de cœur causés par des différences d'environnement chimique.

La forme des composantes est définie par une fonction Voigt (**Eq. 2.17**) qui est le produit de convolution d'une fonction lorentzienne (**Eq. 2.15**) et d'une fonction gaussienne (**Eq. 2.16**). Les photoélectrons sont émis selon une distribution lorentzienne de leur énergie cinétique dont la largeur à mi-hauteur ($FWHM_L$) est liée à la durée d'existence de l'état ionisé après le processus de photoémission. Ce paramètre est le même pour toutes les composantes associées au niveau électronique d'un élément donné.

$$I_{Lorentz}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{A\sigma_L}{(E - E_0)^2 + \sigma_L^2} \quad (2.15)$$

$$I_{Gauss}(E) = \frac{A}{\sigma_G\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma_G^2}\right] \quad (2.16)$$

$FWHM_L = 2\sigma_L$ A : Aire du pic E_0 : Centre du pic en énergie $FWHM_G = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma_G$

La largeur de la partie gaussienne des composantes ($FWHM_G$) dépend de la quantité de défauts présents dans l'échantillon et de la résolution expérimentale (ΔE sur l'énergie de photons, instrumentation, effets de charge). Elle dépend également de l'élargissement lié à l'excitation des phonons, dont les modes sont très dépendants de l'environnement [130] et qui sont notamment différents en surface et en volume [131]. Il n'y a donc pas de raisons que la largeur gaussienne des composantes de volume soit la même que celle des composantes de surface. En revanche, toutes les composantes provenant d'un environnement similaire doivent avoir la même largeur gaussienne.

$$I_{Voigt}(E) = I_{Gauss}(E) \otimes I_{Lorentz}(E) \quad (2.17)$$

Pour réaliser un ajustement qui ait du sens physique, il faut également prendre en compte le fait que le nombre quantique azimutal des niveaux de cœur Si 2p et Pb 4f est supérieur à 0. Cela signifie qu'une levée de dégénérescence du niveau de cœur se produit due au couplage spin orbite. Cela va se matérialiser sur les spectres par le fait que chaque composante sera représentée par un doublet de Voigt. Dans le cas du niveau Si 2p, les deux pics présents dans chaque composante, correspondant respectivement aux niveaux 2p(1/2) et 2p(3/2), sont séparés de 0,608 eV, tandis que leur rapport d'intensité de 0,5 entre les deux pics traduit la différence de population de ces deux niveaux. Dans le cas du Pb 4f, les composantes sont également séparées en deux pics, correspondant respectivement aux niveaux 4f(5/2) et 4f(7/2), séparés de 4,87 eV tandis que leur intensité relative est de 0,72. Un exemple du dédoublement des pics est visible sur le spectre XPS du niveau de cœur Pb 4f du plomb figure 2.14.

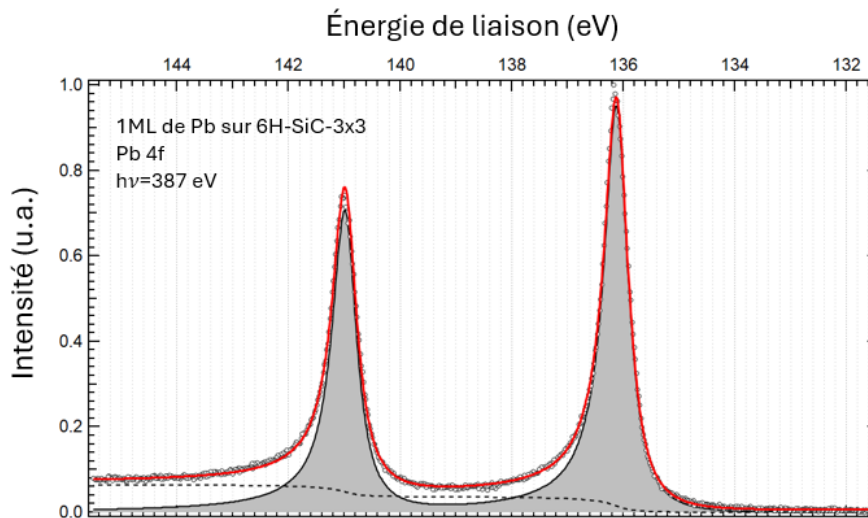


FIGURE 2.14 - Spectre XPS du niveau de cœur 4f du plomb obtenu avec une énergie de photons de 387eV sur la reconstruction de surface (3x3) d'un échantillon de 6H-SiC. Il en résulte deux pics séparés par l'effet de couplage spin-orbite avec un écart de 4,87eV [132]. Mesure réalisée sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL.

Il est également important de tenir compte du bruit de fond dans l'analyse des spectres XPS. Pour cela, on ajuste le bruit de fond des spectres des niveaux Si 2p et C 1s avec une fonction

2.4. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION

Shirley [133, 134]. Cette fonction représente le fait que des photoélectrons seront émis, à la condition que l'énergie des photons incidents soit suffisante pour interagir avec le niveau de cœur. À partir de cette énergie de seuil, une partie des photoélectrons pourront avoir des interactions secondaires avec les nuages électroniques voisins et contribuer ainsi au bruit de fond du spectre.

Dans le cas du niveau Pb 4f, l'ajustement est réalisé avec une fonction de Doniach-Sunjic [135] qui rend compte de l'asymétrie du niveau de cœur habituellement observé pour le plomb [136]. Cette asymétrie des pics est due aux effets d'interaction à plusieurs électrons et est caractéristique d'un comportement métallique.

2.4.4 Dispositif expérimental : TEMPO

TEMPO est une ligne de lumière du synchrotron SOLEIL, permettant d'effectuer des études de photoémission en mode XPS et en mode ARPES [137]. Toutes les mesures XPS présentées dans cette thèse ont été acquises sur cette ligne.

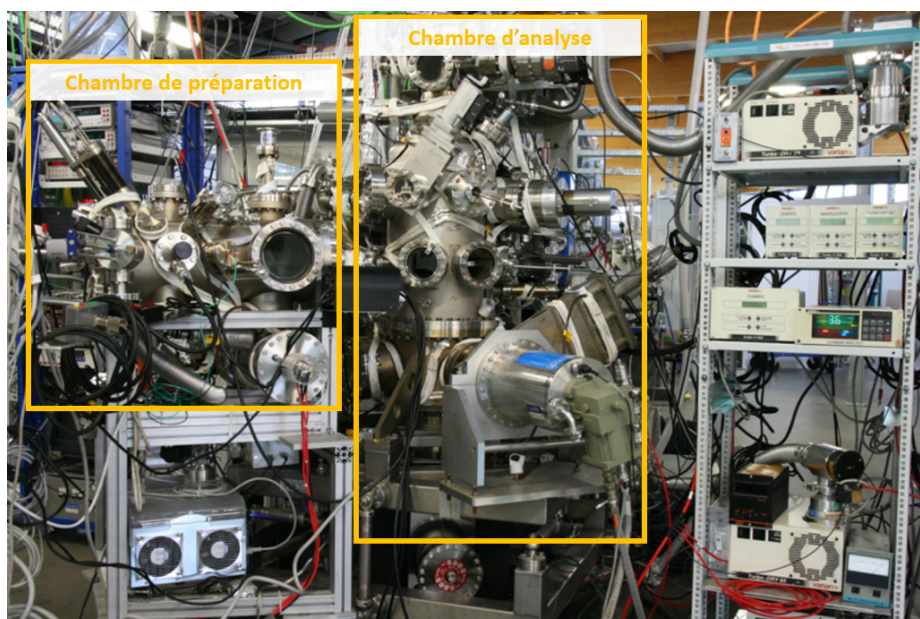


FIGURE 2.15 - Les deux chambres UHV principales de la ligne de lumière TEMPO.

La ligne dispose d'un analyseur hémisphérique pour les mesures XPS. Les mesures peuvent être effectuées pour une énergie de photons incidents pouvant varier de 50 à 1500 eV. Le flux de photons incidents sur l'échantillon à 100 eV est de $4 \cdot 10^{13} \text{ph/s}$. La résolution en énergie $E/\Delta E$ est supérieure à 10^4 . La ligne est aussi équipée pour le refroidissement des

échantillons, avec la possibilité de descendre en température jusqu'à 25 K. La fonction du travail de sortie de l'analyseur est de $\Phi_{analy} = 4,5 eV$.

2.5 LA DIFFRACTION DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE

La diffraction des rayons X à incidence rasante (Grazing incidence X-ray diffraction, GIXD) est une technique expérimentale utilisant un faisceau de rayons X focalisé vers un échantillon avec un angle d'incidence α extrêmement faible (entre 0.1 et 1°). Pour un tel angle d'incidence, seules les ondes évanescentes du faisceau incident pénètrent dans le cristal et sont diffractées. Cette approche permet une interaction des rayons X uniquement avec les quelques nanomètres supérieurs de l'échantillon, contrairement à la diffraction des rayons X conventionnels (DRX), où les rayons X atteignent l'échantillon sur une plage d'angle plus large, générant une carte de diffraction à partir d'une profondeur d'au moins plusieurs microns dans l'échantillon. Le GIXD permet ainsi d'éviter que les signaux provenant du substrat ne dominent les signaux de surface. Il en résulte une carte de diffraction hautement sensible aux propriétés cristallographiques de la couche superficielle.

L'intensité du signal diffracté est collectée à l'aide d'un détecteur bidimensionnel et analysée pour obtenir des informations relatives à la structure cristalline ou à la composition des phases de la couche superficielle. L'acquisition de données à différents angles permet d'obtenir des détails sur la phase, l'épaisseur, la densité et l'orientation cristallographique des structures atomiques de surface.

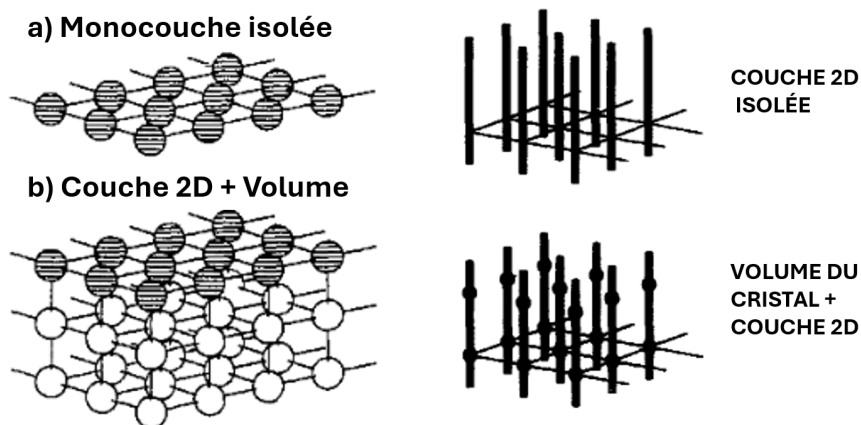


FIGURE 2.16 - Images schématiques illustrant les diagrammes de diffraction pour (a) une monocouche isolée et (b) une couche 2D en surface d'un cristal. [138].

En pratique, on mesure par GIXD l'intensité diffractée par les différentes structures ato-

miques présentes sur l'échantillon. La figure 2.16 illustre l'intensité diffractée pouvant être détectée selon sa structure d'origine dans l'espace direct. Les cartes de diffraction acquises par GIXD se présentent comme un ensemble de tiges de diffraction (Crystal Truncation Rod, CTR) correspondant au réseau 2D, entrecoupé des taches de Bragg provenant du réseau cristallin 3D sous-jacent.

2.5.1 Principe du GIXD

L'un des principaux intérêts de cette méthode de mesure est d'acquérir des données sur les facteurs de structure de l'échantillon mesurés. Le facteur de structure $F(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de la densité d'état électronique $\rho(\vec{r})$ (Eq. 2.18). Il contient toutes les positions atomiques du réseau dans la phase de l'onde diffractée.

$$F(\vec{q}) = \int_x \int_y \int_z \rho(x, y, z) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} dx dy dz = \int \int \int_{maille} \rho(\vec{r}) e^{-i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (2.18)$$

Avec \vec{q} le vecteur de diffraction défini par $\vec{q} = \vec{k}_{dif} - \vec{k}_{int}$ (Fig. 2.17).

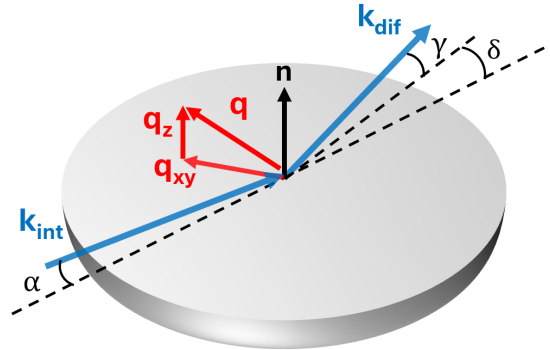


FIGURE 2.17 - Représentation schématique de la diffraction en incidence rasante.

Il est en effet possible, à partir de l'intensité diffractée des tiges $I(\vec{k}_{dif})$ mesurée par le détecteur, de remonter jusqu'à l'amplitude du facteur de structure $F(\vec{q})$ du réseau (Eq. 2.19) comme le montre Robinson [138].

$$I(\vec{k}_{dif}) \propto |F(\vec{q})|^2 \quad (2.19)$$

Notons que, l'intensité du signal diffracté correspond au module au carré du facteur de

structure, lequel dépend de la densité d'états électroniques des atomes présents sur la surface considérée (Eq. 2.19). Ainsi, l'intensité du signal diffracté est plus élevée pour les éléments les plus lourds.

Pour déterminer la phase de $F(\vec{q})$, un modèle théorique de la structure atomique de la surface est nécessaire pour permettre, par convergence avec les données expérimentales, d'obtenir les facteurs de structure complets et la position précise des atomes du réseau présents en surface de l'échantillon.

2.5.2 Géométrie du GIXD

Les mesures en GIXD nécessitent tout d'abord d'effectuer un alignement précis de l'échantillon par rapport au faisceau à l'aide des taches de Bragg du réseau cristallin, ainsi qu'en prenant en compte sa taille et son épaisseur. Il est essentiel qu'une rotation en ω de l'échantillon sur lui-même autour de l'axe Z ne modifie pas l'angle du faisceau diffracté γ (Fig. 2.18).

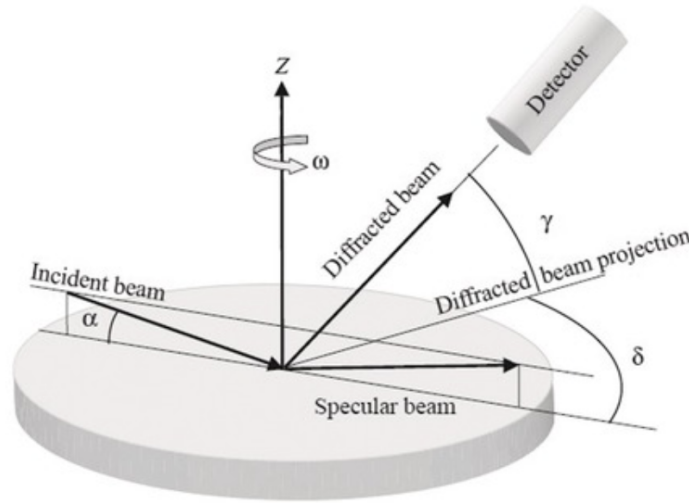


FIGURE 2.18 - Schéma de principe de la diffraction X en incidence rasante ainsi que les angles permettant l'exploration du réseau réciproque de l'échantillon. Image issue de [139].

On peut nommer par les indices de Miller chaque tige de troncature pour sa position dans le réseau 2D (H, K) et chaque tache de Bragg pour sa position dans le réseau 3D (H, K, L).

Ainsi, pour des angles du détecteur δ plus grands, on sonde plus loin dans l'espace réciproque pour $H + K$ plus grands. Pour des angles de détecteur γ plus élevés, on sonde le

long des tiges de troncature pour de plus grands L .

Il est à noter que plus, on sonde loin dans l'espace réciproque, pour des vecteurs de diffraction plus grands, plus le signal diffracté est faible. C'est dû au fait que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'augmentation de \vec{q} (Eq. 2.18).

2.5.3 Analyse des données

Les données brutes collectées en GIXD sont exprimées dans des axes dépendant des angles (ω, δ, \dots). Les fichiers correspondent à des séries d'images du détecteur obtenues pour différents angles. Chaque pixel du détecteur enregistre le nombre de photons détectés. Il est nécessaire de mettre des filtres en amont de l'échantillon pour réduire l'intensité mesurée quand le flux de photons diffractés est trop important, par exemple en condition de Bragg. La valeur des filtres est ajustée automatiquement en cours d'analyse [140]. Ces fichiers doivent être traités avec le logiciel "Binocular" [141] qui permet de les convertir en fichiers exprimant l'intensité diffractée en fonction des composantes du vecteur de diffraction (q_x, q_y, q_z).

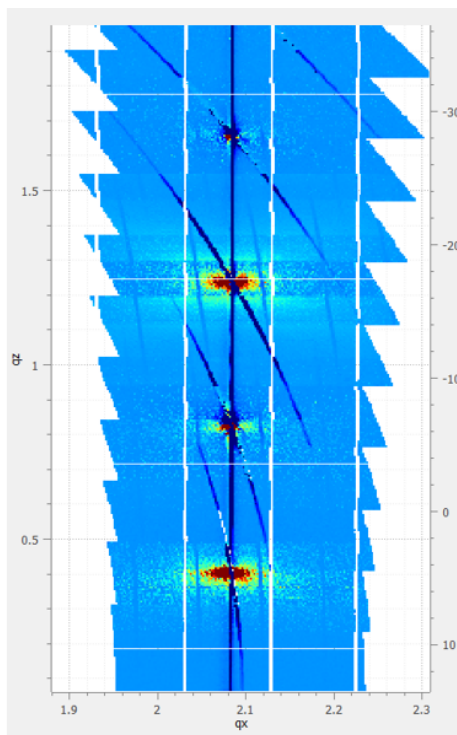


FIGURE 2.19 - Tige de diffraction ($H=0, K=1, L$) obtenue sur une surface reconstruite (3×3) -SiC(0001).

On décompose habituellement le vecteur de diffraction \vec{q} en fonction des composantes

parallèles et perpendiculaires à la surface². Pour chaque surface, on mesure d'abord une carte de l'intensité diffractée pour $q_z \sim 0$, en fonction de $q_{//}$. Ces cartes permettent de visualiser une tranche de toutes les tiges de diffraction originaires de l'échantillon mesuré (dans les limites des angles du détecteur) ainsi que les taches de Bragg présentes dans le plan ($q_z = 0$).

Suite à l'obtention de la carte, on mesure les tiges de diffraction du réseau, c'est-à-dire l'intensité diffractée le long de L (ou de q_z) pour des valeurs particulières de $q_{//}$. Pour des petites valeurs de q_z , on obtient la mesure en tournant l'échantillon d'une faible valeur de ω autour de la position attendue. Pour les grandes valeurs de q_z , on peut simplement acquérir l'intensité en se déplaçant en L.

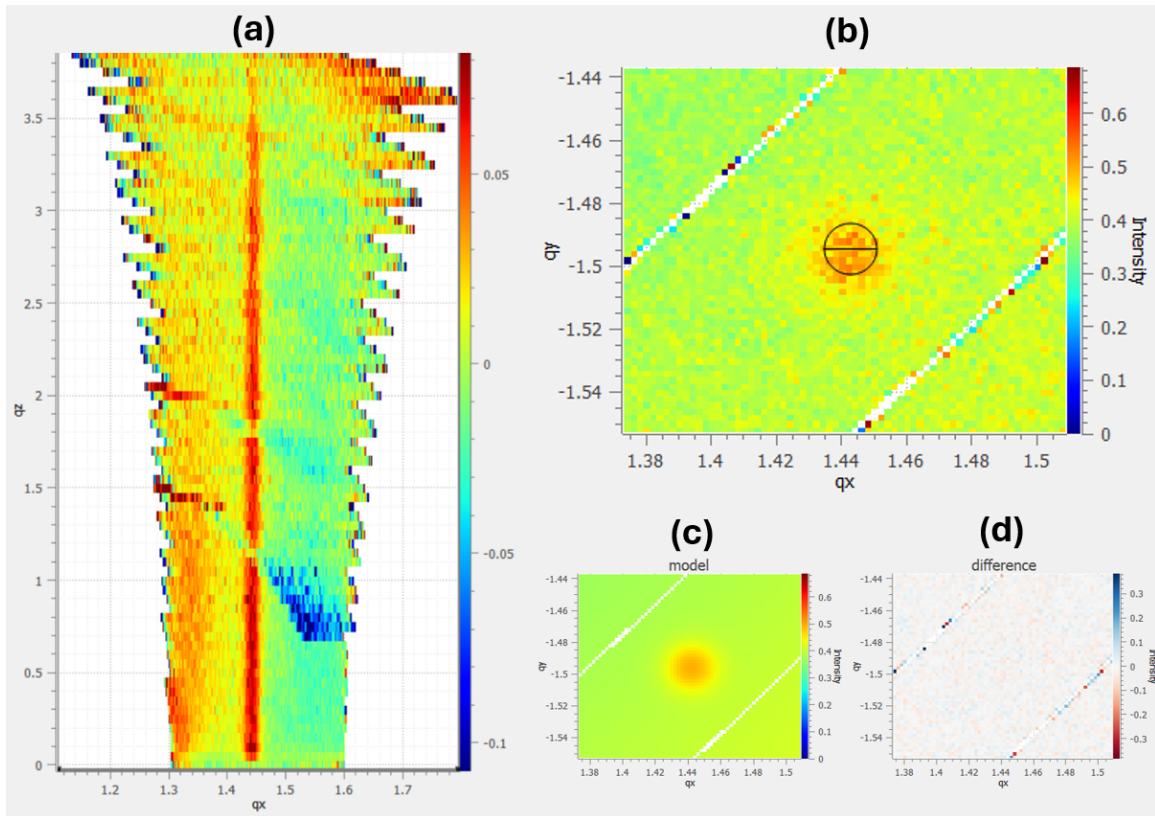


FIGURE 2.20 - Données de GIXD acquises sur la reconstruction (3×3) d'un échantillon de $6H\text{-SiC}(0001)$. (a) Tige de diffraction $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, L\right)$ de la reconstruction (3×3) . (b) Coupe de la tige en q_x, q_y pour $q_z = 0, 83 \text{ \AA}^{-1}$ avec l'ajustement de la tache représentée par le cercle en noir. (c) Image du modèle formé par l'ajustement des données expérimentales montré en (b). (d) Différence entre les données expérimentales et le modèle.

$$2. \vec{q} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^* = q_{//} \vec{u}_{xy} + q_z \vec{u}_z$$

La figure 2.19a représente la tige de diffraction ($H = 0, K = 1, L$) obtenue sur une surface reconstruite (3×3) -SiC(0001). Ici, une grande partie du signal provient du réseau du volume du SiC, ce qui se matérialise dans la tige par les quatre taches de Bragg visibles aux positions $q_z = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$, $q_z = 0,85 \text{ \AA}^{-1}$, $q_z = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_z = 1,65 \text{ \AA}^{-1}$.

L'analyse des tiges de diffraction pour obtenir les facteurs de structure est réalisée à partir de coupes en q_z le long des tiges de telle sorte à pouvoir effectuer un ajustement en q_x, q_y de l'intensité de chaque tranche. Le nombre de coupes est choisi selon la taille de la tige et la résolution. Nous avons choisi un pas de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ de découpe de nos tiges. La plupart des tiges ont été mesurées sur un intervalle de $0 \leq q_z \leq 3,5 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui nous fait environ 30 coupes par tige.

Chaque coupe q_x, q_y (**Fig. 2.20b**) est ajustée avec la fonction la plus adaptée pour la forme de la tache de diffraction considérée (ici une double gaussienne). Les fonctions utilisées sont principalement lorentziennes ou gaussiennes. L'ajustement est effectué en q_x et en q_y par la même fonction dans tous les cas.

Les modules au carré des facteurs de structure sont extraits à partir de l'intensité du signal. Cependant, les positions des atomes dans la structure sont contenues dans la phase du facteur de structure. Il est donc nécessaire de compléter nos données en utilisant des simulations numériques réalisées à partir de différents modèles de structure atomique. À partir de ces modèles, on calcule les facteurs de structure complexes théoriques et on extrait ensuite leurs modules F_{th} . Les modules des facteurs de structure théoriques sont ensuite comparés avec les facteurs de structure expérimentaux F_{exp} pour déterminer la meilleure concordance avec les données expérimentales. Cette concordance est évaluée numériquement par la valeur de χ^2 qui va nous permettre de déterminer à quel point la structure mesurée expérimentalement est éloignée du modèle théorique.

L'équation 2.20 permet d'obtenir la valeur de χ^2 à partir de l'erreur sur les mesures expérimentales σ ainsi que des valeurs des facteurs de structure théoriques F_{th} et expérimentaux F_{exp} .

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{F_{th,i} - F_{exp,i}}{\sigma_i} \right)^2 \quad (2.20)$$

On cherche à obtenir un χ^2 réduit (χ_r^2) le plus faible possible pour avoir la meilleure concordance avec les mesures. Le χ_r^2 prend en compte N_{pt} le nombre de points expérimentaux et N_{par} le nombre de paramètres ajustables (**Eq. 2.21**).

$$\chi_r^2 = \frac{\chi^2}{N_{pt} - N_{par}} \quad (2.21)$$

De plus, dans un réseau cristallin formé par plusieurs plans atomiques séparés par une distance interréticulaire d , les conditions de Bragg pour que la diffraction des rayons X par les atomes du réseau soit en interférence constructive sont $2d \sin \theta = n\lambda$. Avec λ la longueur d'onde du faisceau incident et θ le demi-angle de diffraction par rapport à la surface de l'échantillon. Cela signifie qu'à partir des taches de Bragg détectées par GIXD, il est possible de remonter jusqu'à la distance interréticulaire, ce qui permet d'identifier la direction d'empilement des plans atomiques. Nous avons utilisé ce fait pour caractériser les divers îlots cristallins formés après les dépôts sur la surface de 6H-SiC (cf. partie 3.2.6, 3.5 et 4.3).

2.5.4 Montage spécifique à nos mesures en diffraction X en incidence rasante

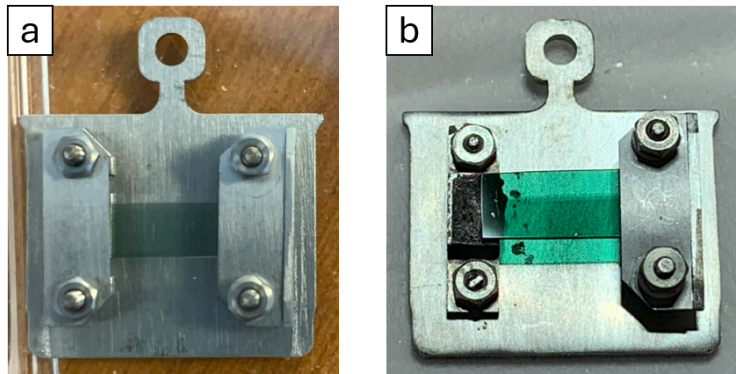


FIGURE 2.21 - Images d'un échantillon monté en courant direct. Le chauffage de l'échantillon est effectué par effet joule en faisant circuler un courant directement dans un échantillon résistif. (a) Montage courant direct classique du catalogue Omicron. (b) Montage modifié pour la diffraction X en incidence rasante de telle sorte à ce que les vis de l'électrode de droite ne bloquent pas le faisceau.

Le montage expérimental de notre échantillon est contraint par la méthode de recuit par courant direct. Cela signifie que quatre vis dépassent de la hauteur de l'échantillon et peuvent faire obstacle au faisceau de rayons X qui est en incidence rasante (**Fig. 2.21a**). Pour limiter

ce problème, nous avons modifié un porte-échantillon afin de nous affranchir des vis sur un des côtés (**Fig. 2.21b**). Pour ce faire, le côté de l'échantillon qui doit être à la masse est collé avec de la laque de carbone conductrice sur un support en molybdène (**Fig. 2.22**). La pièce est conçue pour que les vis ne dépassent pas de la hauteur de l'échantillon. De cette manière, il y a un espace accessible de plus de 80° d'angle en ω (angle de rotation de l'échantillon **Fig. 2.18**) dans le digramme de diffraction de la surface, comme on peut le constater figure 3.25.

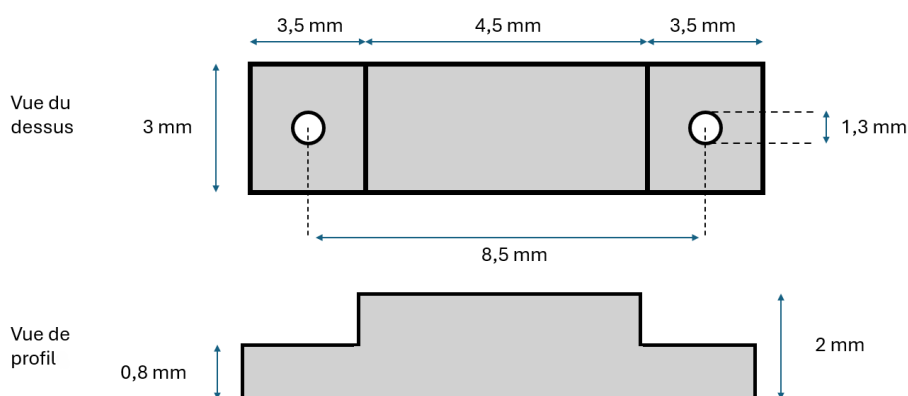


FIGURE 2.22 - Schéma de la pièce en molybdène conçue pour remplacer l'électrode à la masse sur le porte-échantillon en courant direct pour réaliser les mesures en diffraction X en incidence rasante. La hauteur des écrous étant de 1 mm, le faisceau n'est pas bloqué de ce côté.

2.5.5 Dispositif expérimental : la ligne SIXS

Toutes nos mesures de GIXD ont été réalisées sur la ligne de lumière SIXS à SOLEIL. Le dispositif expérimental comprend un plateau tournant sur lequel sont installées les chambres UHV et le diffractomètre (**Fig. 2.23**). La rotation permet de changer l'angle d'incidence du faisceau avec la surface de l'échantillon. Le diffractomètre permet d'orienter le détecteur en γ et δ et de faire tourner l'échantillon sur 360° (angle ω) (**Fig. 2.16**). L'échantillon est lui-même fixé sur un hexapode permettant d'orienter la normale de l'échantillon suivant l'axe de rotation de ω , et de positionner le centre de la surface de l'échantillon à l'intersection du faisceau incident.

Cette ligne de lumière permet le choix de l'énergie des photons incidents de 5 à 25 keV et offre un flux de photons à 15 keV de $3 \cdot 10^{12}$ ph/s . La taille du faisceau focalisé sur l'échantillon est d'environ 100 microns. Le pouvoir de résolution de la ligne pour une énergie E de

20 keV est de l'ordre de $E/\Delta E \sim 10^4$.

Nous avons utilisé une énergie de photons X incidents de 18,4 keV pour l'acquisition de nos mesures.

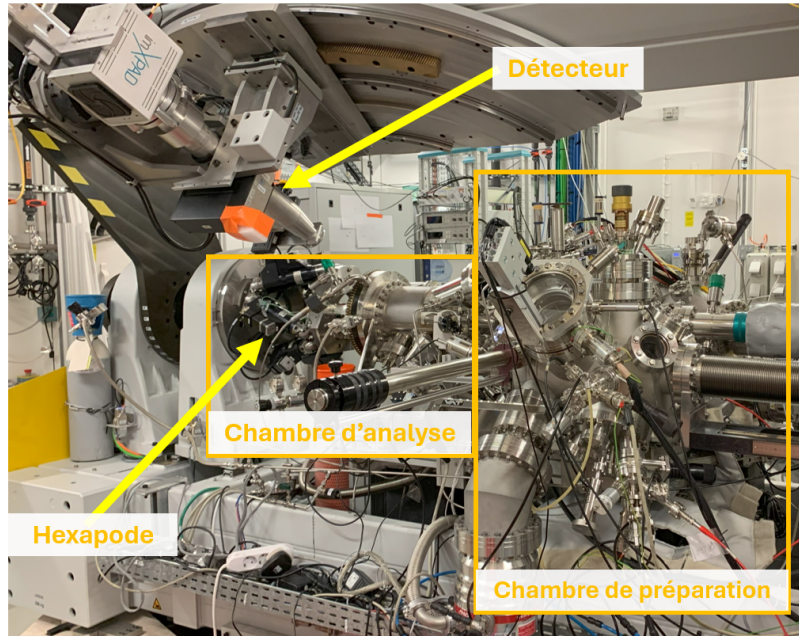


FIGURE 2.23 - Montage de diffraction X en incidence rasante de la ligne de lumière SIXS du synchrotron SOLEIL.

2.6 LA SPECTROMÉTRIE DE RÉTRODIFFUSION DE RUTHERFORD

La technique de rétrodiffusion de Rutherford a été développée par Ernest Rutherford au début du 20ème siècle et a notamment permis la formulation de la diffusion de Coulomb pour les sections efficaces différentielles (Eq. 2.24) [142].

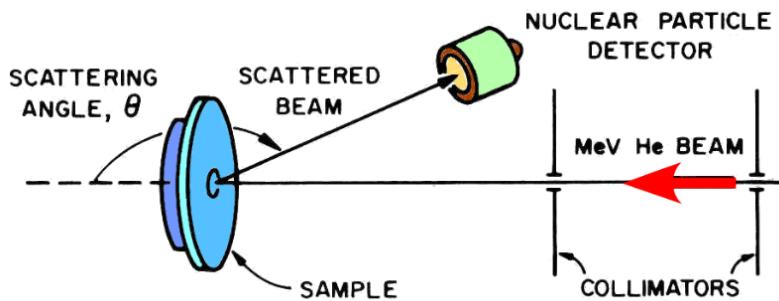


FIGURE 2.24 - Schéma du principe expérimental de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford. Image issue de [143].

2.6. LA SPECTROMÉTRIE DE RÉTRODIFFUSION DE RUTHERFORD

Le principe de la technique de spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) est de placer un solide sur le trajet d'un faisceau d'ions monoénergétique (des ions ${}^4\text{He}^+$ pour nos mesures) provenant d'un accélérateur d'ions. Certains des ions sont diffusés élastiquement par les atomes de la surface tandis que d'autres pénètrent dans le solide, perdent de l'énergie et sont rétrodiffusés à différentes profondeurs. La rétrodiffusion des ions ${}^4\text{He}^+$ permet de distinguer les masses atomiques des éléments du solide en fonction de l'énergie détectée des particules rétrodiffusées et ainsi d'étudier la composition élémentaire des solides.

$$E_1 = k \cdot E_0 \quad (2.22)$$

Le processus de collision est ici élastique, ce qui signifie qu'il y a conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique totale. Ainsi, le rapport de l'énergie entre avant et après la collision peut être exprimé par le facteur cinématique k , qui dépend de l'angle de rétrodiffusion θ (**Fig. 2.24**), de la masse M_1 de l'ion ${}^4\text{He}^+$ ainsi que de la masse de l'atome cible M_2 (**Eq. 2.23**) [144-147].

$$k = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2.23)$$

La section efficace différentielle de rétrodiffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ associée à la collision est calculée à partir du numéro atomique de l'ion ${}^4\text{He}^+$ et de l'élément diffusant, ainsi qu'avec l'angle de rétrodiffusion θ et l'énergie cinétique des ions incidents E_0 (**Eq. 2.24**).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{(\sin[\theta/2])^4} \quad (2.24)$$

L'intensité du signal rétro-diffusé est proportionnelle à la section efficace d'interaction et à la quantité d'atomes de l'élément détecté. La combinaison de ces informations permet une mesure précise et quantitative de la densité d'atomes présents en surface de l'échantillon mesuré.

2.6.1 Dispositif expérimental : SAFIR

La plateforme SAFIR est équipée de plusieurs chambres, sous vide poussé ou sous ultravide, et exploite des faisceaux d'ions ${}^4\text{He}^+$ issus d'un accélérateur de type Van de Graaff (**Fig. 2.25**)[148].

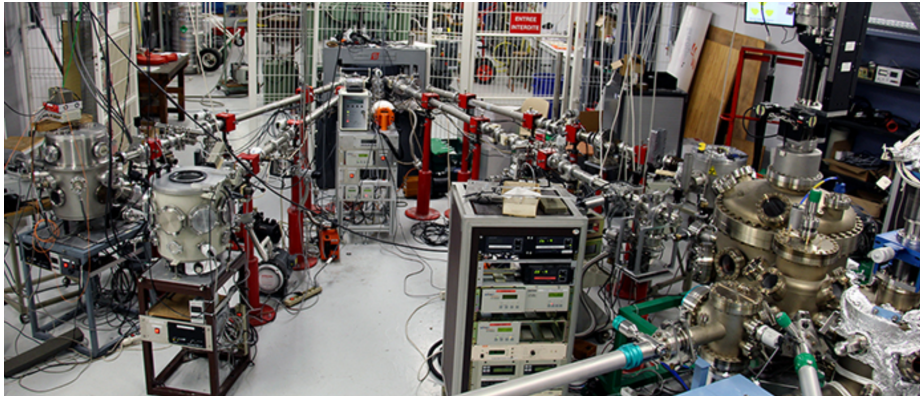


FIGURE 2.25 - *Vue d'ensemble de la plateforme SAFIR avec un accélérateur Van de Graaff derrière la grille.*

Les mesures RBS ont été réalisées sur cette plateforme pour une énergie cinétique des ions incidents de 2 MeV et avec un angle de rétrodiffusion de 165° .

2.7 MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

Il existe un grand nombre de montages expérimentaux utilisés en sciences des surfaces, avec plusieurs méthodes et outils de préparation d'échantillons largement employés. L'image visible sur la figure 2.26 représente le montage expérimental que j'ai le plus souvent utilisé durant ma thèse : le VT STM omicron détenu par l'équipe Spectroscopie des Nouveaux États Quantique (SNEQ) de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP).

Ce montage est composé d'une chambre d'analyse STM, d'une chambre de préparation d'échantillons ainsi que d'un sas pour introduire et retirer les échantillons ou les pointes STM. Ces trois zones sont séparées par des vannes pour assurer la préservation du vide. Pour maintenir l'ultravide, plusieurs types de pompes sont utilisés : une pompe primaire, deux pompes turbomoléculaires, placées respectivement sur le sas et la chambre de préparation, une pompe ionique et une pompe NEG dans la chambre de STM.

La chambre de préparation est équipée de plusieurs sources pour le dépôt d'éléments en surface des échantillons. Il y a un évaporateur thermique (knudsen) de plomb, composé d'un

2.7. MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

creuset contenant l'évaporant entouré d'une résistance chauffante, ainsi qu'un échantillon de silicium fixé sur un passage de courant, porté à 1200°C par effet Joule et qui fait office de source de silicium.

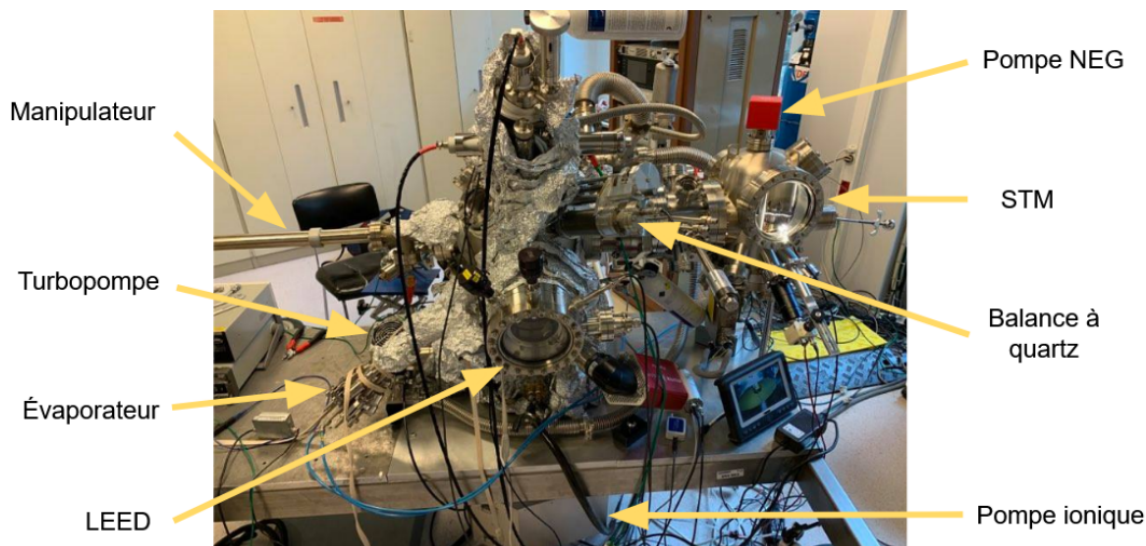


FIGURE 2.26 - Image annotée du VT STM : montage expérimental constitué d'une chambre de préparation, d'une chambre d'analyse STM et d'un sas.

La chambre contient également un spectromètre de masse permettant une identification des éléments présents dans l'atmosphère de la chambre, une micro-balance à quartz pour la calibration des dépôts, un canon à ions pour le nettoyage des surfaces en effectuant un décapage avec un flux d'ions d'argon accélérés, une jauge ionique permettant de déterminer la pression via l'ionisation par un filament du gaz résiduel présent dans la chambre et un appareil de LEED permettant une vérification rapide de la périodicité à grande échelle présente en surface de l'échantillon. La canne de transfert de la chambre est équipée pour le recuit des échantillons par courant direct au-dessus de 1200°C, ainsi qu'avec un four en PBN permettant un recuit jusqu'à 800°C. La mesure de température s'effectue avec un pyromètre placé sur une fenêtre en face des échantillons et avec un thermocouple placé sur la canne de transfert. Il est à noter qu'une émissivité de 0,66 est utilisée pour mesurer la température des échantillons de SiC.

L'ensemble est posé sur quatre pieds à air comprimé permettant de réduire les vibrations susceptibles de perturber la mesure STM.

En plus de ce montage, un autre STM a été utilisé durant cette thèse dans l'équipe Physico-chimie et dynamique des Surfaces (PHYSUF). Ce microscope est un STM VT omicron environnemental optimisé pour permettre des mesures pendant les dépôts sur la surface. Cela permet le balayage de la pointe STM en surface d'un échantillon pendant l'évaporation et donc de pouvoir suivre le processus de croissance des structures de surface en direct.

Chapitre 3

RÉSULTATS : STRUCTURES DE PLOMB (3×3) FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3×3)-SiC(0001)

Table des matières

3.1	LA RECONSTRUCTION DE SURFACE (3×3)-SiC(0001)	57
3.1.1	Observation en microscope à effet tunnel de la reconstruction (3×3)-SiC(0001)	57
3.1.2	Structure atomique de la reconstruction de surface (3×3)-SiC(0001)	60
3.2	DIAGRAMME DE PHASE DES STRUCTURES DE PLOMB OBSERVÉES EN STM	64
3.2.1	Préparation de la surface	64
3.2.2	Premier stade d'adsorption de plomb sur la (3×3)-SiC	65
3.2.3	La phase (3×3) $_{Pb}^T$ triangulaire de plomb	67
3.2.4	La phase (3×3) $_{Pb}^H$ "nid d'abeille" de plomb	70
3.2.5	Taux de couverture des phases de plomb	73
3.2.6	Les îlots de plomb 3D	75
3.3	MESURE PRÉCISE DE LA QUANTITÉ DE PLOMB PRÉSENT EN SURFACE EN SPECTROMÉTRIE DE RÉTRO-DIFFUSION DE RUTHERFORD	77
3.4	MESURES RÉALISÉES EN PHOTOÉMISSION X SUR LE SYSTÈME Pb / (3×3)-SiC(0001)	81
3.5	ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3×3)-SiC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE	90
3.5.1	Mesure de la surface reconstruite (3×3)-SiC(0001)	90
3.5.2	Mesures sur la surface reconstruite (3×3) $_{Pb}$	96
3.6	CONCLUSION SUR LA STRUCTURE ATOMIQUE DES PHASES DE PLOMB	112

3.1 LA RECONSTRUCTION DE SURFACE (3×3)-SiC(0001)

La reconstruction de surface (3×3)-SiC(0001) a été largement étudiée ces 30 dernières années par de nombreuses équipes en science des surfaces. La détermination de sa structure atomique a été le résultat d'une recherche approfondie impliquant plusieurs méthodes expérimentales, notamment la STM [91, 94] et la GIXD [149]. La combinaison de ces travaux expérimentaux et des simulations numériques réalisées ultérieurement, ont conduit à l'élaboration de plusieurs modèles structuraux [91, 93, 150, 151].

Dans cette partie, nous présenterons les surfaces obtenues après dépôts de plomb sur la reconstruction (3×3)-SiC(0001), ainsi que les analyses réalisées sur les structures de plomb ainsi formées (cf. partie 3.2.4). Toutes les images STM présentées dans cette partie ont été obtenues pendant cette thèse.

3.1.1 Observation en microscope à effet tunnel de la reconstruction (3×3)-SiC(0001)

La reconstruction de surface (3×3)-SiC fut observée pour la première fois par Kaplan en LEED en 1989 [96] et en STM par Kulakov en 1996 [91] sur un substrat de 6H-SiC(0001).

Cette reconstruction présente la même symétrie hexagonale que son substrat, avec cependant, une périodicité qui est trois fois plus grande que celle de la structure de volume, comme on peut le constater sur le cliché LEED figure 3.8a. Ainsi, le paramètre de maille dans la direction parallèle à la surface de la structure (3×3)-SiC(0001) est de $a_3^{SiC} = b_3^{SiC} = 9,24 \text{ \AA}$, soit trois fois celui du substrat qui est lui de $a_0^{SiC} = b_0^{SiC} = 3,08 \text{ \AA}$.

La topographie de cette structure, visible en STM, présente un réseau de symétrie hexagonale dont le paramètre de maille est observable directement par la distance entre deux maximums d'intensité sur les images STM (**Fig. 3.1**). La maille unitaire de la structure (3×3)-SiC(0001) est ainsi représentée sur la figure 3.1a. La corrugation la reconstruction (3×3)-SiC mesurée sur cette image STM est de $1,15 \pm 0,1 \text{ \AA}$ (**Fig. 3.1d**).

Les différentes marches de la surface reconstruite (3×3)-SiC sont séparées par une différence de hauteur qui est un multiple de la distance entre deux plans de Si ou de C dans le volume du 6H-SiC. Cette distance entre les bicouches est de $2,52 \text{ \AA}$. En plus de la présence de défauts dans le réseau, on remarque également des différences de contraste dans la structure de la reconstruction (3×3)-SiC, visibles sur l'image b de la figure 3.1. Les diffé-

rents profils de hauteur réalisés sur ce type d'images, nous apprennent que ces différences de contraste correspondent à des variations de profondeurs apparentes comprises entre 0,6 et 1,9 Å (**Fig. 3.1b**). L'un de ces profils est affiché sur la figure 3.1d.

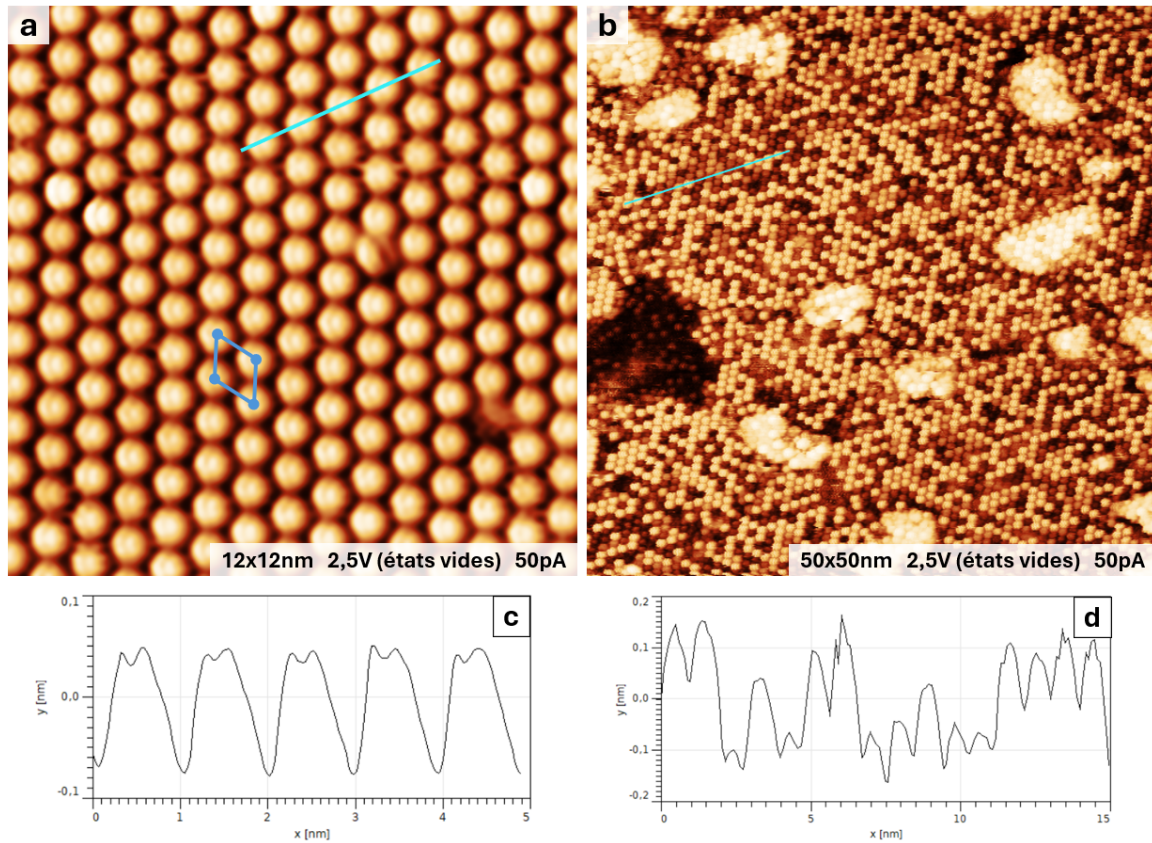


FIGURE 3.1 - Images STM de la reconstruction (3×3) -SiC(0001). (a) La maille unitaire (3×3) est représentée en bleu. La pointe STM utilisée pour la mesure est légèrement double. (b) Image à grande échelle de la (3×3) -SiC avec des différences de contraste visibles dans le réseau. Les profils obtenus le long des segments tracés en bleu sont placés sous les images. Le profil (c) montre une corrugation de la reconstruction (3×3) -SiC d'une hauteur apparente de $1,2 \pm 0,1$ Å.

Il est important de souligner que ce type de différence de contraste dépend de la pointe STM employée. On constate en effet que sur des images STM réalisées sur la même surface avec différentes pointes, ces variations sont absentes (**Fig 3.1a**, **Fig 3.2**). En tenant compte de ce fait et des "profondeurs" mesurées, on peut supposer que ces variations ne sont pas dues à des marches de SiC ou à des défauts, mais à une interaction avec la surface mesurée dépendant spécifiquement de la pointe utilisée. Le protocole utilisé pour préparer les pointes étant le même dans les deux cas, la reproductibilité de cette observation est un peu aléatoire.

Il est plus probable qu'une molécule ait été absorbée sur la pointe.

D'après G. Baffou [151], la présence de ces différences de contraste dans le réseau pourrait s'expliquer par l'existence d'une hétéro-chiralité dans la reconstruction de surface (3×3) -SiC : "*La présence de domaines sombres et clairs pourrait être la signature de domaines d'hélicité droite et gauche auxquels la pointe pourrait être sensible de façon différente* [94]". La structure hétéro-chirale de la reconstruction (3×3) -SiC est détaillée plus loin, partie 3.1.2.

Nos images STM ne montrent pas de changement apparent en sondant les états vides ou les états pleins de la reconstruction (3×3) -SiC (**Fig. 3.2**), en accord avec les observations présentes dans la littérature [94, 131].

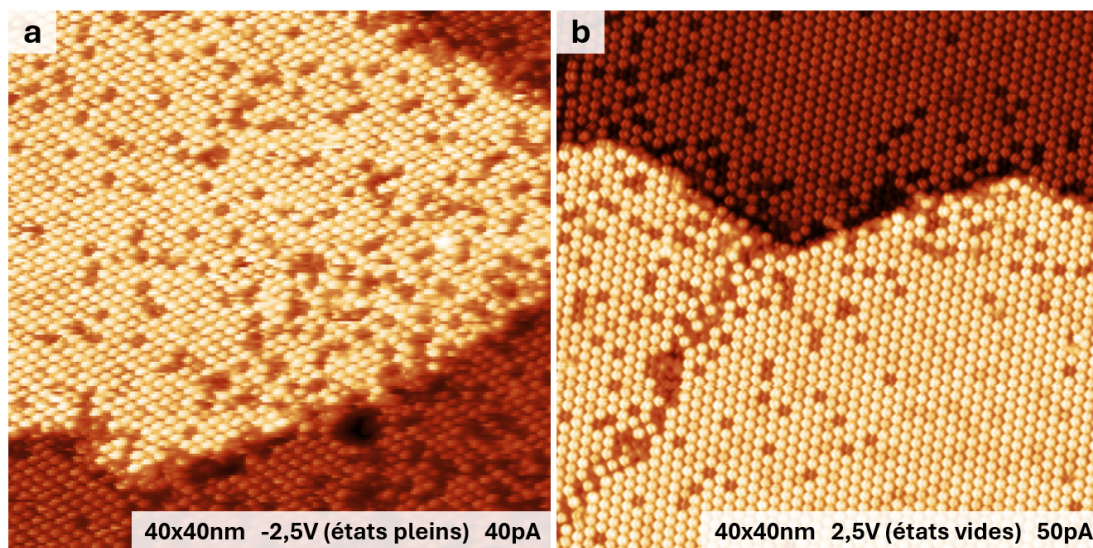


FIGURE 3.2 - Images STM de la reconstruction (3×3) -SiC(0001). La structure ne présente pas de changement apparent en STM en sondant (a) les états pleins et (b) les états vides. Les positions sombres dans la structure correspondent à la présence de défauts.

Le dépôt d'une plus grande quantité de silicium conduit à la formation d'îlots de silicium cristallin sur les terrasses reconstruites (3×3) -SiC, ce qui rend compte du mode de croissance Stranski-Krastanov du silicium sur la surface de 6H-SiC (**Fig. 3.3**) [152-154].

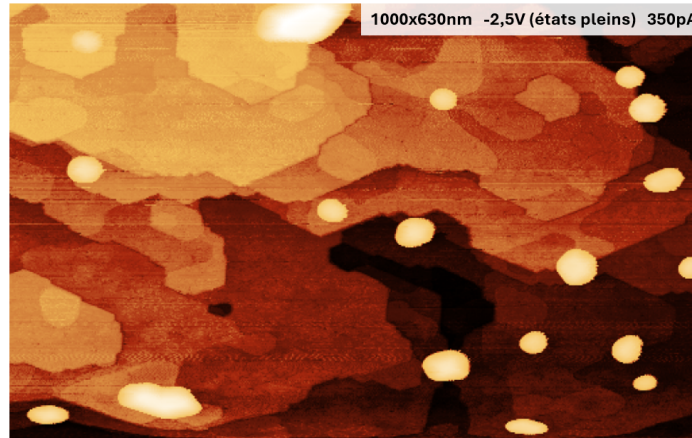


FIGURE 3.3 - Image STM d'une surface de 6H-SiC(0001) reconstruite (3×3) sur laquelle des îlots de silicium sont visibles. Surface préparée par un dépôt de 2 ML de silicium sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

3.1.2 Structure atomique de la reconstruction de surface (3×3) -SiC(0001)

La structure atomique de la (3×3) -SiC a été l'objet d'un long débat depuis la première proposition de structure par Kaplan en 1989 [96]. Le modèle atomique qui fait consensus a été proposé par Starke en 1998 [93] et est représenté sur la figure 3.4.

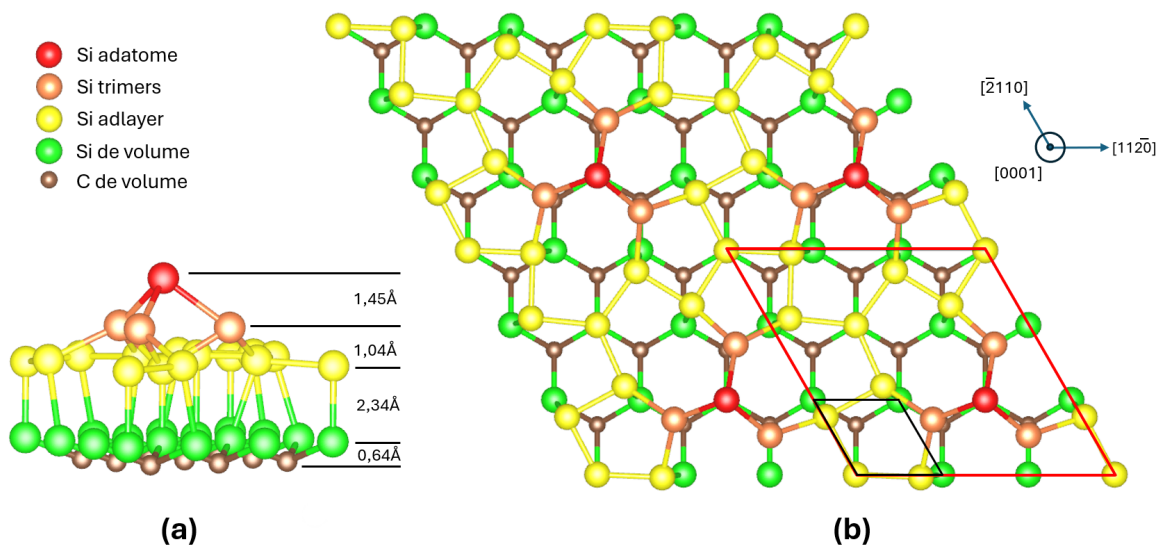


FIGURE 3.4 - Structure atomique de la reconstruction (3×3) -SiC. La structure est représentée d'après le modèle relaxé de Starke. (a) Une maille de (3×3) -SiC vue en coupe. Les espacements entre les sous-couches sont donnés à droite. (b) Structure vue du dessus avec la maille de la reconstruction de surface (3×3) -SiC représentée en rouge, celle du volume du SiC (1×1) trois fois plus petite en noir.

Le modèle de Starke est composé de 13 atomes de silicium répartis en trois niveaux (**Fig. 3.4a**). Tout d'abord, 9 atomes de silicium formant une couche appelée adlayer (en jaune sur la figure 3.4) au-dessus du substrat de SiC. Par-dessus l'adlayer, trois atomes de silicium sont disposés en trimère (en orange sur la figure 3.4), eux-mêmes surmontés par un adatome de silicium (en rouge sur la figure 3.4) qui vient "couronner" la structure de la maille (**Fig. 3.4a**). La structure de surface formée après relaxation du réseau exhibe différentes formes, visibles sur le modèle, figure 3.4b. On y voit notamment trois heptagones formés par des atomes de Si et dont l'un des sommets est l'adatome de Si. On distingue également trois pentagones par maille dont un de leurs sommets est un atome de Si provenant d'un trimère. La croissance de cette structure nécessite, au minimum, le dépôt de 1,8 ML de silicium sur une surface de 6H-SiC non reconstruite.

Ce modèle a toutefois été complété en 2009 par G. Baffou [151], qui montre que la reconstruction (3×3) -SiC présente une hétéro-chiralité, avec une alternance de la maille de Starke et de sa chiralité opposée (**Fig. 3.5**). Cette hétéro-chiralité pourrait, selon lui, expliquer la présence des différences de contraste dans le réseau sur une marche, comme ce que l'on peut observer sur l'image 3.1b. Ces deux modèles sont constitués du même nombre d'atomes.

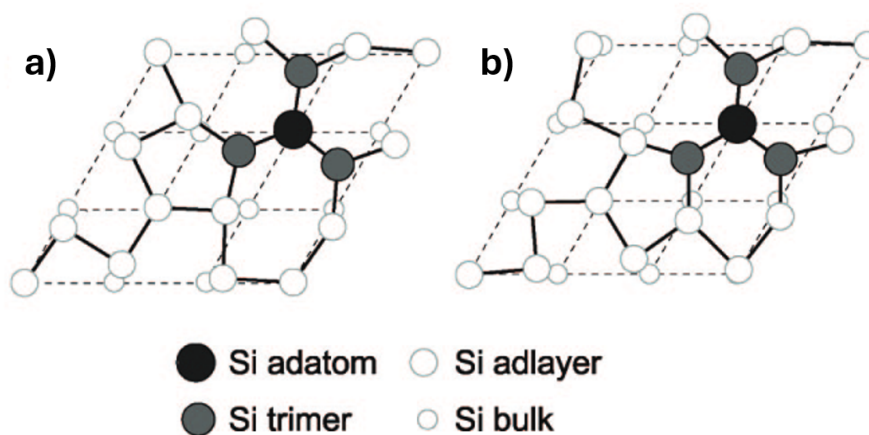


FIGURE 3.5 - Schémas de la structure atomique des mailles unitaires dans la reconstruction (3×3) de Starke avec les isomérisations possibles. (a) Maille unitaire de Starke sans relaxation. (b) Modification de certaines liaisons chimiques, donnant une maille unitaire de chiralité opposée. Les lignes pointillées en forme de losange représentent la maille unitaire 1×1 . Issue de [151].

Il existe encore un autre modèle proposé en 2006 par Yun Li [150], qui a pour particularité

de présenter la même structure atomique que le modèle de Starke, mais sans l'adatom ; ce qui en fait un modèle à 12 atomes de silicium par maille.

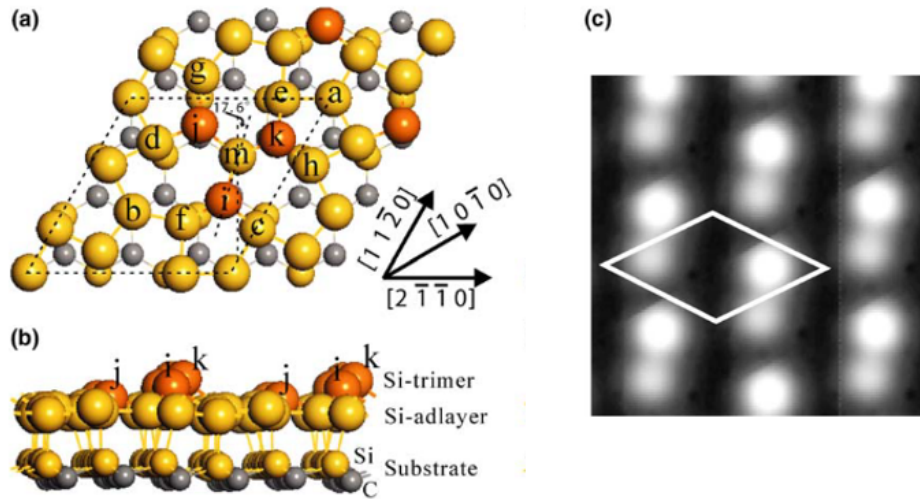


FIGURE 3.6 - Illustration schématique de la structure de surface relaxée pour le modèle sans adatome de la reconstruction (3×3) du 6H-SiC(0001) : (a) et (b) vues de dessus et de côté. (c) Image STM simulée à partir du modèle sans adatome pour les états pleins. La maille (3×3) -SiC est représentée par un losange blanc. Images issues de [150].

On peut comparer les modèles avec les mesures de diffraction X réalisées par Aoyama en 2003 [149] et leurs cartes de Patterson associées. La carte de Patterson d'une reconstruction de surface est définie d'après la fonction de Patterson, qui est égale à la fonction d'autocorrélation de la densité électronique [155]. Chaque point de la carte définit un vecteur qui représente une distance interatomique et une orientation.

La figure 3.7 représente les cartes de Patterson associées aux différents modèles, à comparer avec la carte associée aux mesures de diffraction X d'Aoyama. La meilleure adéquation, visible figure 3.7 est avec le modèle de Li.

Cependant, les images STM simulées à partir de leur modèle présentent une brisure de la symétrie trois (**Fig. 3.6c**) et ne correspondent pas aux images STM provenant de la littérature, ainsi qu'à celles obtenues pendant cette thèse (**Fig. 3.2**).

Le modèle de Starke est le modèle considéré comme le plus fiable par la majorité des auteurs [72, 94, 126, 156].

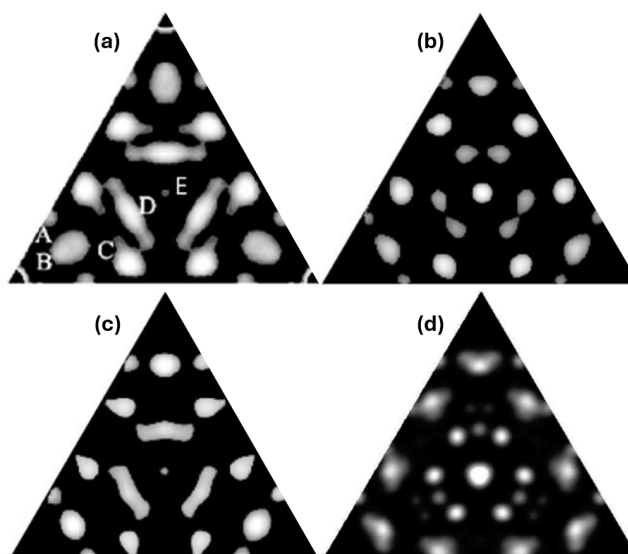


FIGURE 3.7 - (a) Carte de Patterson expérimentale issue des données de diffraction X de Aoyama [149], et cartes de Patterson provenant de simulation DFT à partir (b) du modèle de Starke [88], (c) du modèle de Li [150] et (d) du modèle de Baffou [151].

3.2 DIAGRAMME DE PHASE DES STRUCTURES DE PLOMB OBSERVÉES EN STM

Une fois la préparation de la reconstruction de surface (3×3) -SiC maîtrisée et optimisée pour un minimum de défauts et d'amas de silicium visibles en STM, nous déposons du plomb et étudions sa réorganisation sur la surface.

3.2.1 Préparation de la surface

Deux méthodes de dépôts ont été utilisées pour la croissance de ces surfaces : le dépôt par évaporation thermique (knudsen) et le dépôt par bombardement électronique avec ou sans suppression d'ions, ce qui, comme nous le verrons dans la partie 3.2.4, a une forte influence sur la formation de certaines structures.

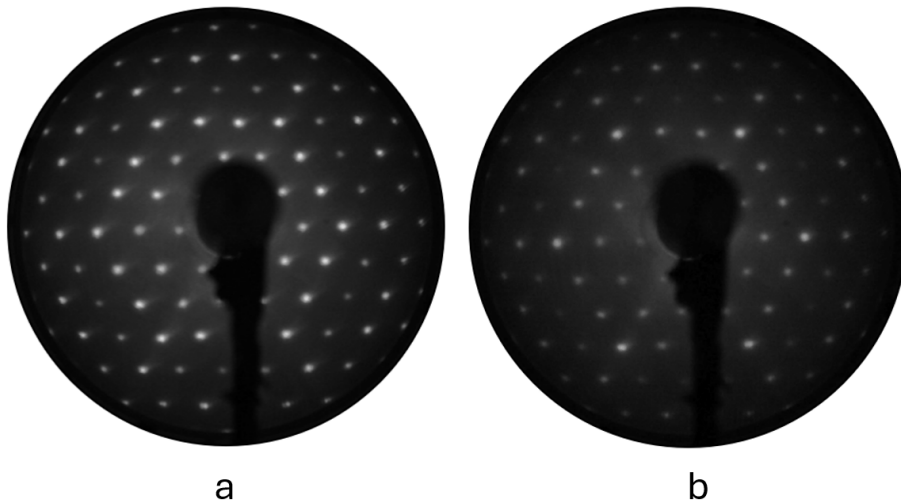


FIGURE 3.8 - Diagrammes LEED obtenus à 120 eV. (a) Reconstruction (3×3) -SiC(0001). (b) Surface après le dépôt d'une monocouche de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC.

Après dépôt de plomb, avec ou sans recuit, le diagramme du LEED ne présente aucun changement dans la périodicité présente en surface (**Fig. 3.8**). On note cependant une baisse de l'intensité des taches de diffraction par rapport au fond diffus, signe d'une moins bonne organisation cristalline en surface. Cela peut être dû à une plus grande quantité de défauts dans la structure de surface, ainsi qu'à la formation d'îlots pendant le dépôt de plomb sur la surface (cf. partie 3.2.6).

3.2.2 Premier stade d'adsorption de plomb sur la (3×3) -SiC

Intéressons-nous dans un premier temps à la surface après le dépôt d'une faible quantité de plomb, inférieure à 4% de monocouche.

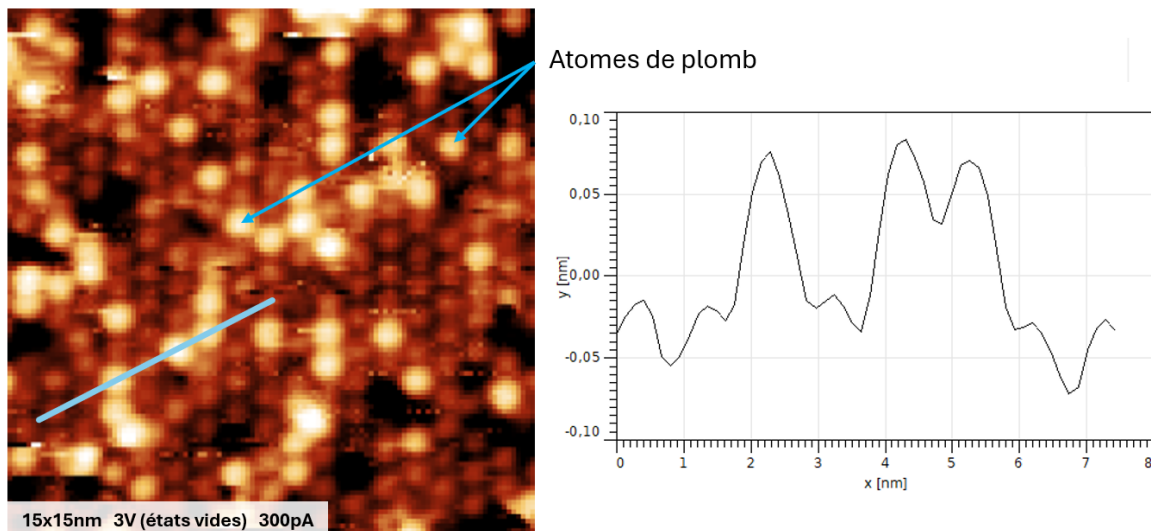


FIGURE 3.9 - Image STM obtenue après 1 min de dépôt de plomb (environ 3% de monocouche) sur la reconstruction (3×3) -SiC, sans recuit. La ligne bleu clair représente l'emplacement du profil des hauteurs apparentes, à droite.

On observe en microscopie à effet tunnel l'apparition de protubérances situées à la même position que les adatoms de silicium du réseau (3×3) -SiC, avec une hauteur apparente au-dessus du réseau sous-jacent entre 0,8 et 1,1 Å selon les zones (**Fig. 3.9**). Il semble donc que les atomes de plomb s'adsorbent sur les adatoms de silicium de la reconstruction (3×3) -SiC en position "on-top".

Nous avons, par la suite, utilisé un montage qui permet le balayage de la pointe pendant le dépôt de plomb pour observer en STM l'évolution de la surface (cf. partie 2.3.6).

Il y a trois sites d'adsorption possibles sur une surface reconstruite (3×3) -SiC(0001). Leur proportion a été évaluée pour la surface visible sur l'image STM (d) de la figure 3.10. Ainsi, 23% des sites correspondent à des défauts dans la structure de la (3×3) -SiC tandis que le reste des sites correspondent à des adatoms de silicium de la structure (3×3) -SiC. On remarque également que 63% des sites correspondent à des adatoms voisins d'au moins un défaut et que 14% des sites correspondent à des adatoms qui ne sont pas proches voisins d'un défaut.

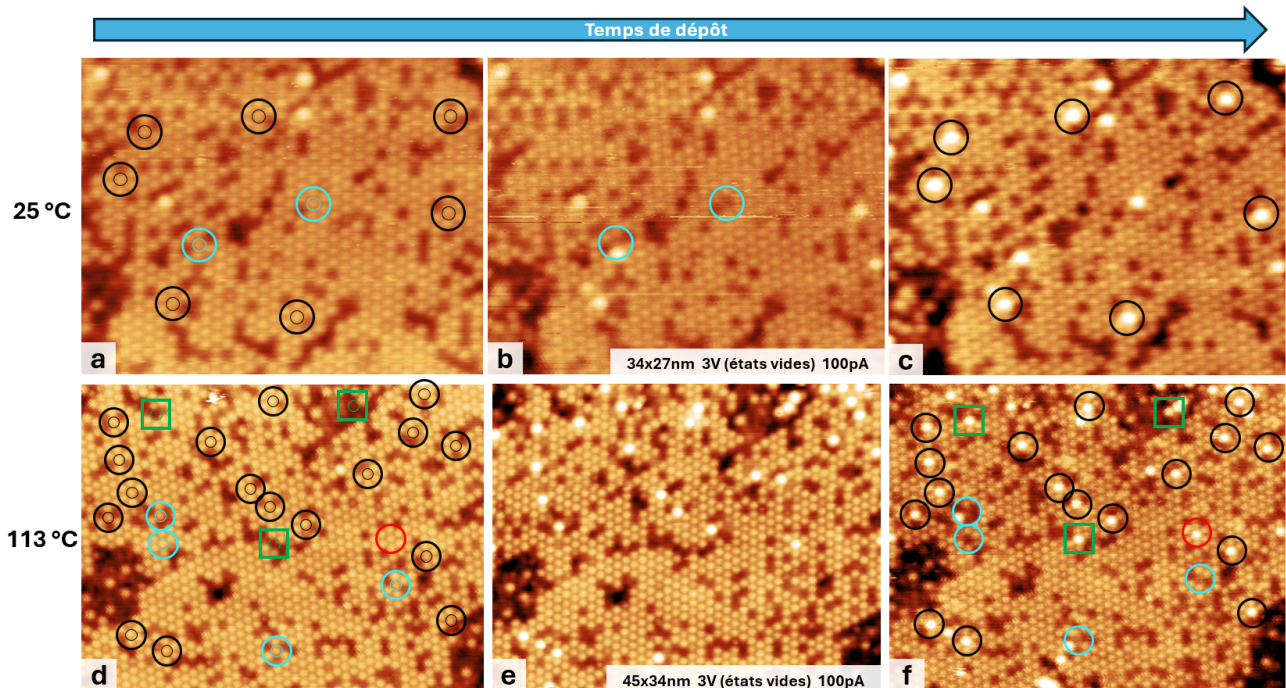


FIGURE 3.10 - Images STM de la surface reconstruite (3×3) -SiC obtenues pendant le dépôt de plomb par bombardement électronique (sans suppresseur d'ions) pour deux températures de surface. Les images (a-c) ont été obtenues sur une surface à température ambiante tandis que les images (d-f) ont été obtenues sur une surface maintenue à 113°C . Durant le dépôt, des atomes de plomb sont adsorbés sur différents sites de la structure (3×3) -SiC, toujours en position "on-top" des adatoms de silicium. Les cercles en noir soulignent certains des atomes de plomb adsorbés sur un site voisin d'un défaut. Le cercle en rouge souligne une adsorption de plomb sur un site non voisin d'un défaut. Les carrés en vert soulignent une adsorption de plomb sur un défaut de la structure (3×3) -SiC. Les cercles en bleu clair soulignent la création de nouveaux défauts dans la structure de la (3×3) -SiC pendant le dépôt. Toutes les images STM acquises pour une température de surface donnée ont été obtenues dans les mêmes conditions pendant le dépôt et sur la même zone.

Nous avons repéré sur la figure 3.10, les différents sites d'absorption sur lesquels les 47 atomes de plomb déposés durant l'acquisition des images se sont fixés. Quand on évalue la proportion de ces sites, on remarque que 89% des atomes de plomb déposés sur la surface sont adsorbés sur des sites adatoms voisins de défaut (en noir dans la figure 3.10), 8% sont adsorbés sur des défauts (en vert dans la figure 3.10) et 3% sont adsorbés sur des sites adatoms non voisins de défauts (en rouge dans la figure 3.10).

Il n'est pas évident de déterminer s'il existe une adsorption préférentielle sur les sites adatoms voisins de défauts ou éloignés de défauts. La prédominance de sites d'adatoms voisins de défauts dans la structure (3×3) -SiC pourrait conduire à un biais en faveur d'une adsorption sur ces sites. Il faudrait un plus grand échantillon d'atomes de plomb pour avoir une meilleure statistique. La difficulté réside dans le fait qu'à mesure que l'on augmente la quantité de plomb déposée, la surface devient plus difficile à imager et qu'il devient plus difficile de discerner les positions précises des atomes de plomb sur le réseau de (3×3) -SiC. Ce problème est détaillé dans la suite (cf. partie 3.2.4). Refaire ces mesures sur une surface reconstruite (3×3) -SiC ayant moins de défauts pourrait également permettre de déterminer l'existence ou non d'une adsorption préférentielle entre les sites voisins de défauts et éloignés de défauts.

Il apparaît également que la variation de la température de la surface pendant ou après le dépôt ne semble pas avoir d'influence sur le site de l'adsorption. De plus, aucune mobilité des atomes de plomb isolés n'est constatée après leur adsorption sur un adatome de silicium pour une surface maintenue à 140°C pendant 56 minutes. Durant le dépôt, il peut y avoir création de nouveaux défauts dans la structure de la (3×3) -SiC, bien que les occurrences soient rares (encadrées en bleu clair dans la figure 3.10). Il est difficile de cerner la cause de l'apparition de ces nouveaux défauts, mais une explication possible est la création de défauts dans la structure par des ions de plomb véloces générés pendant l'évaporation par bombardement électronique. Cette explication est soutenue par le fait que le suivi en STM d'une zone reconstruite (3×3) -SiC, sans évaporation de plomb, ne révèle l'apparition d'aucun nouveau défaut dans la structure au cours du temps, même après plusieurs heures. Il est également possible qu'il y ait des substitutions des adatoms de silicium par des atomes de plomb sur certains sites. L'intensité des protubérances pourrait n'être que très peu modifiée et il serait alors difficile de les identifier sur les images STM.

3.2.3 La phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$ triangulaire de plomb

L'augmentation de la quantité de plomb déposée durant l'acquisition des images STM permet de constater l'apparition d'une phase organisée de plomb, à partir d'environ 10% de ML de plomb déposé (**Fig. 3.11c**).

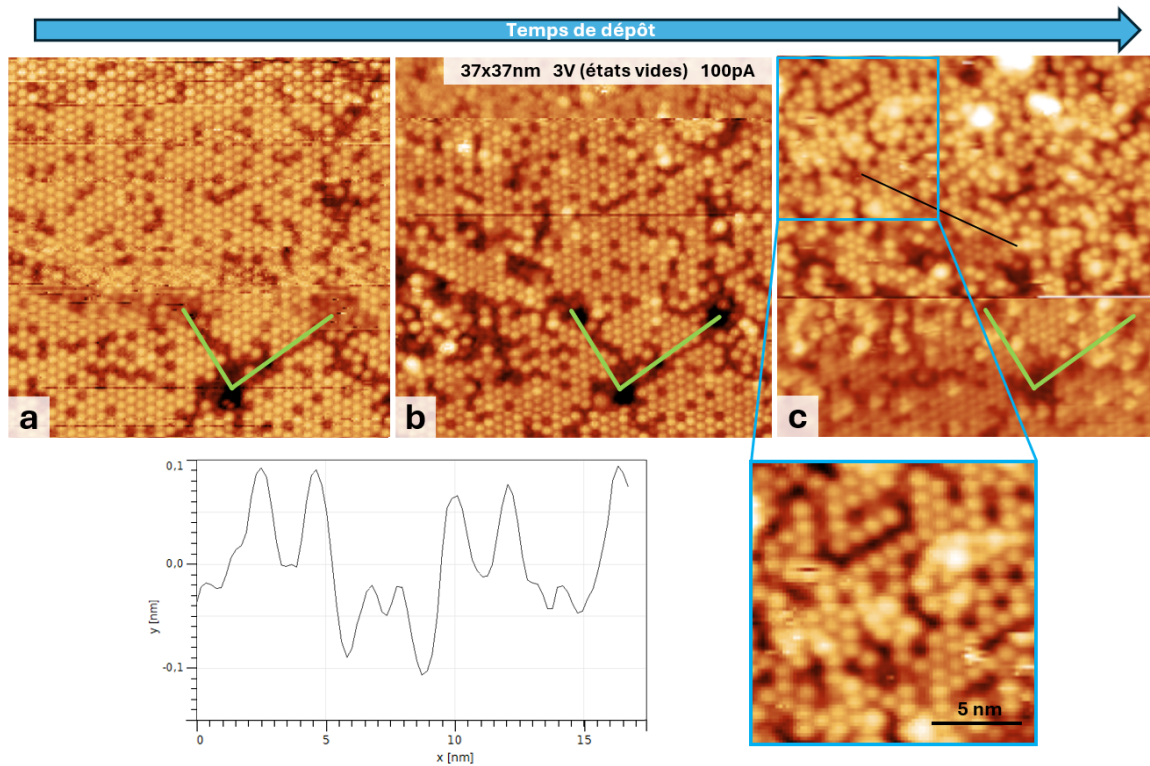


FIGURE 3.11 - Images STM obtenues pendant le dépôt de plomb sur une surface reconstruite (3×3) -SiC et maintenue à 140°C . Images obtenues : (a) avant dépôt, (b) après 11 minutes de dépôt et (c) après 15 minutes de dépôt. Les lignes vertes indiquent un point de référence sur la surface. L'image (c) montre la première apparition de la phase de plomb triangulaire $(3 \times 3)_{\text{Pb}}^{\text{T}}$ formée en épitaxie sur la (3×3) -SiC, pour une quantité de plomb d'environ 10% de ML localement. La phase de plomb est mieux visible dans l'encart bleu. La ligne noire représente l'emplacement du profil des hauteurs sur l'image (c). La hauteur apparente de la couche de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC est de $1 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Toutes les images STM ont été obtenues dans les mêmes conditions pendant le dépôt et sur la même zone.

Cette phase est constituée des atomes de plomb adsorbés "on-top" des adatoms de silicium de la structure sous-jacente. Cela conduit à la croissance d'une structure triangulaire de plomb de périodicité (3×3) , en épitaxie sur la reconstruction (3×3) -SiC. La quantité d'atomes de plomb nécessaire pour un recouvrement complet de la surface par cette structure est donc équivalente à la quantité d'atomes de silicium présents dans les adatoms de la reconstruction (3×3) -SiC. On définit une monocouche par un plan d'atomes ayant une densité de 10^{15} at/cm^2 . Il n'y a qu'un seul adatome de silicium par maille de (3×3) -SiC. La surface de la maille étant de $7,394 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, une couverture complète de la surface par

3.2. DIAGRAMME DE PHASE DES STRUCTURES DE PLOMB OBSERVÉES EN STM

cette phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$ (notation pour la phase de plomb triangulaire de périodicité (3×3)) nécessite ainsi, un dépôt de 0,14 ML de plomb.

On remarque que la hauteur apparente de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$ par rapport au niveau de (3×3) -SiC est comprise entre 0,8 et 1,2Å selon les images et la zone considérée, ce qui correspond également à la hauteur des atomes de plomb isolés sur la surface mesurée précédemment (cf. partie 3.2.2).

Il est important de signaler que la quantité de plomb visible sur l'image 3.11c n'est pas complètement représentative de l'ensemble de la surface. Le balayage de la pointe pendant l'évaporation de plomb sur la surface cause une zone d'ombre due à la pointe, dans laquelle moins d'atomes de plomb sont déposés. C'est la raison pour laquelle il y a plus d'atomes de plomb en haut de l'image 3.12c qu'en bas.

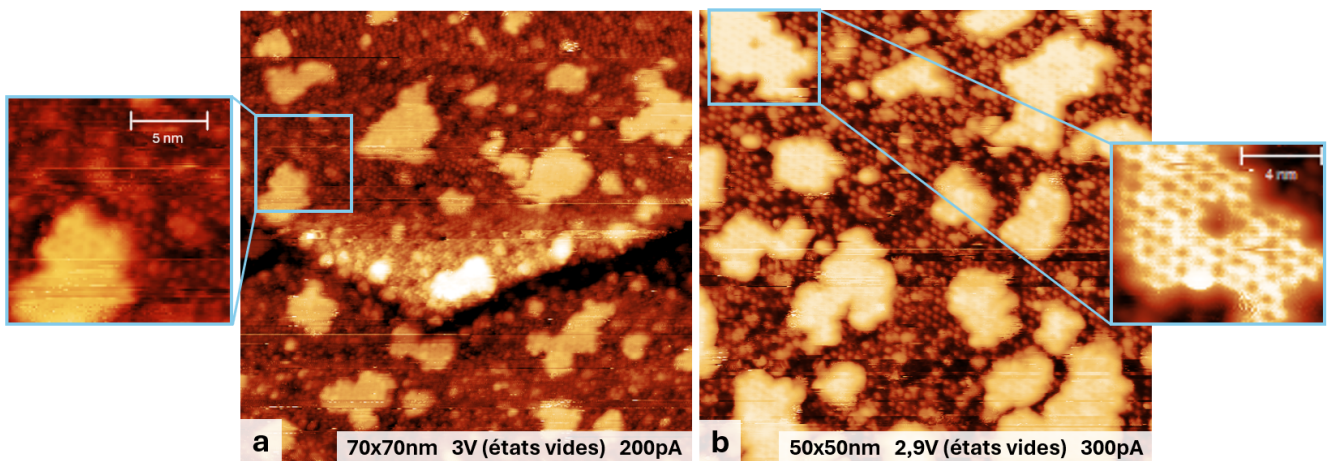


FIGURE 3.12 - Images STM obtenues après dépôts de (a) 1/3 ML et (b) 1/2 ML de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC suivi d'un recuit à 100°C. On y constate l'apparition d'une nouvelle structure organisée sur les amas de plomb formés sur la structure $(3 \times 3)_{Pb}^T$.

Lorsque l'on augmente la quantité de plomb déposée (au-delà de 14% de ML), on constate l'apparition d'amas de plomb sur la structure de plomb triangulaire $(3 \times 3)_{Pb}^T$, sur lesquels les atomes de plomb s'auto-organisent pour former une nouvelle structure de plomb (Fig. 3.12).

3.2.4 La phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$ "nid d'abeille" de plomb

Pour de plus grandes quantités de plomb déposées, deux phases de plomb coexistent (**Fig. 3.14**). Une phase triangulaire $(3 \times 3)_{Pb}^T$ formée en épitaxie sur la reconstruction (3×3) -SiC, et une phase de plomb de même périodicité (3×3) organisée en nid d'abeille (Honeycomb), que l'on nomme la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$.

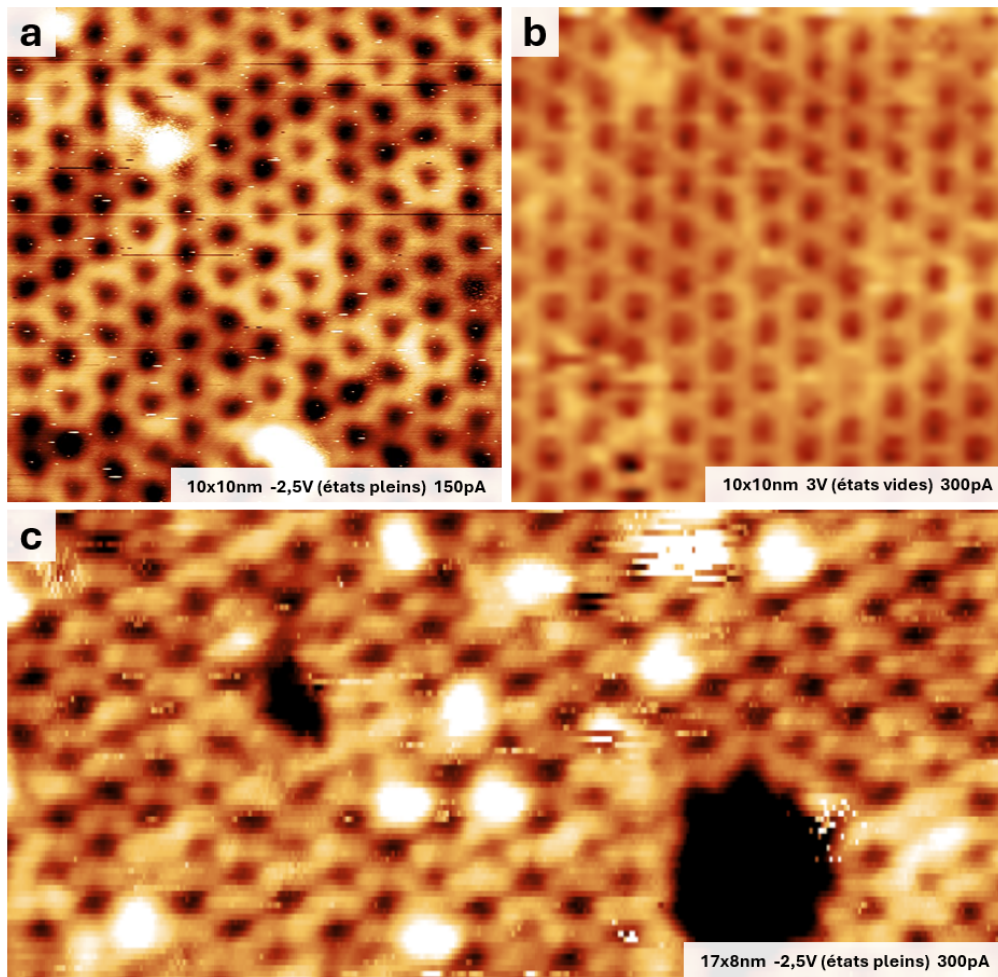


FIGURE 3.13 - Images STM de la résolution atomique de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$. Images des états pleins pour une surface préparée avec dépôt de plomb sur un échantillon maintenu à 85°C (a) et pour un échantillon préparé à température ambiante sans recuit (c). (b) Image des états vides de la phase de plomb obtenus sur un échantillon maintenu à 100°C pendant le dépôt.

La phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$, visible figure 3.13, est constituée d'un ensemble d'hexagones qui forment une structure en nid d'abeille sur la surface. Cette structure nid d'abeille est visible en STM, à la fois en sondant les états pleins et les états vides (**Fig. 3.13a et b**). La résolution de l'image

3.2. DIAGRAMME DE PHASE DES STRUCTURES DE PLOMB OBSERVÉES EN STM

3.13c nous permet de distinguer que les hexagones sont formés par six protubérances en chacun de leurs sommets. À ce stade, un modèle simple de six atomes de plomb formant un hexagone a été envisagé. Ce modèle est toutefois réfuté par les mesures présentées dans la suite (cf. partie 3.3).

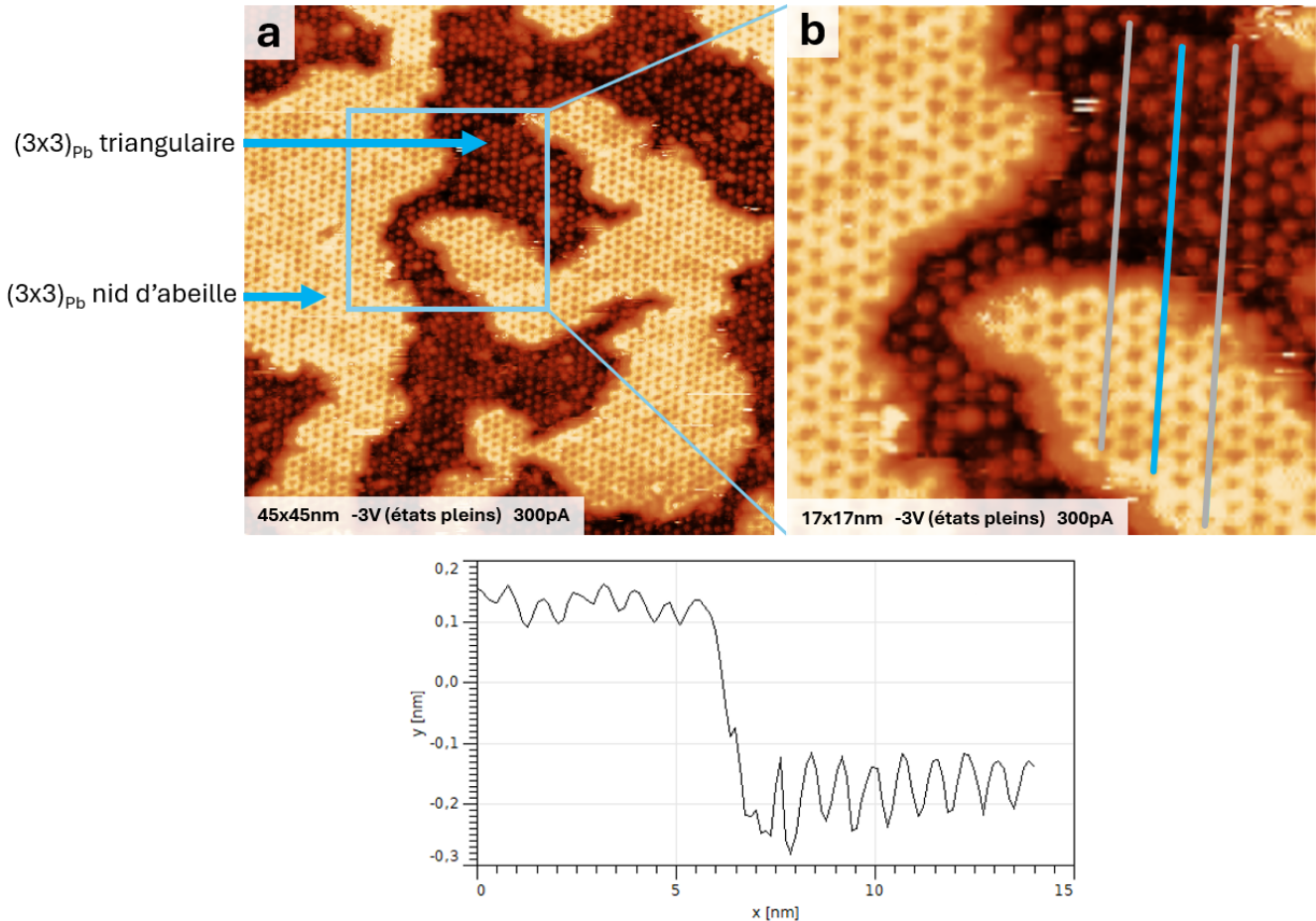


FIGURE 3.14 - Images STM obtenues après le dépôt de 0,85 ML de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC(0001) suivi d'un recuit à 100°C . (a) Les deux phases de plomb $(3 \times 3)_{Pb}^H$ et $(3 \times 3)_{Pb}^T$ coexistent sur la surface. (b) Les lignes représentées sur l'image soulignent l'alignement de la structure des deux phases de plomb. La ligne bleue représente l'emplacement du profil des hauteurs sur l'image (b). La hauteur apparente de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$ sur la phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$ est de $2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

On observe, figure 3.14b, que les centres des hexagones formant le nid d'abeille de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$ sont alignés sur les rangées atomiques du réseau de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$. Ce qui semble suggérer que les hexagones de la structure $(3 \times 3)_{Pb}^H$ sont centrés sur les atomes de plomb de la structure $(3 \times 3)_{Pb}^T$. C'est une information qui sera utile pour la détermination

de la structure atomique de la phase de plomb $(3 \times 3)_{Pb}^H$ (cf. partie 3.6).

L'apparence nid d'abeille de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$ est, comme toujours, due à la densité électronique localement sondée par la pointe. La position des maxima de densité (les protubérances visibles en STM) ne correspondent donc pas forcément à la position des atomes dans la structure, mais uniquement au maximum de recouvrement de la densité d'état électronique des atomes de la zone localement considérée. Pour identifier les positions atomiques dans la structure, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques de caractérisation de surface comme le GIXD par exemple ou/et de réaliser des simulations numériques du système contraintes par les données expérimentales (cf. parties 3.5 et 3.6).

La hauteur apparente de la phase nid d'abeille par rapport à la phase triangulaire varie selon les images STM entre 2,7 et 4,2Å (**Fig. 3.14**). Une telle variation de la hauteur mesurée peut s'expliquer par des différences dans la qualité de la pointe ou bien par des différences dans la tension ou le courant de contrôle choisi, ce qui nous ferait sonder des états différents. Le STM ne permet pas directement d'obtenir les hauteurs des structures, mais uniquement de sonder les densités d'état locales. Tout changement des états de la surface ou de la pointe peut conduire à une hauteur apparente différente visible en STM.

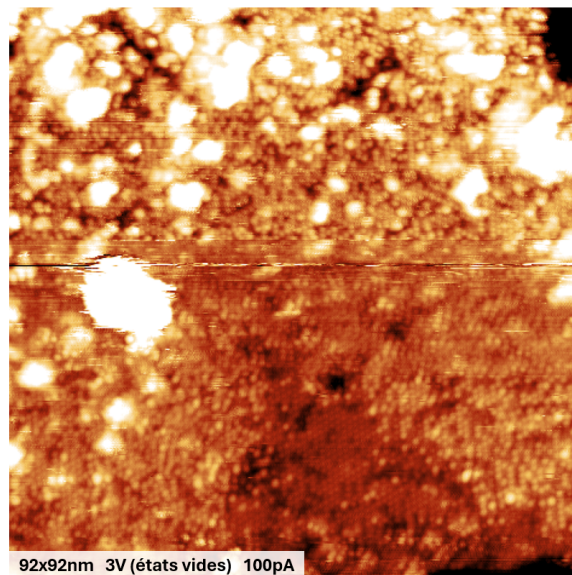


FIGURE 3.15 - Image STM obtenue après 30 minutes de dépôt de plomb avec une évaporation par bombardement électronique réalisée sans suppression des ions sur la surface visible sur l'image 3.11a.

Nous n'avons pas pu observer la formation de la phase nid d'abeille $(3 \times 3)_{Pb}^H$ pendant le dépôt de plomb (**Fig. 3.15**). On peut penser que la source de plomb par bombardement électronique utilisée n'ayant pas de suppresseur d'ions intégré, la formation de la structure $(3 \times 3)_{Pb}^H$ a pu être perturbée par des ions de plomb. Cela a déjà été observé dans l'équipe pour des dépôts de Pb sur Si(111), ainsi que pour des dépôts de Sn sur Ag(100). L'augmentation de la quantité de plomb déposée ne montre qu'un grand nombre d'amas de plomb non structure formés sur la $(3 \times 3)_{Pb}^T$, jusqu'à la recouvrir (**Fig. 3.15**).

3.2.5 Taux de couverture des phases de plomb

Dans cette partie, nous allons discuter du taux de couverture des différentes phases de plomb en fonction de la quantité de plomb déposée sur la surface.

Le mode de croissance qui intervient lors de la formation des structures de plomb sur la reconstruction de surface (3×3) -SiC(0001) est de type Stranski-Krastanov [157]. On constate dans un premier temps la formation d'une couche de mouillage de plomb (**Fig. 3.11** et **Fig. 3.16**), avant la croissance d'îlots de plomb au-dessus (**Fig. 3.15** et 3.17). Cela rejoint les études de la formation d'îlots de plomb sur une surface Si(111), où les auteurs constatent également un mode de croissance Stranski-Krastanov [158]. Ce système Pb/Si étant proche du nôtre Pb/SiC, un mode de croissance similaire n'est pas étonnant.

Il a été nécessaire, pour l'étude de ces phases de plomb en STM, d'optimiser la préparation de la surface par un ajustement des différents paramètres de dépôt. On cherche à déterminer les paramètres nécessaires pour obtenir le meilleur taux de couverture de la surface, avec le moins de défaut possible.

Les paramètres déterminants pour la croissance des phases de plomb sont la quantité de plomb déposée et la température de recuit. De plus, comme nous l'avons vu plus haut (cf. partie 3.2.4), il est aussi absolument nécessaire de supprimer les ions dans le cas d'un dépôt de plomb par bombardement électronique, pour permettre la formation de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$. Les contraintes sur la température de préparation pour la formation des phases de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC ne sont pas très grandes. Il est en effet possible d'observer en STM les deux phases de plomb après un dépôt sans recuit, ainsi qu'après un recuit à 100°C, ou même en maintenant l'échantillon à 100°C pendant le dépôt. Cependant, une température de recuit plus élevée favorise la croissance des îlots de plomb (cf. partie 3.2.6) et donc un

appauvrissement de la quantité de plomb entre les îlots (**Fig. 3.17**). Il n'est cependant pas optimal de ne faire aucun recuit, puisque la densité d'îlots de plomb est alors problématique pour les mesures STM (**Fig. 3.17a**).

L'autre paramètre déterminant est la quantité de plomb déposée, qui influe sur le taux de couverture de la surface. On définit le taux de couverture comme étant le pourcentage de la surface qui est couverte par la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$. La figure 3.16 présente des images STM à grande échelle obtenues pour différents taux de couverture de la surface, selon la quantité de plomb déposée. Nos observations en STM révèlent que le meilleur taux de couverture de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$ nécessite un dépôt d'une monocouche de plomb sur la surface de (3×3) -SiC. Cela permet une couverture de la surface par la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$ qui varie en moyenne entre 60 et 75% (**Fig. 3.16 b,c et d**). Étant donné que ce taux de couverture est estimé localement, le taux sur l'ensemble de la surface peut être différent de $\pm 5\%$, ce que l'on peut constater sur différentes zones de la même surface. Nous avons observé que la présence de marches, d'îlots de plomb ou d'îlots de silicium peut causer des variations locales du taux de couverture.

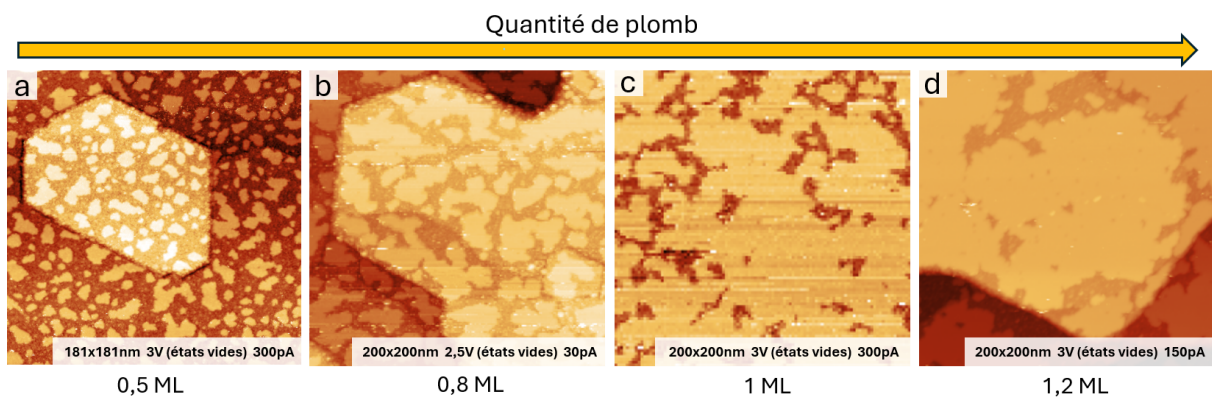


FIGURE 3.16 - Images STM obtenues après dépôt de différentes quantités de plomb sur la surface reconstruite (3×3) -SiC. Ces images présentent différents taux de couverture de la surface par la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$. (a) Dépôt de 0,5 ML de plomb suivi d'un recuit à 100°C . La surface présente un taux de couverture de 35%. (b) Dépôt de 0,8 ML de plomb sur un échantillon maintenu à 80°C . La surface présente un taux de couverture de 60%. (c) Dépôt de 1 ML de plomb sur un échantillon maintenu à 65°C . La surface présente un taux de couverture de 75%. (d) Dépôt de 1,2 ML de plomb sur un échantillon maintenu à 88°C . La surface présente un taux de couverture de 65%.

Le dépôt d'une plus grande quantité de plomb n'augmente pas le taux de couverture de la surface au-delà de 75%, mais favorise uniquement la formation d'un plus grand nombre d'îlots de plomb (cf. partie 3.2.6).

3.2.6 Les îlots de plomb 3D

En plus des phases de plomb $(3 \times 3)_{Pb}^T$ et $(3 \times 3)_{Pb}^H$, il y a formation d'une autre structure de plomb sur la surface, cette fois-ci en trois dimensions : des îlots de plomb. La croissance de ces îlots commence à partir de 0,7 ML de plomb déposé sur la surface pour des températures de préparation comprises entre 50 et 90°C. On constate que certains de ces îlots ont une forme régulière, triangulaire ou hexagonale, et qu'ils sont plats en leur sommet (**Fig. 3.17**), ce qui suggère qu'ils sont cristallins. On s'attend à ce que les îlots de plomb 3D formés sur la surface de SiC aient un réseau cubique faces centrées (CFC) avec une orientation (111). Ce type d'îlot est bien documenté dans la littérature sur le système Pb/Si(111) [159-161].

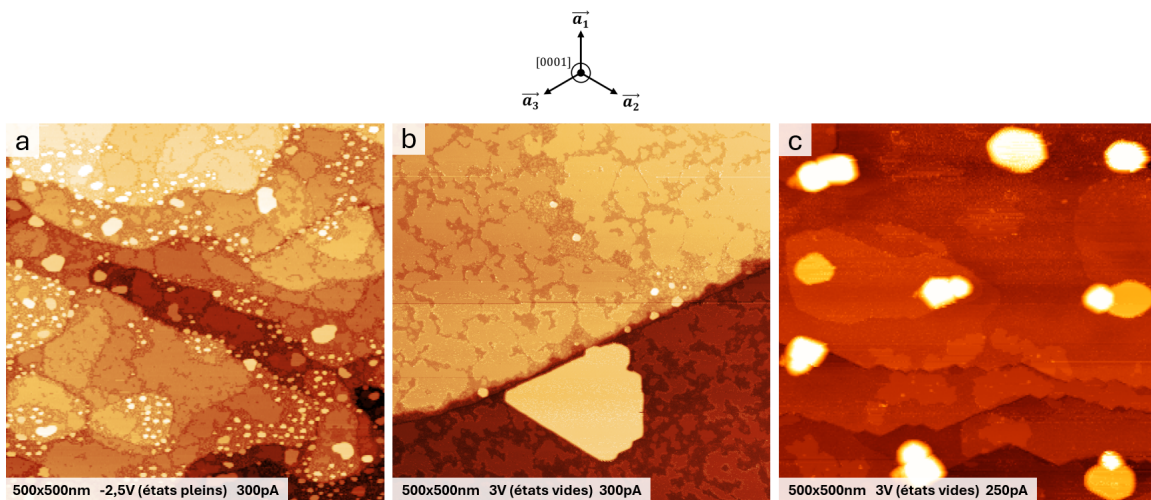


FIGURE 3.17 - Images STM obtenues après dépôt de plomb sur la surface reconstruite (3×3) -SiC. (a) Dépôt de 1 ML de plomb à température ambiante, sans recuit. (b) Dépôt de 1,2 ML de plomb sur un échantillon maintenu à 60°C. (c) Dépôt de 1,2 ML de plomb sur un échantillon maintenu à 90°C. L'orientation des images par rapport aux vecteurs du réseau de 6H-SiC est indiquée en haut.

Il a été observé que la température de recuit influence fortement la taille, la hauteur et la densité des îlots de plomb formés sur la surface. On constate sur l'image STM visible figure 3.17a, que pour un dépôt de plomb sur une surface (3×3) -SiC à température ambiante et sans recuit ultérieur, la densité des îlots de plomb est élevée, tandis que leurs dimensions

sont faibles. On mesure ainsi que la taille latérale des îlots de plomb est comprise entre 4 et 14 nm pour les plus fréquents, avec certains îlots allant jusqu'à 38 nm. Leurs hauteurs varient entre 1,04 et 1,78 nm par rapport au niveau de la structure $(3 \times 3)_{Pb}^H$.

Le constat inverse est visible sur des surfaces préparées à une température plus haute, comme on peut le constater sur les images visibles figure 3.17b et c. Les îlots de plomb sont plus rares, mais ils ont une taille latérale et une hauteur beaucoup plus élevée. Leur taille latérale est en moyenne d'environ 40 nm, mais peut atteindre jusqu'à 160 nm, comme dans le cas de l'îlot visible sur l'image 3.17b qui est le plus grand que nous ayons observé après un recuit de la surface. Leurs hauteurs sont très variables suivant la température de recuit de la surface. Ainsi, entre un recuit à 60°C et à 90°C, la hauteur des îlots de plomb peut varier de 2,21 à 7,93 nm au-dessus de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$.

Ces îlots de plomb, formés sur une surface de carbure de silicium, pourraient avoir un grand intérêt pour une étude plus poussée. Notamment pour étudier les effets de confinement à l'intérieur des îlots. Des travaux sur un système similaire montrent, en effet, que les îlots de plomb formés sur une surface de Si(111) présentent des propriétés supraconductrices intéressantes [158, 161, 162].

3.3 MESURE PRÉCISE DE LA QUANTITÉ DE PLOMB PRÉSENT EN SURFACE EN SPECTROMÉTRIE DE RÉTRODIFFUSION DE RUTHERFORD

Au cours de notre étude, il est apparu nécessaire de connaître précisément la quantité de plomb présent sur la surface pour aider à la détermination d'un modèle de structure atomique des phases de plomb.

Pour cela, nous avons utilisé la méthode de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) sur une surface de 6H-SiC(0001) après dépôt de 1 ML de plomb (quantité estimée d'après de la calibration de l'évaporateur) sur une surface reconstruite (3×3) maintenue à 65°C durant le dépôt, soit une préparation classique, optimisée pour un meilleur taux de couverture de la surface par la phase $(3 \times 3)_H$. La surface en question a été vérifiée en STM avant la mesure en RBS (**Fig. 3.18**).

L'échantillon a ensuite été analysé sur la plateforme SAFIR de l'Institut des NanoSciences de Paris, pour une énergie cinétique des ions incidents ${}^4\text{He}^+$ de 2 MeV, ce qui a permis d'obtenir le spectre correspondant visible figure 3.18.

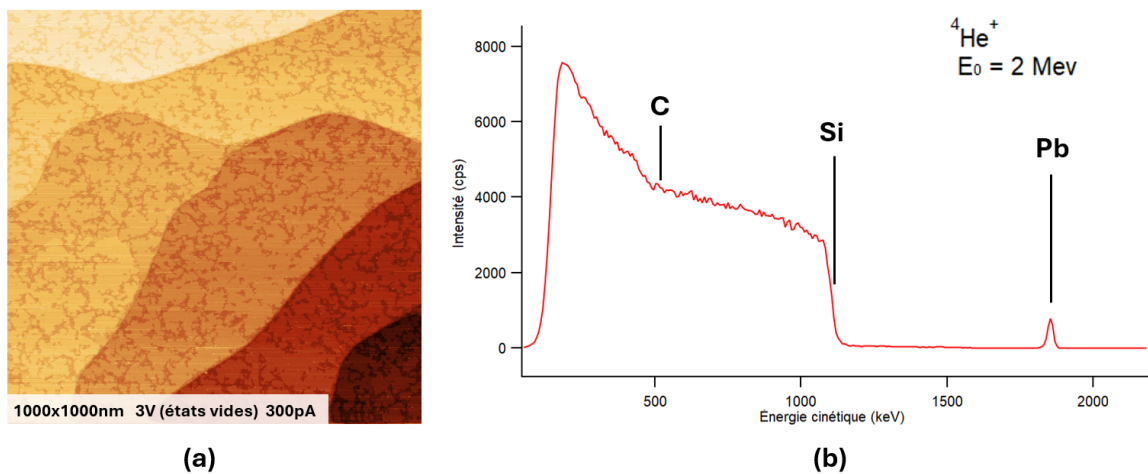


FIGURE 3.18 - (a) Image STM obtenue après dépôt de 1 ML de plomb sur la surface reconstruite (3×3) -SiC à 65°C ainsi que (b) le spectre associé obtenu en RBS.

Pour faciliter l'interprétation du spectre RBS, il est important de rappeler que l'énergie cinétique des ions rétrodiffusés dépend de la masse du projectile, de l'angle de rétrodiffusion, ici de 165° , et de la masse de l'atome cible (cf. partie 2.6). Plus la masse de l'atome cible est grande devant celle du projectile, plus le facteur cinématique k va tendre vers 1 et plus l'énergie cinétique de l'ion rétrodiffusé E_1 se rapproche de l'énergie incidente E_0 (**Eq. 2.23**).

Notre système est, à priori, constitué d'un substrat composé d'atomes de silicium et de carbone, ainsi que d'une structure de surface constituée d'atomes de plomb. La distribution de signal, large en énergie à gauche du spectre, correspond à des ions rétrodiffusés par des atomes légers à différentes profondeurs. En utilisant l'équation 2.23, on peut identifier sur le spectre que la rétrodiffusion par des atomes de silicium et de carbone intervient à partir de $E_1^{Si} = 1137,6keV$ et $E_1^C = 511,7keV$, ce qui nous permet d'associer cette partie du signal au substrat de SiC.

De la même manière, on peut identifier que le pic isolé à droite du spectre correspond à une structure 2D d'atomes plus lourds et est associé au plomb présent en surface. L'équation 2.23 nous permet de déterminer que l'énergie des ions rétrodiffusés par des atomes de plomb est de $E_1^{Pb} = 1853,7keV$.

La plateforme SAFIR dispose d'un échantillon de calibration ayant une densité de bismuth de $N_{Bi} = 5,59.10^{15} \pm 3\% \text{ at/cm}^2$ (**Fig. 3.19**).

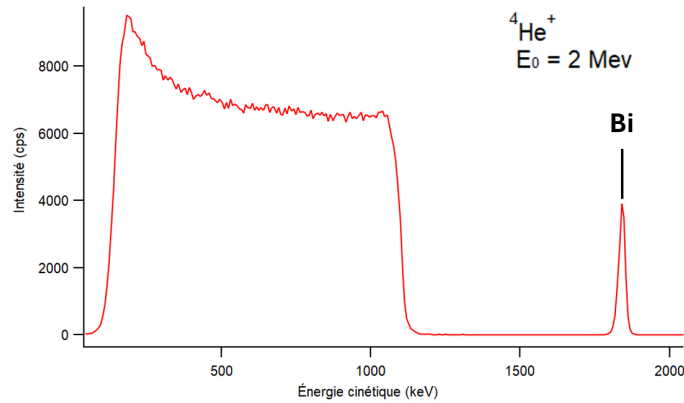


FIGURE 3.19 - Spectre RBS de l'échantillon de bismuth utilisé pour la calibration.

On peut exprimer le rapport de la densité d'atomes de plomb N_{Pb} et d'atomes de bismuth N_{Bi} en fonction de l'aire du pic de plomb A_{Pb} et de l'aire du pic de référence A_{Bi} , des sections efficaces de rétrodiffusion σ et la dose d d'ions $^4He^+$ envoyés sur l'échantillon lors de l'acquisition des spectres (**Eq. 3.1**).

$$\frac{N_{Pb}}{N_{Bi}} = \frac{A_{Pb} \sigma_{Bi} d_{Bi}}{A_{Bi} \sigma_{Pb} d_{Pb}} \quad (3.1)$$

3.3. MESURE PRÉCISE DE LA QUANTITÉ DE PLOMB PRÉSENT EN SURFACE EN SPECTROMÉTRIE DE RÉTRODIFFUSION DE RUTHERFORD

L'équation 3.1 peut être simplifiée en explicitant la section efficace (**Eq.** 2.24). Pour les mesures sur l'échantillon de référence et sur l'échantillon couvert de plomb, les mêmes conditions de mesure ont été conservées : l'énergie cinétique des ions ${}^4\text{He}^+$ est $E_0 = 2$ MeV et l'angle de rétrodiffusion est $\theta = 165^\circ$. Cela conduit à une expression de la densité de plomb mesurée en surface avec une dépendance au numéro atomique Z de l'élément considéré. (**Eq.** 3.2).

$$N_{Pb} = N_{Bi} \frac{A_{Pb}}{A_{Bi}} \left(\frac{Z_{Bi}}{Z_{Pb}} \right)^2 \frac{d_{Bi}}{d_{Pb}} \quad (3.2)$$

La densité de plomb déterminée avec cette méthode est de $1,01 \cdot 10^{15} \pm 3\%$ at/cm², ce qui correspond approximativement à 1 ML de plomb présente sur la surface.

Cette quantité de plomb correspond à la présence de 7 ou 8 atomes de plomb dans une maille (3×3) ayant un paramètre de maille de 9,24 Å. L'imprécision sur la quantité de plomb dans la maille vient du fait qu'une partie des atomes de plomb déposés participe à la croissance des îlots de plomb et n'est donc pas contenue dans la structure de plomb 2D.

Comme nous l'avons déterminé dans la partie 3.2.3, la phase de plomb triangulaire $(3 \times 3)_{Pb}^T$ est formée par l'adsorption d'atomes de plomb sur les sites adatome de silicium. L'ensemble de ces sites sont saturés d'atomes de plomb à partir de 10% de ML déposé. À ce stade, la surface est couverte par la phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$. Un modèle possible de la structure de cette phase est représenté figure 3.20b et c.

En ce qui concerne la phase de plomb nid d'abeille $(3 \times 3)_{Pb}^H$, la quantité d'atomes de plomb mesurée sur la surface en RBS nous contraint à proposer une structure avec une plus grande densité d'atomes de plomb. Il apparaît qu'une couche de plomb hexagonale compacte dont la maille est tournée de 19° par rapport à celle du SiC correspond à la densité mesurée. Cette structure représentée figure 3.20d et contient 7 atomes de plomb dans une maille de (3×3) -SiC. On considère que la densité d'états électroniques de trois atomes de plomb plus proches voisins se recouvre de telle sorte à présenter une protubérance brillante visible en STM, ce qui formerait un motif en nid d'abeille visible en STM. Un tel effet a déjà été observé dans la littérature sur le système $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ [163, 164]. Ce modèle est proposé en accord avec les images STM et les mesures RBS.

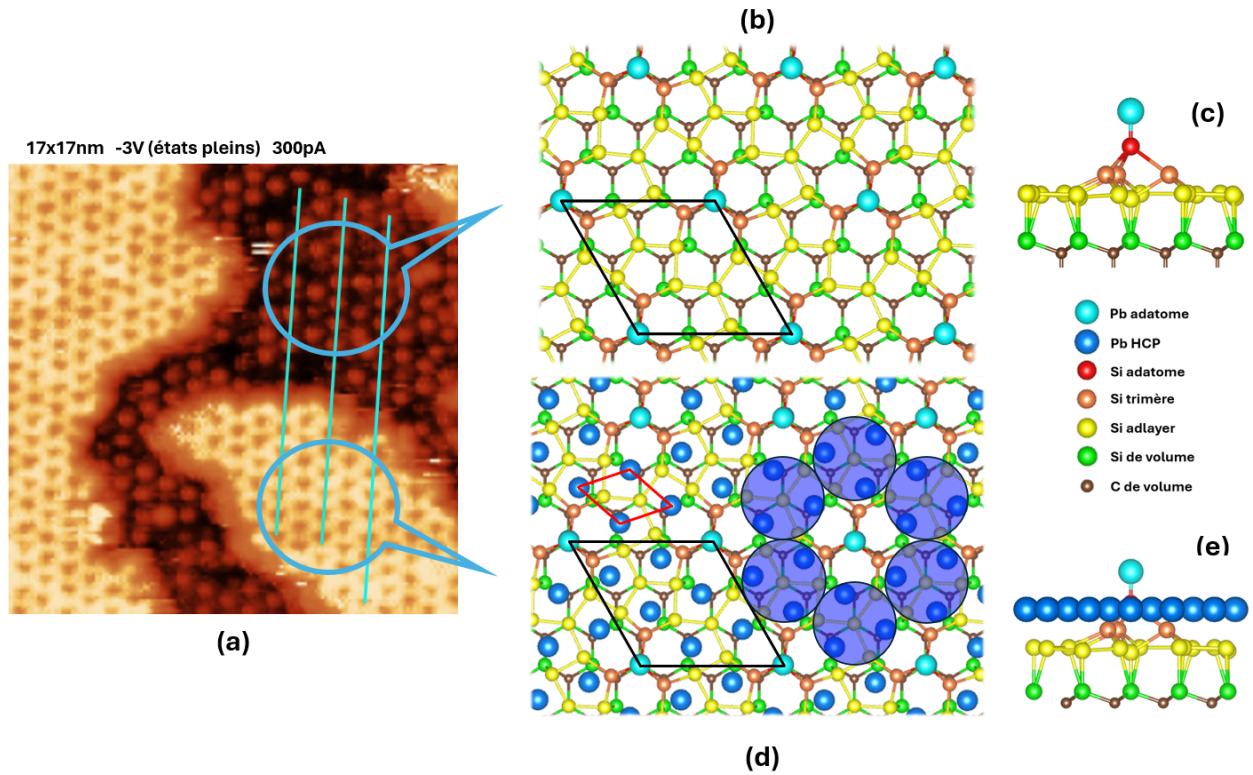


FIGURE 3.20 - Proposition de modèle atomique pour les phases de plomb. (a) Image STM obtenue après le dépôt de 0,85 ML de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC(0001) suivi d'un recuit à 100°C . Les lignes bleu clair mettent en évidence l'alignement des deux phases de plomb. Modèle atomique de la phase de plomb triangulaire $(3 \times 3)_{\text{Pb}}$ (b) vue du dessus et (c) vue de côté. Modèle atomique de la phase de plomb nid d'abeille $(3 \times 3)_{\text{Pb}}^{\text{H}}$ (d) vue du dessus et (e) vue de côté. Les cercles bleus transparents représentent la combinaison de la densité d'état électronique. La maille (3×3) -SiC est représentée en noir. La maille du réseau de plomb hexagonal compact est représentée en rouge.

3.4 MESURES RÉALISÉES EN PHOTOÉMISSION X SUR LE SYSTÈME Pb / (3 × 3)-SiC(0001)

Il y a été constaté dans la partie précédente que les atomes de plomb s'organisent selon différentes structures sur la reconstruction (3 × 3)-SiC. Pour caractériser ces différentes structures et avoir une meilleure idée des environnements chimiques présents en surface de notre système, nous avons choisi de recourir à la spectroscopie de photoémission X (XPS).

Les mesures XPS présentées dans cette partie ont été réalisées dans l'équipe avant mon arrivée par Mathis Cameau [120], puis je les ai analysées durant mon stage avant le début de ma thèse. Les surfaces ont été préparées par évaporation thermique (knudsen) de plomb sur des échantillons 4H-SiC(0001).

Comme énoncé plus haut (cf. partie 2.4.3), les mesures XPS ont été réalisées sur trois niveaux de cœur des éléments présents dans notre système : le niveau 1s du carbone ayant une énergie de liaison dans le SiC de 283,1 eV [126], le niveau 2p du silicium ayant une énergie de liaison dans le SiC de 100,2 [126, 127] et le niveau 4f du plomb ayant une énergie de liaison dans le plomb volumique de 137 eV [128].

Dans la figure 3.21, sont représentés les spectres XPS du niveau de cœur Si 2p obtenus sur la reconstruction de surface (3 × 3)-SiC pour des énergies de photons incidents de 170 eV, 250 eV et 350 eV. Les ajustements et attributions des composantes prennent en compte les travaux déjà réalisés sur cette même surface [126, 131]. L'ajustement de ces spectres est réalisé par des fonctions Voigt ayant une largeur à mi-hauteur lorentzienne ($FWHM_L$) de 0.15 eV. La déconvolution des spectres est effectuée par quatre composantes qui sont toutes des doublets de Voigt séparés de 0,608 eV. Cela traduit la séparation spin-orbite des niveaux Si 2p_{1/2} et 2p_{3/2}, tandis que le rapport d'intensité (Branching ratio) de 0,5 entre les deux pics traduit la différence de population de ces deux niveaux. Deux des composantes (B et B*) proviennent des atomes de Si présents dans le volume de l'échantillon de 4H-SiC. La présence de deux composantes de volume est spécifique au polytype 4H du SiC et est due à l'existence des deux types d'empilement possibles conduisant à différentes terminaisons pour la dernière bicouche Si-C [131]. Les deux composantes SS1 et SS2, proviennent des atomes de Si présents en surface. La composante SS1 provient des adatoms de Si et la composante SS2 provient des atomes de Si constituant les trimères et l'adlayer de la reconstruction (3 × 3)-SiC (**Fig. 3.21d**).

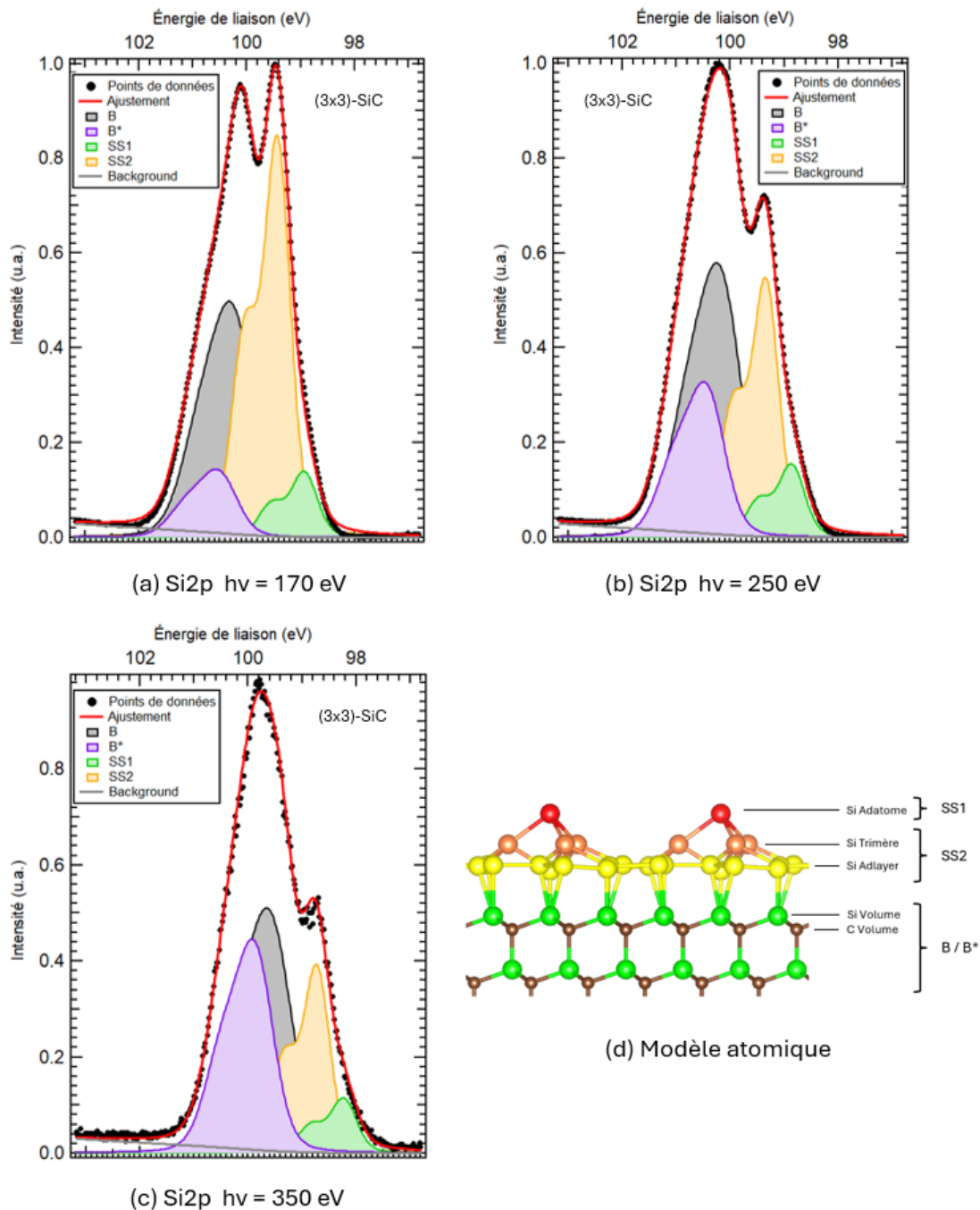


FIGURE 3.21 - Niveau de cœur Si 2p obtenu sur la reconstruction de surface (3×3) du 4H-SiC(0001) pour trois énergies de photons. Les spectres sont ajustés par quatre doublets. Les doublets B et B* proviennent des environnements du volume de l'échantillon, tandis que les doublets SS1 et SS2 proviennent de la surface. L'origine des contributions de surface est représentée dans le modèle atomique dans (d).

L'affectation des composantes aux environnements de la surface ou du volume est réalisée

en comparant l'évolution des pics avec l'énergie des photons incidents. Pour une énergie de photons plus grande (250 eV et 350 eV), l'énergie cinétique des photoélectrons émis est plus élevée (respectivement 146.1 eV et 246,1 eV). Dans ce cas, le libre parcours moyen inélastique va augmenter (**Fig. 2.12**), ce qui implique qu'un plus grand nombre de photoélectrons provenant du volume vont pouvoir être détectés et contribuer au spectre XPS. Les composantes de volume vont donc gagner en intensité par rapport aux composantes de surface et être ainsi identifiées.

Positions relatives (eV)	B-B*	B-SS1	B-SS2	
(3 × 3)-SiC	0,29	1,31	0,82	
0,75 ML Pb sur (3 × 3)-SiC	0,53	1,10	0,81	
FWHM Gaussien (eV)	B	B*	SS1	SS2
(3 × 3)-SiC	0,80	0,80	0,48	0,48
0,75 ML Pb sur (3 × 3)-SiC	0,80	0,80	0,48	0,48
Intensités relatives	Énergie	SS1/B	SS2/B	B*/B
(3 × 3)-SiC	170 eV	0,21	1,27	0,27
(3 × 3)-SiC	350 eV	0,17	0,58	0,83
0,75 ML Pb sur (3 × 3)-SiC	170 eV	0,28	1,08	0,52
0,75 ML Pb sur (3 × 3)-SiC	350 eV	0,09	0,77	1,40

TABLE 3.1

Paramètres des composantes utilisées dans l'ajustement des spectres XPS du niveau de cœur Si 2p obtenus avant et après dépôt de 0,75 ML de Pb sur la reconstruction (3 × 3)-SiC.

Les spectres XPS du niveau de cœur Si 2p mesurés pour différentes énergies de photons après le dépôt 0,75 ML de Pb sur la reconstruction de surface (3 × 3)-SiC sont représentés dans la figure 3.22. On ne constate l'apparition d'aucune nouvelle composante sur ces spectres XPS. Les mêmes composantes que précédemment (**Fig. 3.21**) sont utilisées pour l'ajustement avec les mêmes largeurs gaussiennes. Le spectre du niveau de cœur du Si 2p et les composantes caractéristiques de la reconstruction (3 × 3)-SiC sont peu modifiés par le dépôt de plomb. La reconstruction (3 × 3)-SiC semble toujours présente en dessous de la

couche de plomb et n'a pas été détruite par le dépôt de plomb.

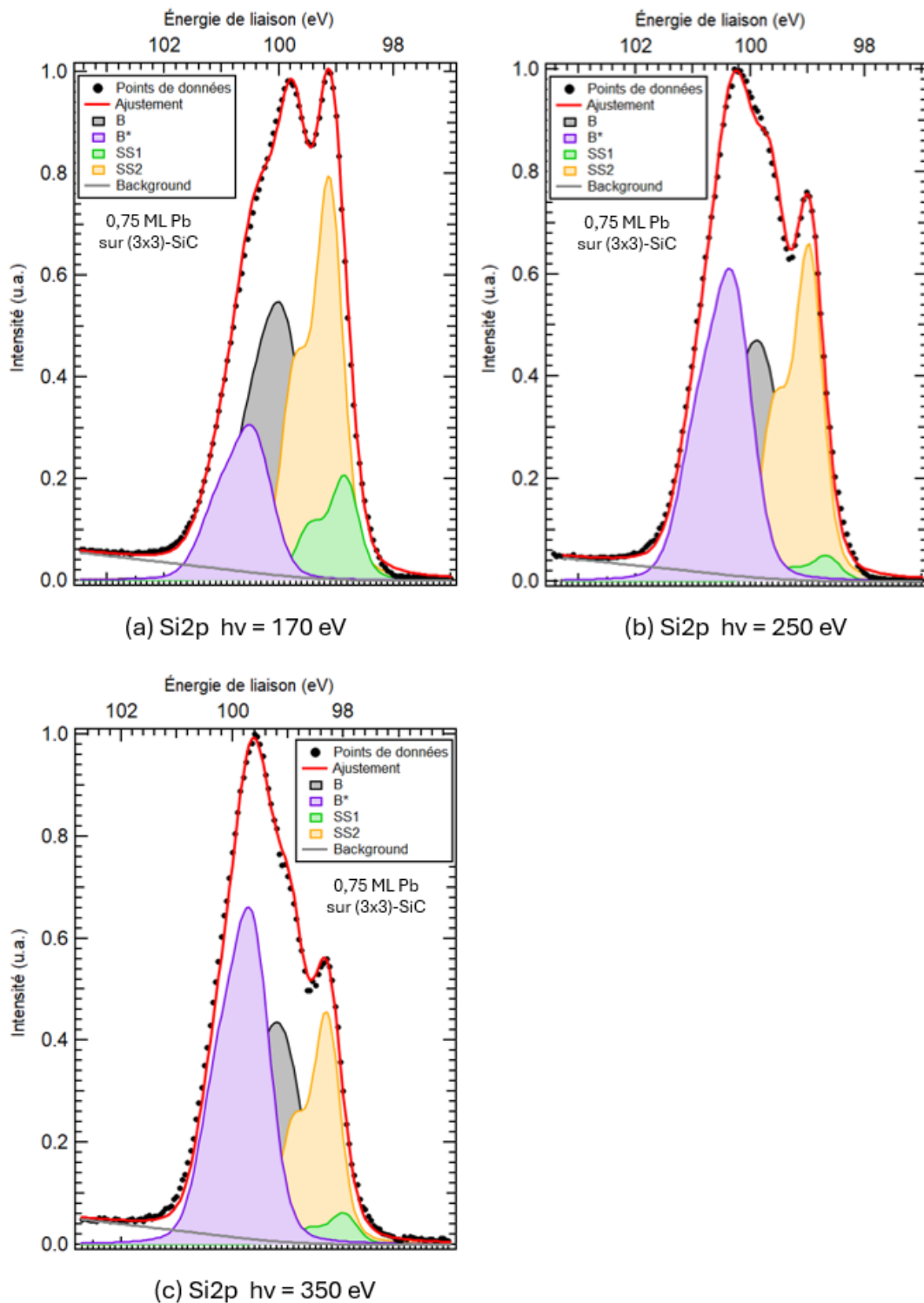


FIGURE 3.22 - Niveau de cœur Si 2p obtenu après le dépôt de 0,75 ML de Pb sur la reconstruction de surface (3×3) du 4H-SiC(0001) pour trois énergies de photons. Les spectres sont ajustés par quatre doublets. Les doublets B et B* proviennent du volume tandis que les doublets SS1 et SS2 proviennent de la surface.

3.4. MESURES RÉALISÉES EN PHOTOÉMISSION X SUR LE SYSTÈME Pb / (3 × 3)-SiC(0001)

Ces mesures vont dans le sens d'une interaction Pb-Si suffisamment faible pour préserver la structure sous-jacente, ce qui est en accord avec les observations réalisées en STM. On observe cependant des décalages de la position en énergie de certaines composantes sur le spectre du niveau de cœur du Si 2p après dépôt de plomb, qui sont reportés dans le tableau 3.1. Deux décalages sont observés par rapport à la composante du volume B : un décalage de 0,24 eV de la composante B* vers les plus hautes énergies de liaison et un décalage de 0,21 eV de la composante SS1 également vers les plus hautes énergies de liaison. Nous discuterons des causes de ces déplacements dans la suite.

Les spectres XPS du niveau C 1s mesurés sur la reconstruction de surface (3 × 3)-SiC(0001) avant et après le dépôt de 0,75 ML de Pb sont visibles sur la figure 3.23. Ces spectres ont été obtenus pour une énergie de photons incidents de 434 eV. On constate la présence d'une seule composante sur le spectre de la surface avant et après dépôt de plomb. L'unique composante mesurée à 283,7 eV, est attribuée aux atomes de carbone présents dans le volume de l'échantillon de SiC.

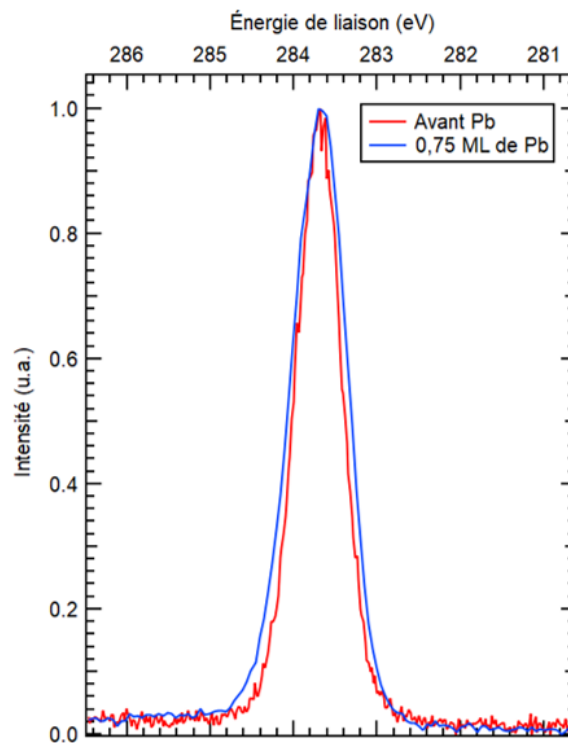


FIGURE 3.23 - Superposition des spectres du niveau de cœur C 1s mesurés avant et après le dépôt de plomb, pour une énergie de photons incidents de $h\nu = 434$ eV.

Étant donné que la mesure est effectuée sur la reconstruction de surface (3 × 3)-SiC(0001)

qui est constituée uniquement d'atomes de silicium, on s'attend à ce que l'environnement des atomes de carbone de volume, ne soit pas modifié par le dépôt de Pb en surface et donc que le niveau de cœur C 1s ne présente qu'une composante. Dans le cas contraire, cela signifierait l'insertion d'atomes de Pb dans le volume du SiC. On peut donc raisonnablement supposer qu'il n'y a pas eu d'interaction entre les atomes de Pb et de C. Ce résultat était attendu puisque le Pb est un atome assez gros, surtout par rapport aux atomes de Si et de C, il aurait donc été étonnant qu'il traverse le réseau de volume du SiC pour interagir avec les atomes de C.

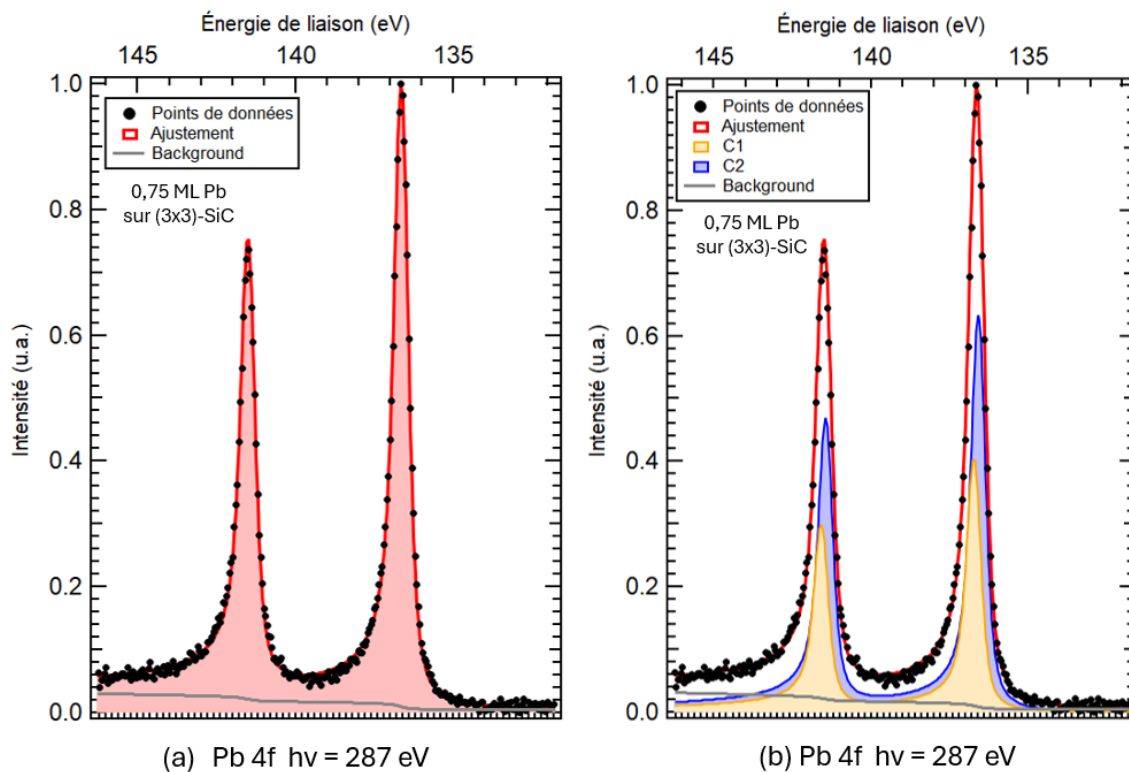


FIGURE 3.24 - Les spectres (a) et (b) montrent le niveau de cœur Pb 4f mesuré après dépôt de 0,75 ML de Pb sur (3×3) -SiC pour une énergie de photons $h\nu = 287$ eV. (a) L'ajustement est effectué avec un seul doublet asymétrique, ce qui est suffisant pour obtenir un bon accord avec les points expérimentaux. (b) L'ajustement est effectué avec deux composantes séparées de 0,145 eV.

Le spectre XPS du niveau Pb 4f mesuré sur la reconstruction de surface (3×3) -SiC(0001), après le dépôt d'une monocouche de Pb est représenté sur la figure 3.24. L'ajustement est réalisé avec une fonction de Doniach-Sunjic [135] qui rend compte de l'asymétrie du niveau de cœur habituellement observé pour le plomb [136]. La largeur a mis hauteur est fixée à

0,30 eV. L'écart entre les pics du doublet Pb 4f est de 4,87 eV et le rapport de leur intensité est de 0,72. On constate qu'une seule composante est suffisante pour obtenir un bon ajustement du spectre 3.24a.

La présence d'une seule composante peut impliquer l'existence d'un seul environnement chimique pour les atomes de plomb et pourrait donc être expliquée par la présence d'un seul site d'absorption pour les atomes de plomb sur la surface. Nous avons constaté en STM que la phase de plomb triangulaire $(3 \times 3)_{Pb}^T$ est formée par un seul site d'absorption des atomes de plomb. Le modèle visible figure 3.20 permet de visualiser plus clairement le site adatome. L'ensemble de ces sites sont saturés d'atomes de plomb à partir de 0,10 ML de plomb déposé (cf. partie 3.2.3). La composante visible dans le spectre 3.24a pourrait ainsi être interprétée comme correspondant à l'environnement chimique présent dans la phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$. Cependant, dans la majorité des cas, on observe également la présence de la phase nid d'abeille $(3 \times 3)_{Pb}^H$ en STM à partir de 1/3 de ML déposé (cf. partie 3.6). Étant donné que 0,75 ML de plomb a été déposé sur la surface mesurée en XPS, nous devrions avoir une coexistence des deux phases de plomb sur la surface. Cependant, durant les mesures STM réalisées pendant le dépôt de plomb avec un évaporateur de plomb par bombardement électronique sur la surface reconstruite (3×3) -SiC, nous n'avons pas pu observer l'apparition de la phase nid d'abeille $(3 \times 3)_{Pb}^H$ pour des dépôts de jusqu'à 2 ML de plomb. Notre explication est que l'absence de suppression des ions sur l'évaporateur de plomb par bombardement électronique a conduit à une destruction de la structure de plomb nid d'abeille par des ions de plomb accélérés (cf. partie 3.2.4). Les mesures XPS ont été obtenues sur des surfaces préparées par un évaporateur thermique (knudsen), il est donc improbable qu'une autre cause ait empêché la formation de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$.

Partons donc de l'hypothèse que nous avons bel et bien coexistence des deux phases de plomb $(3 \times 3)_{Pb}^H$ et $(3 \times 3)_{Pb}^T$, comme ce qui a été observé de nombreuses fois en STM sur des surfaces préparées avec le même évaporateur que pour les mesures XPS. Il devrait dans tous les cas y avoir une composante de plomb due à la saturation des sites adatomes par des atomes de plomb. Plus précisément aux liaisons Si-Pb sur les sites adatomes visibles sur le modèle 3.20. Il devrait cependant y avoir au moins une composante supplémentaire causée par l'environnement chimique de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$. On peut, en effet, s'attendre à des liaisons Pb-Pb dans la couche hexagonale compacte qui forme la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$,

comme ce qui est représenté sur le modèle structural (**Fig. 3.20**).

Il est possible que les deux composantes ne soient pas résolues sur le spectre. Le fait que ces deux composantes ne sont pas résolues pourrait suggérer des environnements chimiques proches pour les différents atomes de plomb présents dans les phases $(3 \times 3)_{Pb}^T$ et $(3 \times 3)_{Pb}^H$. Il est ainsi possible de rajouter artificiellement une deuxième composante dans le spectre du niveau de cœur Pb 4f pour rendre compte de la présence de plusieurs environnements chimiques du plomb présent en surface. Le spectre du niveau de cœur Pb 4f ajusté avec deux composantes est représenté figure 3.24b.

En plus des environnements propres aux phases de plomb, les images STM montrent également l'existence d'îlots de plomb 3D (cf. partie 3.2.6). Ces îlots sont constitués d'un réseau 3D d'atomes plomb dont l'environnement interne est bien différent de celui des atomes de plomb contenus dans les phases 2D. Un environnement chimique aussi différent devrait se manifester sous la forme d'une composante supplémentaire dans le spectre du niveau de cœur Pb 4f. Cependant, les images STM révèlent que les îlots se forment en plus grand nombre à partir de dépôts de plomb de 1 ML. Des mesures XPS réalisées après le dépôt d'une plus grande quantité de plomb déposée ne révèlent cependant pas de nouvelle composante sur les spectres du niveau Pb 4f. Une possibilité est que la quantité de plomb contenue dans les îlots est peut-être suffisamment faible pour que la composante relative à cet environnement soit négligeable sur le spectre. D'autres travaux réalisés sur des surfaces de In/Si(111) ont néanmoins montré que la coexistence d'une reconstruction de plomb 2D et d'îlots de plomb 3D n'implique pas nécessairement la présence de deux composantes dans le spectre XPS de niveau de cœur du plomb [165, 166].

Prenons tout cela en compte pour interpréter les modifications des composantes visibles figure 3.22 sur les spectres du niveau de cœur Si 2p mesurés après dépôt de plomb. D'après le modèle de la structure atomique de la reconstruction (3×3) -SiC visible figure 3.21d, la composante SS1 correspond aux adatoms de Si de la reconstruction (3×3) -SiC [126]. Nous avons observé en STM (cf. partie 3.2.2) que les atomes de plomb semblent adsorbés sur les sites "on-top" des adatoms de Si et que l'augmentation de la température de la surface jusqu'à 140°C ne provoque pas de mobilité observable. Cela implique une interaction Pb-Si entre les adatoms de Si et les atomes de Pb adsorbés en position on-top qui forment la phase de plomb triangulaire $(3 \times 3)_{Pb}^T$, ce qui est représenté sur le modèle visible figure 3.20. Il

est ainsi possible que le décalage de 0,21 eV de la composante de surface SS1 soit dû à un transfert de charge causée par l'interaction Pb-Si dû à la formation de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$ sur la reconstruction (3×3) -SiC. D'autant plus que pour un dépôt de 0,75 ML de Pb, tous les sites adatoms sont saturés d'atomes de plomb. Cela peut expliquer le décalage en énergie de la composante SS1 observé dans les spectres obtenus après le dépôt de plomb (**Tab.** 3.1). De plus, nous avons mentionné dans la partie 3.2.2, que des substitutions d'adatoms de silicium par des atomes de plomb sont possibles et qu'un tel cas de figure ne serait pas forcément visible en STM. Ces éventuelles substitutions pourraient expliquer la baisse d'intensité de la composante SS1 observée sur les spectres après dépôt de plomb (**Fig.** 3.22).

De la même manière, l'absence de décalage en énergie de la composante SS2 observée en comparant les spectres du niveau de cœur Si 2p avant et après dépôt de plomb, suggère une faible interaction entre les phases de Pb et les atomes de Si situés dans les trimères et l'adlayer de la reconstruction (3×3) -SiC. Cette interprétation signifie que la phase de plomb $(3 \times 3)_{Pb}^H$ n'interagirait que faiblement avec les atomes de Si provenant de ces environnements. Cela implique que les atomes de plomb présents dans la couche hexagonale compacte de plomb, visibles sur le modèle (**Fig.** 3.20), interagissent principalement entre eux, via des interactions Pb-Pb. Il semble donc possible que de tous les atomes de Si de la reconstruction (3×3) -SiC, seuls les adatoms aient une influence sur l'environnement chimique des atomes contenus dans les phases de plomb 2D. Cela renforce l'interprétation que l'environnement chimique des deux phases de plomb $(3 \times 3)_{Pb}^T$ et $(3 \times 3)_{Pb}^H$ sont proches. Il est ainsi possible de suggérer que dans le cas à deux composantes sur le spectre du niveau Pb 4f, l'une d'entre elles proviendrait des liaisons adatoms de Si et de Pb et que l'autre composante serait due aux liaisons Pb - Pb intervenant dans les phases de plomb 2D.

3.5. ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3×3) -SiC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

Nous avons, dans un premier temps, mesuré l'intensité diffractée en incidence rasante du faisceau de ray X par une surface reconstruite (3×3) -SiC(0001) pour avoir une référence de la surface avant le dépôt de plomb. Comme mentionné précédemment (cf. partie 2.5), l'espace réciproque observable dans la carte de diffraction est limité par les vis dépassant du porte-échantillon. Ce qui fait que seuls 80° d'angle de l'azimut de l'échantillon par rapport au faisceau sont accessibles pour la mesure en GIXD. Dans l'espace réciproque, la position du signal diffracté est décrite par les indices (H, K, L) se référant aux positions diffractées des nœuds du réseau de 6H-SiC(0001) dont les paramètres de maille sont $a_0^{SiC} = b_0^{SiC} = 3,08 \text{ \AA}$, $c_0^{SiC} = 15,12 \text{ \AA}$, $\alpha_0^{SiC} = \beta_0^{SiC} = 90^\circ$ et $\gamma_0^{SiC} = 120^\circ$.

La carte de diffraction de la reconstruction (3×3) -SiC(0001) est représentée sur la figure 3.25. On observe la présence de taches liées à la périodicité de la reconstruction de surface (3×3) : les taches $(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$, $(-\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$, $(0, \frac{1}{3})$, $(0, \frac{2}{3})$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$, $(-\frac{2}{3}, 1)$ et $(-\frac{1}{3}, 1)$ par exemple. On observe également des taches liées au réseau du volume de l'échantillon de 6H-SiC : les taches $(0, 1)$ et $(-1, 1)$. Chacune de ces taches de diffraction est indexée. On constate également la présence de taches supplémentaires qui ne sont pas liées à la périodicité (3×3) (encadrées en rouge sur la carte visible figure 3.25), mais qui correspondent à la détection d'une structure de silicium de volume.

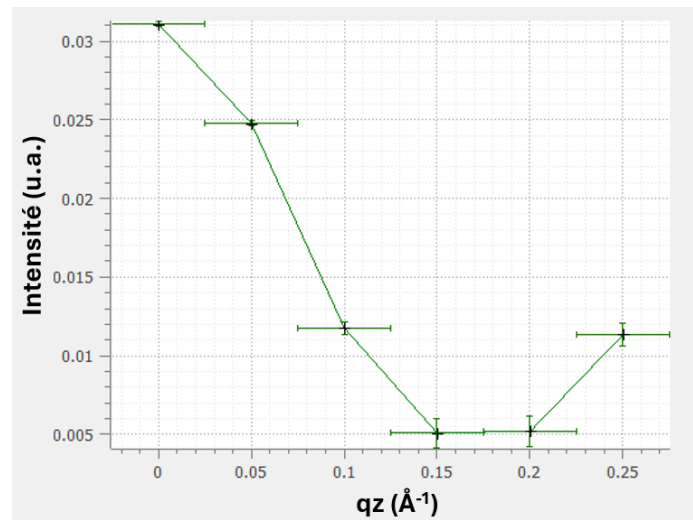


FIGURE 3.26 - Variation de l'intensité diffractée du signal provenant des îlots de silicium en fonction de q_z . La tige de diffraction représentée est située en $q_x = 1,86 \text{ \AA}^{-1}$, $q_y = -0,76 \text{ \AA}^{-1}$ sur la carte de diffraction.

Le signal associé à ces taches provient d'îlots de Si cristallins, formés sur la surface lors du

dépôt de Si et ayant une organisation interne en structure diamant. Les positions des taches provenant des îlots de Si sont reportées dans le tableau 3.2.

Distance interplanaire théorique pour différentes familles de plans dans un réseau de silicium en structure diamant	
Famille de plan	Distance interplanaire (Å)
<111>	3,135
<220>	1,920
<311>	1,638

Caractérisation des taches de Bragg provenant des îlots de silicium et identification des familles de plans à l'origine				
qx (Å ⁻¹)	qy (Å ⁻¹)	q// (Å ⁻¹)	d (Å)	Famille de plan
1,7960	0,8980	2,0080	3,1291	<111>
1,8570	-0,76400	2,0080	3,1290	<111>
1,6750	-1,1070	2,0078	3,1295	<111>
3,2720	0,12000	3,2742	1,9190	<220>
3,8250	0,46600	3,8533	1,6306	<311>
3,8490	-0,18800	3,8536	1,6305	<311>
2,3140	-3,0790	3,8516	1,6313	<311>

TABLE 3.2

Caractérisation des îlots de silicium à partir des données issues de la carte de diffraction figure 3.25 et identification des familles de plans responsables de la diffraction dans ces îlots.

De plus, on constate que la présence d'îlots 3D de Si conduit à la formation de taches de Bragg dans le plan (en $q_z = 0$) (**Fig. 3.26** et **Fig. 3.25**). Les taches de Bragg résultent de la diffraction d'une famille de plans interférant constructivement dans un réseau atomique tridimensionnel.

$$d = \frac{2\pi}{\|\vec{q}\|} \quad (3.3)$$

Il est possible de déterminer les distances interplanaires des familles de plans (**Fig. 3.2**) à l'origine de ces taches de Bragg à partir de la norme des vecteurs de diffraction en utilisant l'équation 3.3.

Les observations réalisées en STM révèlent la présence d'îlots de silicium sur la reconstruction (3×3) -SiC (**Fig. 3.3**). Ces îlots sont probablement les mêmes que les îlots cristallins détectés en GIXD. Cette interprétation est en accord avec les travaux présents dans la littérature sur les îlots de silicium présents sur les surfaces de SiC [152, 153].

Tiges de diffraction sur la surface sans plomb

Parmi les tiges de diffraction que nous avons mesurées sur cette surface, deux types de comportements se distinguent, chacun étant caractéristique des dimensions de la structure à l'origine du signal.

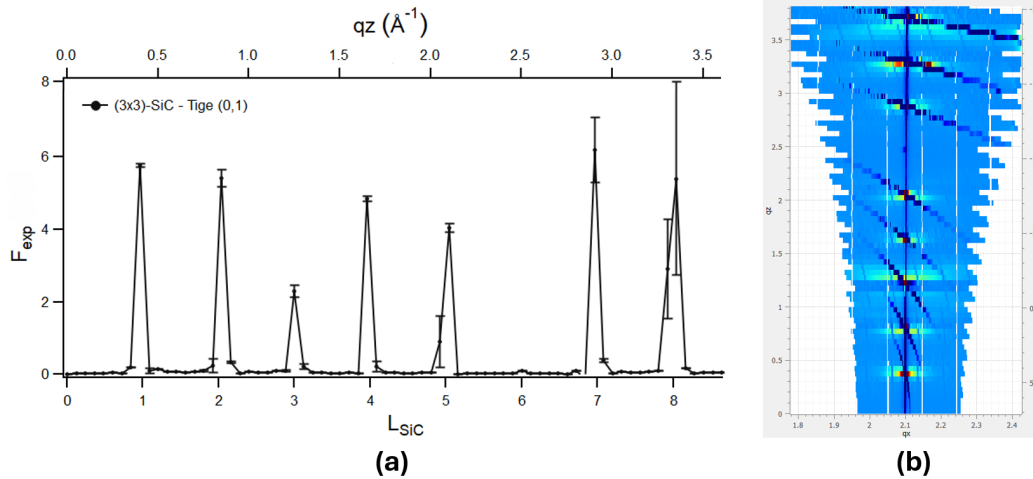


FIGURE 3.27 - Tige de diffraction $(0,1,L)$ obtenue sur une surface reconstruite (3×3) -SiC(0001). (a) Variation du facteur de structure en fonction de q_z et de L_{SiC} ¹. (b) Carte de la tige le long de q_z .

La tige de diffraction $(0, 1, L)$, visible figure 3.27, présente de fortes modulations le long de q_z qui correspondent à la présence de taches de Bragg. Comme mentionné dans la partie 2.5, cette forme est typique de la diffraction d'un réseau tridimensionnel. Plus précisément, cela correspond à la diffraction du réseau du volume du 6H-SiC. Les quelques micromètres de profondeur de pénétration du faisceau sont suffisants pour que plusieurs bicouches de SiC contribuent à la diffraction. En considérant la structure du 6H-SiC qui est constituée d'un empilement de six bicouches ABCACB, une extinction devrait se produire tous les $L = 6n$

1. $L_{SiC} = \frac{c_0^{SiC} q_z}{2\pi}$ avec $c_0^{SiC} = 15, 12 \text{ \AA}$

[167]. On constate cependant la présence d'une intensité, faible, mais non nulle, en $L = 6$ sur le spectre de la tige (**Fig. 3.27a**). Il est probable qu'il y ait quelques défauts d'empilement des bicouches tels que la distance entre les bicouches n'est pas exactement le même, ce qui empêche une interférence destructive totale de se produire en $L = 6$ [168].

Cependant, dans le cas des tiges de diffraction correspondant uniquement à la reconstruction de surface (3×3) , comme c'est le cas pour les tiges $(0, \frac{2}{3})$ figure 3.37a, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ figure 3.32a et $(0, \frac{1}{3})$ figure 3.37a, il n'y a pas de taches de Bragg observées le long de q_z , ce qui rend compte de l'origine purement 2D du signal. En l'occurrence, la contribution principale du signal diffracté présent dans ces tiges provient majoritairement des atomes de silicium présents dans la reconstruction de surface.

Comparaison entre les modèles de la structure (3×3) -SiC par diffraction X en incidence rasante

Des ajustements ont été réalisés sur l'ensemble des tiges de diffraction de la reconstruction de surface (3×3) -SiC pour en extraire le module des facteurs de structure F_{exp} à partir de l'intensité du signal détecté (cf. partie 2.5). Cependant, les positions des atomes dans la structure sont contenues dans la phase du facteur de structure. Il est donc nécessaire de compléter nos données en utilisant des simulations numériques réalisées à partir de différents modèles de la structure (3×3) -SiC. À partir de ces modèles, on calcule les facteurs de structure complexes théoriques et on extrait ensuite leurs modules F_{th} . Les modules des facteurs de structure théoriques sont ensuite comparés avec les facteurs de structure expérimentaux F_{exp} pour déterminer la meilleure concordance avec les données expérimentales.

Nous avons comparé les modèles de Li [150] et de Starke [88] avec les données que nous avons mesurées en GIXD (**Fig. 3.28**). On trouve ainsi un χ_r^2 de 12,3 en utilisant le modèle de Li et de 7,5 en utilisant le modèle de Starke.

La meilleure concordance entre le modèle théorique et les données expérimentales est obtenue pour le modèle de Starke. Cela rejoint le consensus autour de la structure (3×3) -SiC [72, 94, 126, 156].

3.5. ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3×3) -SiC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

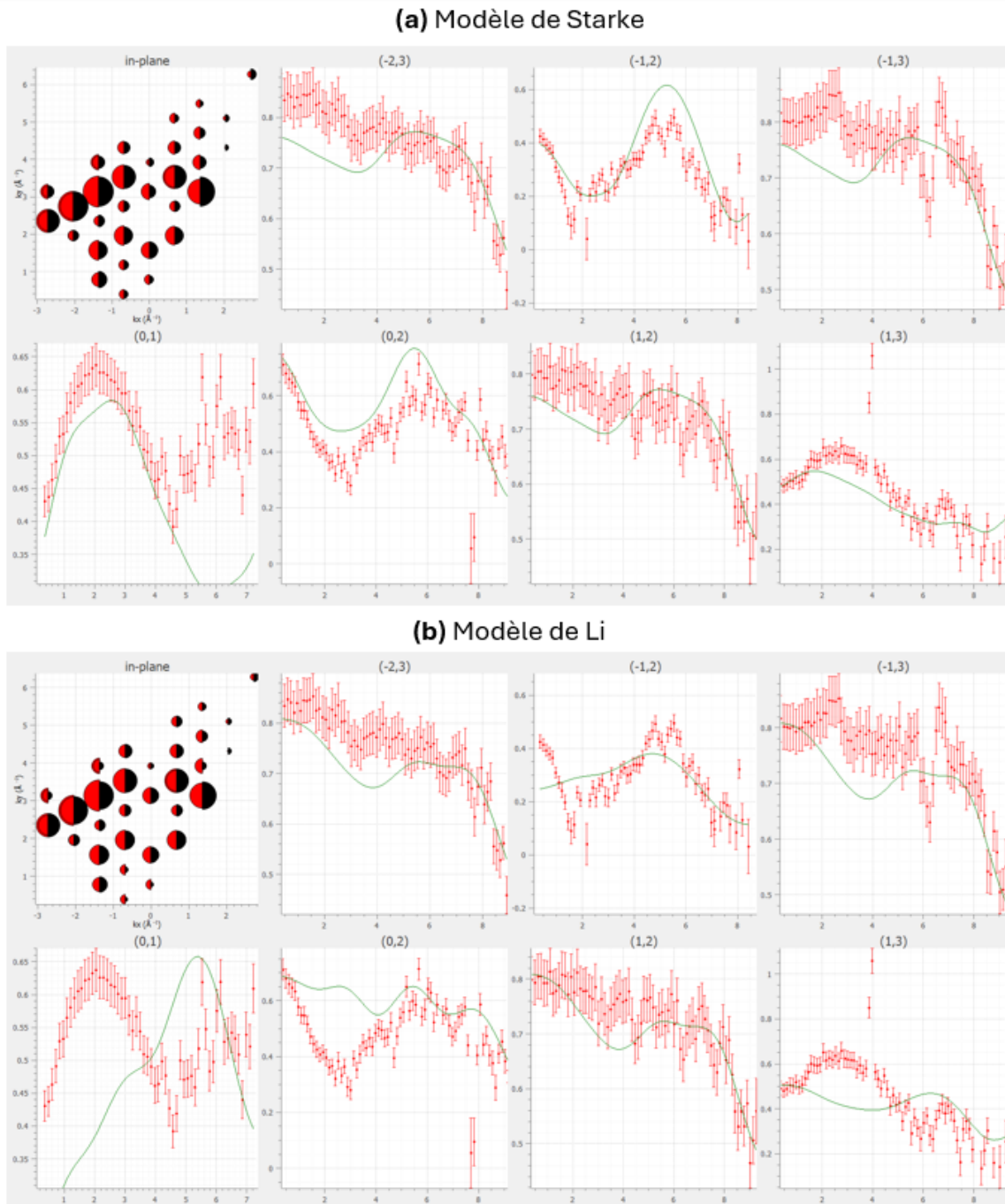


FIGURE 3.28 - Comparaison de l'intensité issue des facteurs de structure expérimentaux F_{exp} (en rouge) avec l'intensité issue des facteurs de structure théoriques F_{th} (en noir) dans le réseau réciproque de la structure (3×3) -SiC pour les deux modèles théoriques (a) de Starke [88] et (b) de Li [150]. L'aire des demi-cercles représente l'intensité des facteurs de structure. L'ajustement est réalisé sur les spectres des tiges (3×3) -SiC. Les spectres représentent le facteur de structure en fonction de L_{SiC}^2 .

$$2. L_{SiC} = \frac{c_0^{SiC} q_z}{2\pi} \text{ avec } c_0^{SiC} = 15,12 \text{ \AA}$$

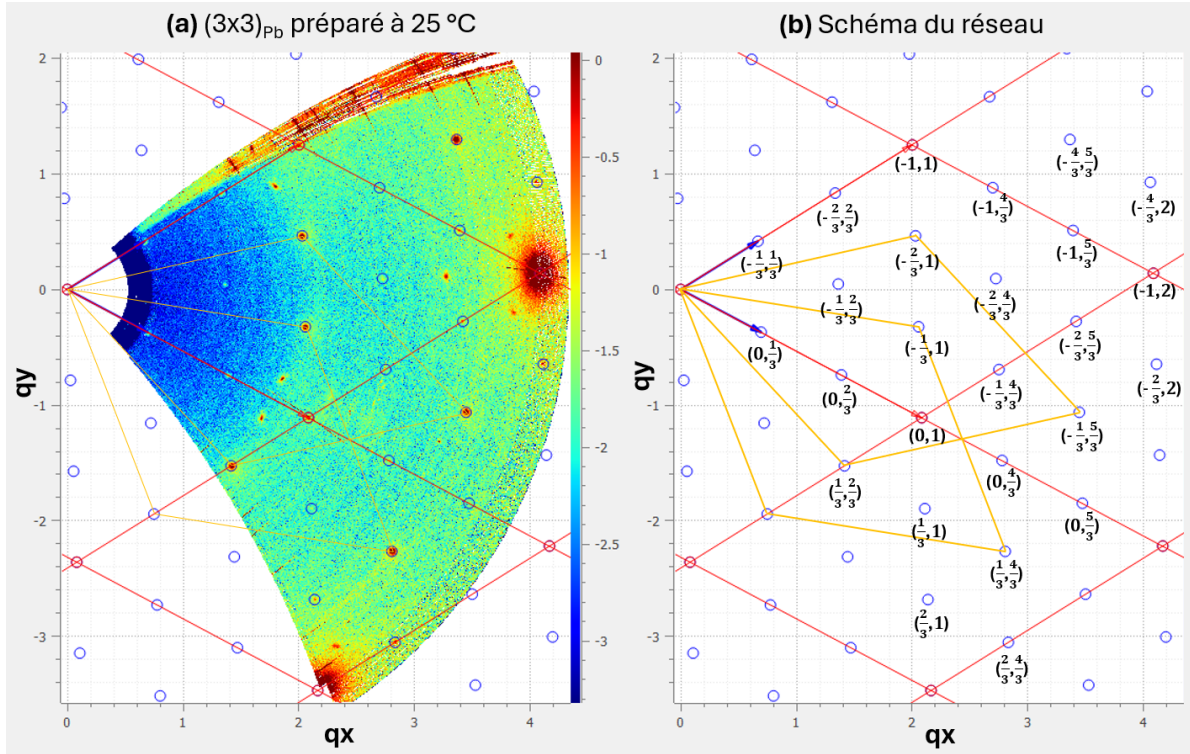
3.5.2 Mesures sur la surface reconstruite $(3 \times 3)_{Pb}$


FIGURE 3.29 - (a) Carte de diffraction obtenue en GIXD après dépôt de 1 ML de plomb à température ambiante sur la surface reconstruite (3×3) -SiC pour $q_z = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$. (b) Les taches de diffraction sont indexées avec les indices (H, K) dans le schéma du réseau. Le réseau du 6H-SiC est représenté en rouge, les taches de diffraction de la reconstruction (3×3) -SiC sont encerclées en bleu et la maille de plomb (111) est représentée en orange.

Nous avons par la suite effectué la préparation de la surface de plomb $(3 \times 3)_{Pb}$ en déposant 1 ML de Pb sur la surface de 6H-SiC(0001) reconstruite (3×3) . La surface est laissée à la température ambiante pendant le dépôt. D'après les observations réalisées en STM, cela conduit à la formation de nombreux îlots de plomb de petite taille sur la surface (cf. partie 3.2.6). La carte de diffraction obtenue en incidence rasante sur cette surface est visible figure 3.29.

Une différence marquée entre la surface (3×3) -SiC avant et après dépôt de plomb est visible dans l'intensité des taches de diffraction $(-\frac{2}{3}, 1)$, $(-\frac{1}{3}, 1)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$, $(\frac{4}{3}, \frac{5}{3})$, $(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$ et $(\frac{1}{3}, \frac{4}{3})$. L'intensité de ces taches est beaucoup plus élevée, par comparaison relative avec les autres taches de périodicité (3×3) . On peut prendre comme exemple les taches $(0, \frac{2}{3})$ et $(-\frac{1}{3}, 1)$ qui présentent une intensité similaire sur la carte de diffraction de la surface (3×3) -SiC,

alors que leur intensité est très différente sur les cartes de la surface après dépôt de plomb (**Fig. 3.30**).

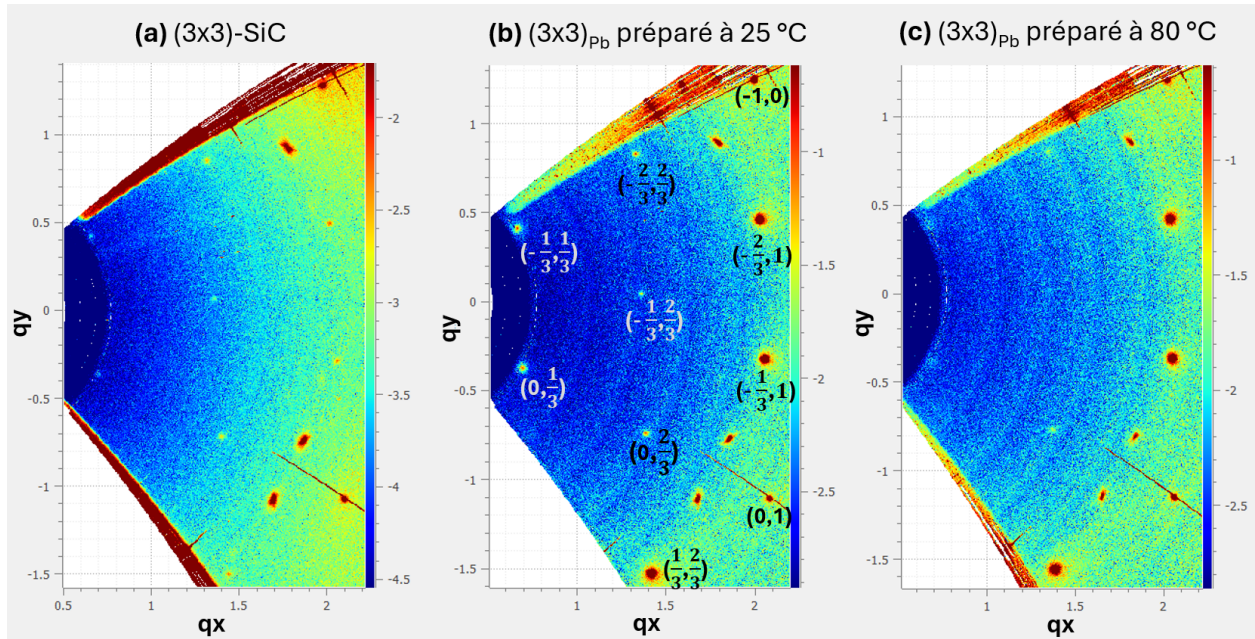


FIGURE 3.30 - Zoom réalisé sur les cartes de diffraction obtenues en GIXD dans le plan ($q_z = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$) pour (a) un échantillon ayant une surface reconstruite (3×3) -SiC(0001), (b) un échantillon préparé avec un dépôt de 1 ML de plomb à température ambiante sur la surface reconstruite (3×3) -SiC(0001) et (c) un échantillon préparé avec un dépôt de 1 ML de plomb sur la surface reconstruite (3×3) -SiC(0001) à 80°C. Les taches de diffraction sont indexées par les indices (H, K) du réseau de SiC.

On constate que ces taches les plus intenses peuvent être indexées suivant deux mailles hexagonales symétriques, représentées en orange sur la figure 3.29. De plus, il apparaît que le paramètre de cette maille est de 3,506 Å, ce qui correspond (avec 0,1% d'écart) au paramètre de maille du Pb (111). Il semble donc que ces taches proviennent de la diffraction du faisceau par des îlots de plomb orientés (111) sur la surface. La commensurabilité avec la reconstruction (3×3) -SiC étant excellente, il ne semble pas y avoir de déformation du réseau de Pb (111). Il est probable que ces îlots de plomb détectés en GIXD soient les mêmes que ceux observés en STM (cf. partie 3.2.6).

La présence de mailles symétriques observées sur la carte de diffraction (**Fig. 3.31a**) est liée aux différentes orientations des îlots de plomb constatés en STM. Il y a plusieurs orientations possibles pour les faces d'un îlot de plomb orienté (111), qui sont liées à l'ajustement du

réseau de plomb pour permettre la commensurabilité par rapport au réseau de la structure (3×3) -SiC. On remarque en effet que l'angle de 22° entre les mailles symétriques, visible sur la carte de diffraction, correspond à l'angle entre les orientations des faces des îlots de plomb visibles en STM (Fig. 3.31). Ainsi, les taches $(-\frac{1}{3}, 1)$ et $(-\frac{2}{3}, 1)$ correspondent à des nœuds équivalents $(0, 1, l_{Pb})^H$ dans la maille de surface du plomb (111) provenant de domaines symétriques.

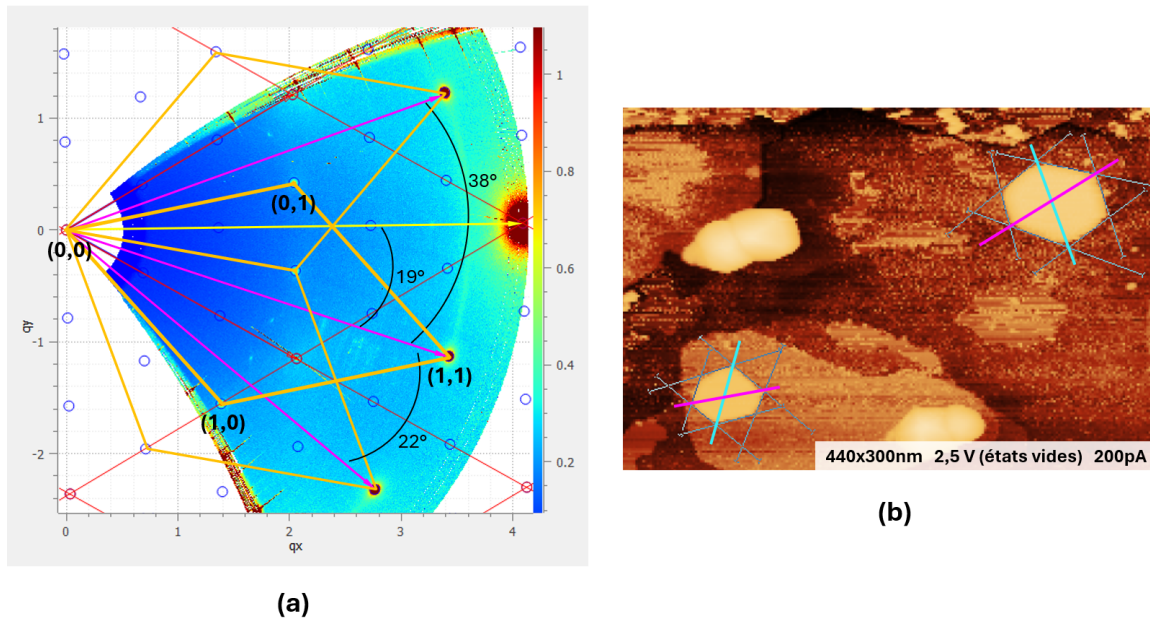


FIGURE 3.31 - (a) Carte de diffraction de la surface $(3 \times 3)_{Pb}$ dans le plan, obtenue sur un échantillon préparé à 80°C . La maille du 6H-SiC est représentée en rouge. Les mailles des domaines symétriques du réseau de plomb CFC orienté (111) sont représentées en orange. Les indices (h_{Pb}, k_{Pb}) indexent les positions des taches de diffraction dans la maille de plomb (111). Les angles entre les orientations (en violet) des mailles de plomb ainsi qu'avec l'orientation (en jaune) de la maille (3×3) -SiC sont représentés. (b) Image STM de la surface $(3 \times 3)_{Pb}$ montrant deux îlots de plomb ayant une orientation différente. La surface a été préparée par un dépôt de 1,15 ML de Pb sur un échantillon reconstruit (3×3) -SiC maintenu à 90°C pendant le dépôt. L'angle entre les orientations matérialisées par des lignes violettes est de 22° et entre les lignes cyan est de 38° .

On constate également que le réseau de plomb (111) est commensurable avec le réseau de (3×3) -SiC uniquement pour un angle de 19° entre les deux réseaux. Cet angle est le même que celui qui a été déterminé dans le modèle structural de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$, entre le réseau de plomb hexagonal compact et le réseau (3×3) -SiC (**Fig. 3.20**). Cela n'a rien d'étonnant

3.5. ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3×3) -SiC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

puisque un plan de plomb (111) correspond à un plan de plomb HCP. La commensurabilité des réseaux avec la reconstruction (3×3) -SiC est donc la même dans les deux cas.

Tiges de diffraction

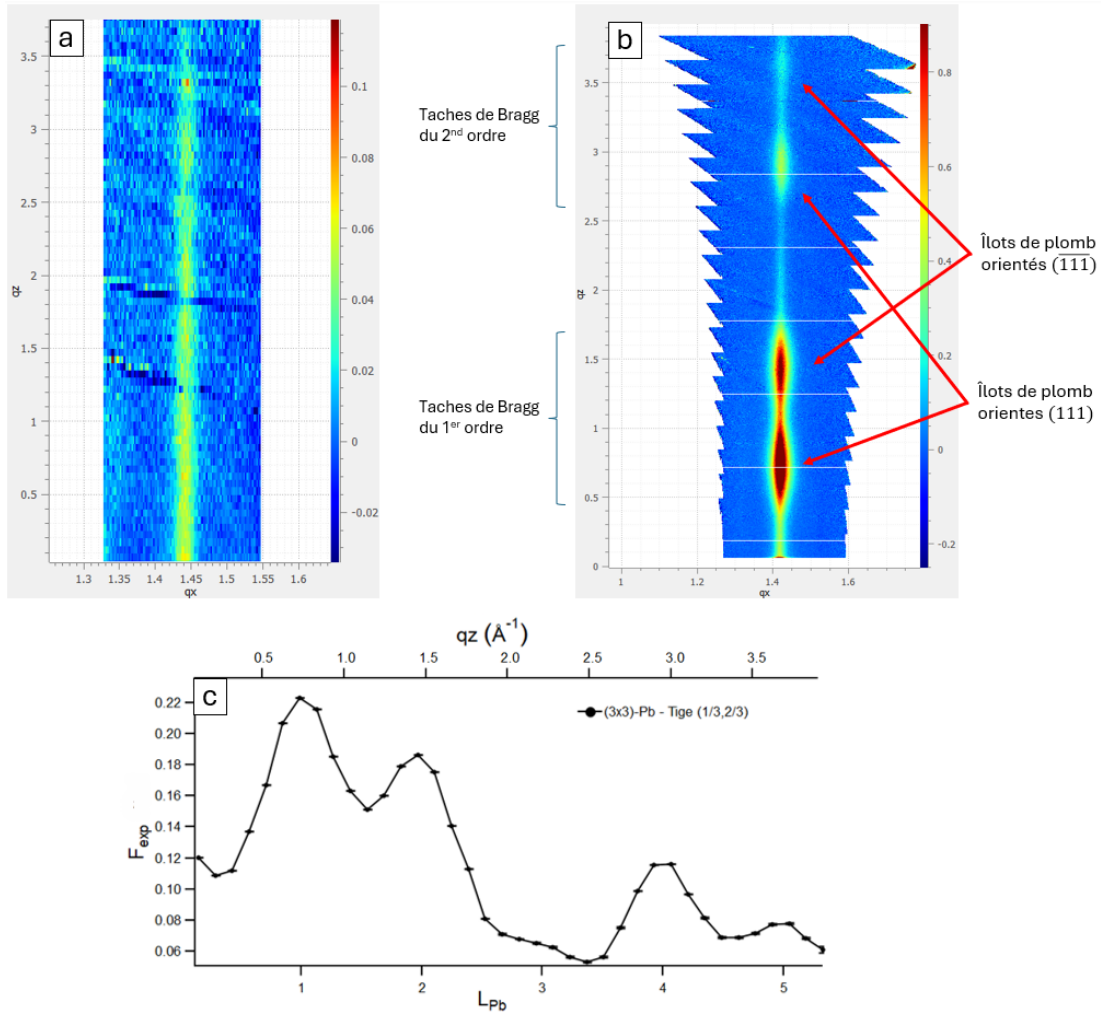


FIGURE 3.32 - Tiges de diffraction $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ mesurées en GIXD sur une surface (a) reconstruite (3×3) -SiC et (b) après un dépôt de 1 ML de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC à 25°C ce qui correspond dans la maille du plomb à la position $(1, 0, l_{Pb})^H$. (c) Variation de l'intensité diffractée selon q_z et l_{Pb} de la tige $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ après dépôt de plomb.

Intéressons-nous maintenant aux tiges de diffraction, dont une partie de l'intensité mesurée provient des îlots de plomb. Lorsqu'on les examine selon l'axe q_z , on remarque qu'elles

$$3. l_{Pb} = \frac{cq_z}{2\pi} \text{ avec } c = 8,575 \text{ \AA}$$

présentent des modulations qui correspondent à la présence de taches de Bragg. Prenons comme exemple la figure 3.32, qui représente la tige de diffraction $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, L)$ mesurée sur la surface reconstruite (3×3) avant et après dépôt de plomb. La présence de taches de Bragg dans la tige est le signe de l'origine 3D d'une partie du signal. Les dimensions des structures présentes en surface peuvent être calculées à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des taches de Bragg. Cependant, il est nécessaire de corriger du coefficient de Scherrer, qui est un facteur d'échelle permettant de déterminer les dimensions des îlots de plomb à partir de la FWHM [169, 170]. On utilise ainsi la FWHM gaussienne de la tache dans le plan q_x, q_y pour déterminer le diamètre moyen des îlots, et la FWHM gaussienne de la tache de Bragg en q_z pour déterminer l'épaisseur moyenne des îlots de plomb. Les dimensions des îlots sont ainsi déterminées pour chaque tache de Bragg dans le tableau 3.4. On calcule ainsi que le signal provient d'une structure 3D ayant une épaisseur de moyenne 1,8 nm. C'est bien supérieur à l'épaisseur des phases de plomb $(3 \times 3)_{Pb}^H$ et $(3 \times 3)_{Pb}^T$, ce qui démontre bien que le signal provient des îlots de plomb présents sur la surface.

Angle théorique entre les plans cristallographiques dans un réseau cubique face centré		Distance interplanaire théorique pour différente famille de plans dans un réseau de plomb cubique face centré	
Plan dans un réseau CFC	Angle formé avec un plan (111)	Famille de plan	Distance interplanaire (Å)
(11 $\bar{1}$)	70,5°	<111>	2,858
(200)	54,7°	<200>	2,476
(220)	35,3°	<220>	1,750
(311)	29,5°	<311>	1,493

TABLE 3.3

Propriétés des familles de plans dans un réseau de plomb cubique faces centrées.

En utilisant l'équation 3.3, nous avons représenté dans le tableau 3.4 les distances interplanaires associées aux taches de Bragg identifiées dans les tiges des îlots de plomb. On constate que ces mesures coïncident avec les distances interplanaires des familles de plans trouvées dans un réseau de plomb cubique à faces centrées (**Tab. 3.3**).

Les paramètres de maille du réseau de plomb cubique à faces centrées sont $a_0^{Pb} = b_0^{Pb} = c_0^{Pb} = 4,951 \text{ \AA}$, $\alpha_0^{Pb} = \beta_0^{Pb} = \gamma_0^{Pb} = 90^\circ$.

On peut également déterminer l'orientation des îlots de plomb présents en surface de l'échantillon grâce à la position des taches de Bragg. Sachant que l'axe q_z est confondu avec la direction d'orientation des îlots de plomb, on peut déterminer l'angle entre les différents

3.5. ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3×3) -SiC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

plans à l'origine de la diffraction et l'orientation des îlots à partir de l'angle mesuré entre les vecteurs de diffraction \vec{q} et l'axe q_z .

Tige	q_x (Å ⁻¹)	q_y (Å ⁻¹)	q_z (Å ⁻¹)	q (Å ⁻¹)	Diamètre (nm)	Hauteur (nm)	l_{Pb}	d (Å)	Angle de \vec{q} avec q_z (°)	Famille de plan	Nombre de monocouches dans les îlots
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	0,7391	2,2067	17,950	1,712	1	2,8474	70,4	<111>	6,0
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	1,4577	2,5393	17,518	1,512	2	2,4744	55,0	<200>	5,3
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	2,9271	3,5904	18,215	1,639	4	1,7410	35,4	<220>	5,7
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	3,6476	4,1986	17,124	1,086	5	1,4965	29,7	<311>	3,8
$(-\frac{2}{3}, 1)$	2,0276	0,4686	0,7361	2,2074	17,101	2,027	1	2,8464	70,5	<111>	7,1
$(-\frac{2}{3}, 1)$	2,0276	0,4686	1,4470	2,5347	16,660	1,990	2	2,4789	55,2	<200>	7,0
$(-\frac{2}{3}, 1)$	2,0276	0,4686	2,9210	3,5865	16,983	2,236	4	1,7519	35,5	<220>	7,8
$(-\frac{1}{3}, 1)$	2,0538	-0,3205	0,735279	2,2049	18,466	1,904	1	2,8497	70,5	<111>	6,7
$(-\frac{1}{3}, 1)$	2,0538	-0,3205	1,437128	2,5271	18,098	1,855	2	2,4863	55,3	<200>	6,5
$(-\frac{1}{3}, 1)$	2,0538	-0,3205	2,919955	3,5843	18,744	2,256	4	1,7530	35,4	<220>	7,9
$(-\frac{1}{3}, 1)$	2,0538	-0,3205	3,638794	4,1907	17,087	1,727	5	1,4993	29,7	<311>	6,0
Tache	q_x (Å ⁻¹)	q_y (Å ⁻¹)	q_z (Å ⁻¹)	q (Å ⁻¹)	Diamètre (nm)	Hauteur (nm)	l_{Pb}	d (Å)		Famille de plan	
$(-\frac{4}{3}, \frac{5}{3})$	3,3559	1,3020	0	3,5996	18,447	-	0	1,7455	-	<220>	-
$(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$	3,4388	-1,0551	0	3,5970	17,376	-	0	1,7468	-	<220>	-
$(\frac{1}{3}, \frac{4}{3})$	2,8021	-2,2571	0	3,5981	16,205	-	0	1,7463	-	<220>	-

TABLE 3.4

Caractérisation des taches de Bragg présentes dans trois tiges de plomb mesurées sur la surface après dépôt de plomb sur la surface (3×3) -SiC. Les dimensions des îlots de plomb sont calculées à partir de la FWHM de l'ajustement gaussien des taches de Bragg. La distance interplanaire d est calculée à partir du vecteur de diffraction \vec{q} en utilisant l'équation 3.3, ce qui permet une identification des familles de plans responsables de la diffraction. l_{Pb} est défini par rapport à la maille de surface du Pb (111). L'orientation (111) des îlots de plomb est vérifiée à partir des angles entre les plans de diffraction et l'axe q_z . Le nombre de monocouches de plomb présentes dans les îlots peut être estimé à partir de la hauteur des îlots et connaissant la distance interplanaire de 2,858 Å entre les plans (111).

Les différentes taches de Bragg sont associées aux familles de plans dont elles proviennent dans la figure 3.4 et l'angle de leurs vecteurs de diffraction avec q_z est comparé avec les

angles théoriques entre plusieurs plans d'un réseau CFC dans le tableau 3.3. On constate que ces mesures sont compatibles avec une orientation (111) des îlots de plomb. Ces îlots de plomb sont formés par un empilement compact de plans ABC selon la direction [111] perpendiculaire à la surface. La distance interplanaire dans un réseau de plomb orienté (111) est 2,858 Å, ce qui signifie que le nombre de monocouches présentes dans ces îlots peut être déterminé à partir de leurs hauteurs. On constate que les îlots sont formés par, en moyenne, six monocouches de plomb (**Tab.** 3.4).

Cependant, ce sont surtout les îlots de plomb les plus gros, contenant le plus grand nombre d'atomes de plomb, qui vont contribuer majoritairement à l'intensité présente dans les taches de Bragg. La hauteur mesurée est donc biaisée en faveur des îlots de plus grande dimension. C'est la raison pour laquelle, les dimensions des îlots semblent plus élevées que ce qui a été mesuré en STM sur une surface préparée à température ambiante (cf. partie 3.2.6).

De plus, on remarque que les taches de Bragg sont présentes dans les tiges de diffraction pour des valeurs de q_z bien précises (multiple entier de $0,73 \text{ \AA}^{-1}$) qui correspondent à des valeurs entières de l_{Pb} . On note cependant la présence d'extinction dans les tiges. Par exemple, dans la tige $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ (visible figure 3.32), on constate la présence de taches de Bragg en $l_{Pb}=1,2, 4$ et 5 , mais pas en $l_{Pb}=0$ et 3 . Pour comprendre cette répartition des taches de Bragg, il nous faut considérer les conditions d'extinction qui interviennent dans le réseau de plomb présent dans les îlots.

Ainsi, dans un réseau cubique à faces centrées, pour qu'il y ait interférences constructives, il faut que les indices H_{Pb}, K_{Pb}, L_{Pb} correspondant aux nœuds du réseau dans l'espace réciproque soient de même parité. Il est donc nécessaire de convertir la position des taches de Bragg présentes dans la tige de diffraction, d'un repère hexagonal correspondant à la maille de surface dans le réseau réciproque, à un repère cubique correspondant à la maille de volume dans le réseau réciproque (**Fig.** 3.33).

Prenons un repère cubique $\vec{X} \vec{Y} \vec{Z}$ orthonormé et définissons la maille de surface hexagonale d'un plan de plomb (111) (**Eq.** 3.4).

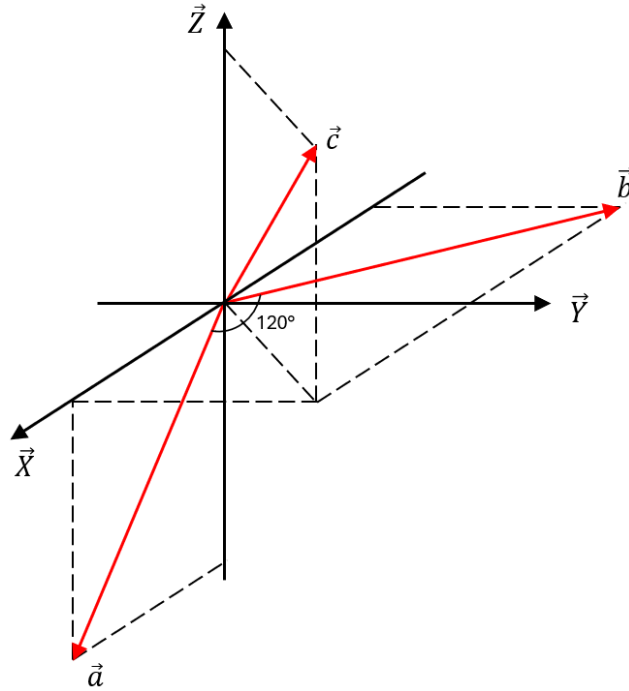


FIGURE 3.33 - Repères utilisés pour les mailles du réseau de plomb dans l'espace réciproque. Les vecteurs $\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$ en noir, sont associés à la maille de réseau CFC de plomb dans l'espace réciproque. Les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ en rouge, sont associés à la maille hexagonale de surface avec le vecteur \vec{c} équivalent à la direction $[111]$.

La maille de surface de plomb orientée (111) est caractérisée par les paramètres suivants :

$$a = b = \frac{a_0^{Pb}}{\sqrt{2}} = 3,501 \text{ \AA}, c = a_0^{Pb} \sqrt{3} = 8,575 \text{ \AA}, \alpha = \beta = 90 \text{ et } \gamma = 120.$$

On peut ainsi définir les équations de transformation :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \frac{\vec{X} - \vec{Z}}{2} \\ \vec{b} &= \frac{\vec{Y} - \vec{X}}{2} \\ \vec{c} &= \vec{X} + \vec{Y} + \vec{Z} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ainsi la matrice M définit le repère hexagonal de surface dans le repère cubique (**Eq. 3.5**).

$$M = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

En inversant la matrice M , on obtient la matrice de transformation M^{-1} permettant le changement de référentiel **Eq. 3.6**).

$$M^{-1} = \frac{1}{3} \times \begin{bmatrix} 2 & -2 & 1 \\ 2 & 4 & 1 \\ -4 & -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

On peut alors passer d'un système de coordonnées dans le repère hexagonal de la maille de surface (111) $(h_{Pb}, k_{Pb}, l_{Pb})^H$, au système de coordonnées dans le repère cubique de la maille de volume $(H_{Pb}, K_{Pb}, L_{Pb})^{CFC}$ (**Eq. 3.7**).

$$M^{-1} \times \begin{bmatrix} h_{Pb} \\ k_{Pb} \\ l_{Pb} \end{bmatrix}^H = \begin{bmatrix} H_{Pb} \\ K_{Pb} \\ L_{Pb} \end{bmatrix}^{CFC} \quad (3.7)$$

On peut ainsi faire concorder les positions des taches des Bragg et des extinctions observées dans les tiges de diffraction avec les conditions d'extinction du réseau de plomb CFC. Le tableau 3.34 énumère les positions équivalentes obtenues à partir de la matrice M^{-1} qui permet la conversion d'un repère à un autre.

On constate ainsi que les conditions de même parité sont remplies pour les positions $(1, 1, \bar{1})^{CFC}$ et $(2, 2, 0)^{CFC}$ dans le repère cubique. Cela explique la présence des taches de Bragg présentes dans la tige $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, L)$ (**Fig. 3.32**) pour les positions dans le repère hexagonal $(1, 0, 1)^H$ et $(1, 0, 4)^H$.

3.5. ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3×3) -SIC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

Tige	q_x (\AA^{-1})	q_y (\AA^{-1})	q_z (\AA^{-1})	Position (h_{pb}, k_{pb}, l_{pb}) ^H dans le réseau de surface			Position (H_{pb}, K_{pb}, L_{pb}) ^{CFC} dans le réseau de volume CFC pour une orientation (111)			Position ($H'_{pb}, K'_{pb}, L'_{pb}$) ^{CFC'} dans le réseau de volume CFC pour une orientation (111)		
				h_{pb}	k_{pb}	l_{pb}	H_{pb}	K_{pb}	L_{pb}	H'_{pb}	K'_{pb}	L'_{pb}
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	-	1	0	0	0,67	0,67	-1,34	0,67	0,67	-1,33
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	0,7391	1	0	1	1	1	-1	0,33	0,33	-1,67
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	1,4577	1	0	2	1,34	1,34	-0,67	0	0	-2
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	-	1	0	3	1,67	1,67	-0,34	-0,33	-0,33	-2,33
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	2,9271	1	0	4	2	2	0	-0,67	-0,67	-2,67
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$	1,4186	-1,5201	3,6476	1	0	5	2,34	2,34	0,34	-1	-1	-3
$(-\frac{2}{3}, 1)$	2,0276	0,4686	-	0	1	0	-0,67	1,34	-0,67	-0,67	1,33	-0,67
$(-\frac{2}{3}, 1)$	2,0276	0,4686	0,7361	0	1	1	-0,34	1,67	-0,34	-1	1	-1
$(-\frac{2}{3}, 1)$	2,0276	0,4686	1,4470	0	1	2	0	2	0	-1,33	0,67	-1,33
$(-\frac{2}{3}, 1)$	2,0276	0,4686	-	0	1	3	0,34	2,34	0,34	-1,67	0,33	-1,67
$(-\frac{2}{3}, 1)$	2,0276	0,4686	2,9210	0	1	4	0,67	2,67	0,67	-2	0	-2
$(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$	3,4366	-1,0578	0	1	1	0	0	2	-2	0	2	-2
$(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$	3,4366	-1,0578	-	1	1	1	0	2	-2	0	2	-2
$(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$	3,4366	-1,0578	-	1	1	2	0,34	2,34	-1,67	-0,34	1,67	-2,34
$(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$	3,4366	-1,0578	-	1	1	3	1	3	-1	-1	1	-3
$(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$	3,4366	-1,0578	-	1	1	4	1,34	3,34	-0,67	-1,34	0,67	-3,34
$(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$	3,4366	-1,0578	-	1	1	5	1,67	3,67	-0,34	-1,67	0,33	-3,67

FIGURE 3.34 - Lien entre les extinctions dans le diagramme de diffraction et la parité des positions dans la maille de plomb CFC. Le tableau indique la position des taches de Bragg provenant des îlots de plomb en q_x, q_y et q_z , ainsi que dans le réseau de plomb hexagonal de surface. Les positions équivalentes dans l'espace réciproque du réseau cubique à faces centrées sont indiquées pour des îlots d'orientation (111) et d'orientation $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. La présence de taches de Bragg dans la carte de diffraction est liée à la parité des indices dans le réseau CFC. Les rangées claires correspondent à la présence de tache de Bragg tandis que les rangées foncées correspondent aux extinctions. La position en q_z des taches de Bragg n'ayant pas été mesurée est indiquée par un tiret.

Cependant, quand on examine la tige de diffraction $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, L)$ représentée figure 3.32, on constate la présence de tache de Bragg en $l_{Pb} = 2$ et $l_{Pb} = 5$ alors même que les conditions pour qu'il y ait interférence constructive ne sont pas remplies. En effet, les indices correspondants dans le repère CFC sont de parité différente (**Fig. 3.34**). Il nous faut cependant considérer la présence d'îlots de plomb, d'orientations $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ qui sont constitués d'un empilement de plans ACB et qui vont contribuer à une maille qui est symétrique par rapport à la maille formée par les îlots orientés (111) ayant un empilement ABC.

$$N^{-1} = \frac{1}{3} \times \begin{bmatrix} 2 & -2 & -1 \\ 2 & 4 & -1 \\ -4 & -2 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

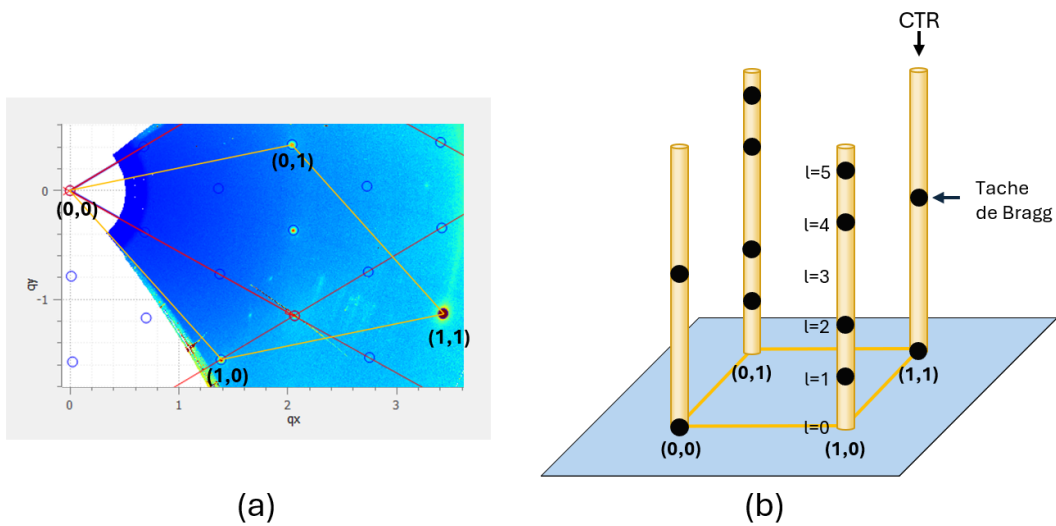


FIGURE 3.35 - (a) Carte de diffraction obtenue en incidence rasante dans le plan sur la surface $(3 \times 3)_{Pb}$. La maille de la structure du plomb présent en surface des îlots de plomb orientés (111) est représentée en orange. Les indices $(h_{Pb}, k_{Pb})^H$ indexent les positions des tiges dans la maille de surface de Pb (111) . (b) Représentation schématique des tiges de diffraction (CTR) provenant d'une maille des îlots orientés (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, représentée en orange. Les taches de Bragg pour différents l_{Pb} sont représentées en noir.

On peut ainsi définir la matrice N^{-1} de transformation du repère de surface au repère de volume CFC pour l'orientation opposée (**Eq. 3.8**), ce qui permet de représenter les positions $(H'_{Pb}, K'_{Pb}, L'_{Pb})^{CFC'}$ dans le réseau CFC pour des îlots d'orientation $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ dans la figure

3.34.

On peut ainsi déduire du tableau 3.34, que les taches de Bragg visibles dans la tige de diffraction $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, L)$ correspondent à la somme des intensités diffractées par des îlots orientés (111) et des îlots orientés $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. En ce qui concerne la tige $(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3}, L)$, les taches de Bragg sont confondues pour ces deux orientations.

La figure 3.35 représente ainsi l'ensemble des taches de Bragg présentes dans les tiges de diffraction de la maille de surface des îlots de plomb (111) .

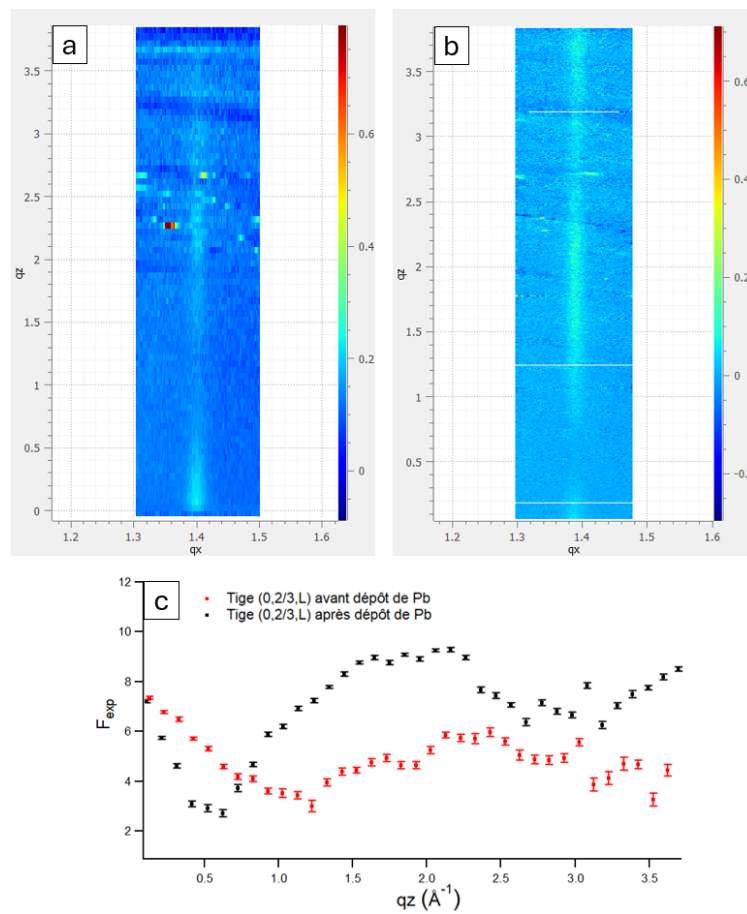


FIGURE 3.36 - Tige de diffraction $(0, \frac{2}{3})$ obtenue en GIXD sur une surface (a) reconstruite (3×3) -SiC et (b) après un dépôt de 1 ML de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC à 25°C. (c) Variation du facteur de structure en fonction de q_z de la tige $(0, \frac{2}{3})$ avant et après dépôt de plomb.

En plus de ces tiges très modulées, on constate dans certaines tiges de diffraction une absence de tache de Bragg. Les tiges de diffraction $(-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, L)$ et $(0, \frac{2}{3}, L)$ sont peu modulées,

mais néanmoins différentes après dépôt de plomb. L'absence de tache de Bragg dans la tige indique que la structure à l'origine du signal est bidimensionnelle. Ainsi, il est probable qu'une partie de l'intensité diffractée contenue dans ces tiges provienne des phases de plomb 2D présentes en surface. La figure 3.36 présente une comparaison de la modulation de la tige $(0, \frac{2}{3}, L)$ obtenue avant et après dépôt de plomb.

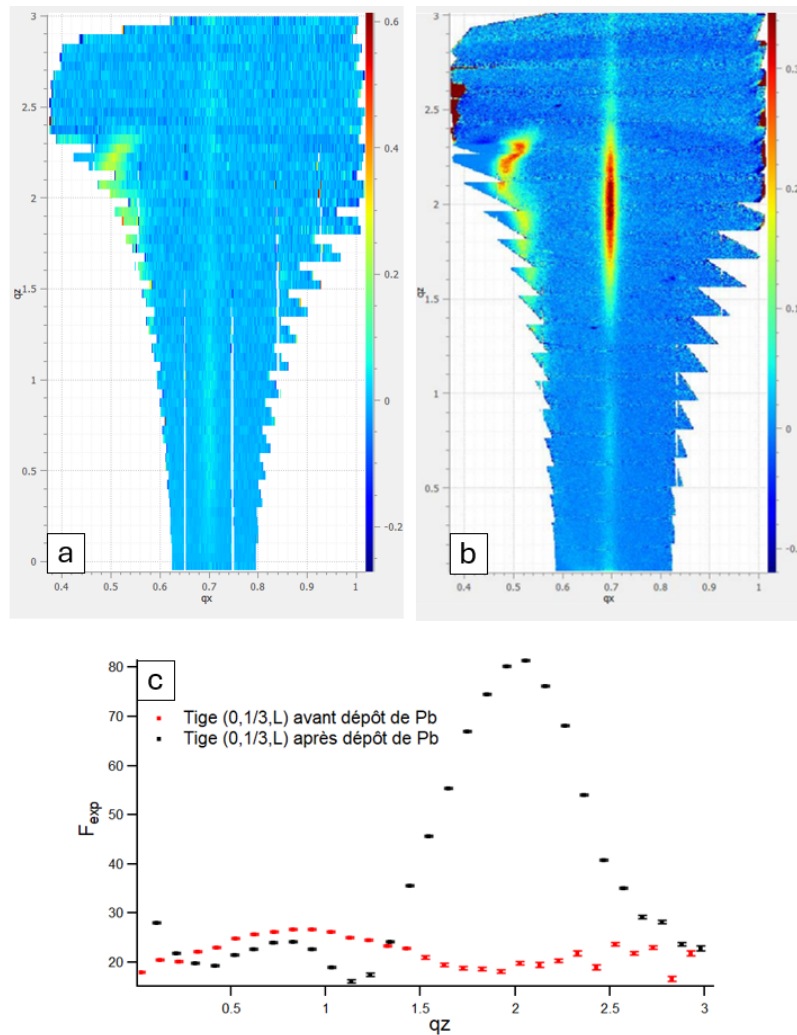


FIGURE 3.37 - Tige de diffraction $(0, \frac{1}{3})$ obtenue en GIXD sur une surface (a) reconstruite (3×3) -SiC et (b) après un dépôt de 1 ML de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC à 25°C . (c) Variation du facteur de structure en fonction de q_z .

Nous avons cependant constaté que la tige $(0, \frac{1}{3})$ présente une modulation différente des autres tiges dont le signal est associé aux îlots de plomb (**Fig. 3.37**). On remarque que la tache de Bragg détectée ne provient pas d'îlots de plomb orientés (111). La tache de Bragg présente sur cette tige en $q_z = 1,994 \text{ \AA}^{-1}$ correspond à la diffraction du faisceau sur une

3.5. ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3 × 3)-SIC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

famille de plans ayant une distance interplanaire de $d = 2,932 \text{ \AA}$. Cette tache peut être attribuée, avec un écart de 2,6 %, à une famille de plan $\langle 111 \rangle$. Avec un tel écart, il est possible que le réseau de plomb de ces îlots présente des déformations par rapport au réseau CFC. L'angle formé par le vecteur de diffraction \vec{q} avec q_z est de $21,5^\circ$. Cet angle est compatible avec une orientation (331) des îlots de plomb, mais dans ce cas, il devrait y avoir des taches de Bragg supplémentaires dans le plan. La figure 3.38 montre une projection stéréographique de l'ensemble des orientations possibles. Il nous faudrait plus de taches de Bragg issues de cette orientation des îlots de plomb pour pouvoir la déterminer précisément. On peut toutefois déterminer que ces îlots ont une hauteur moyenne de 1,02 nm ainsi qu'une taille latérale moyenne de 26,8 nm.

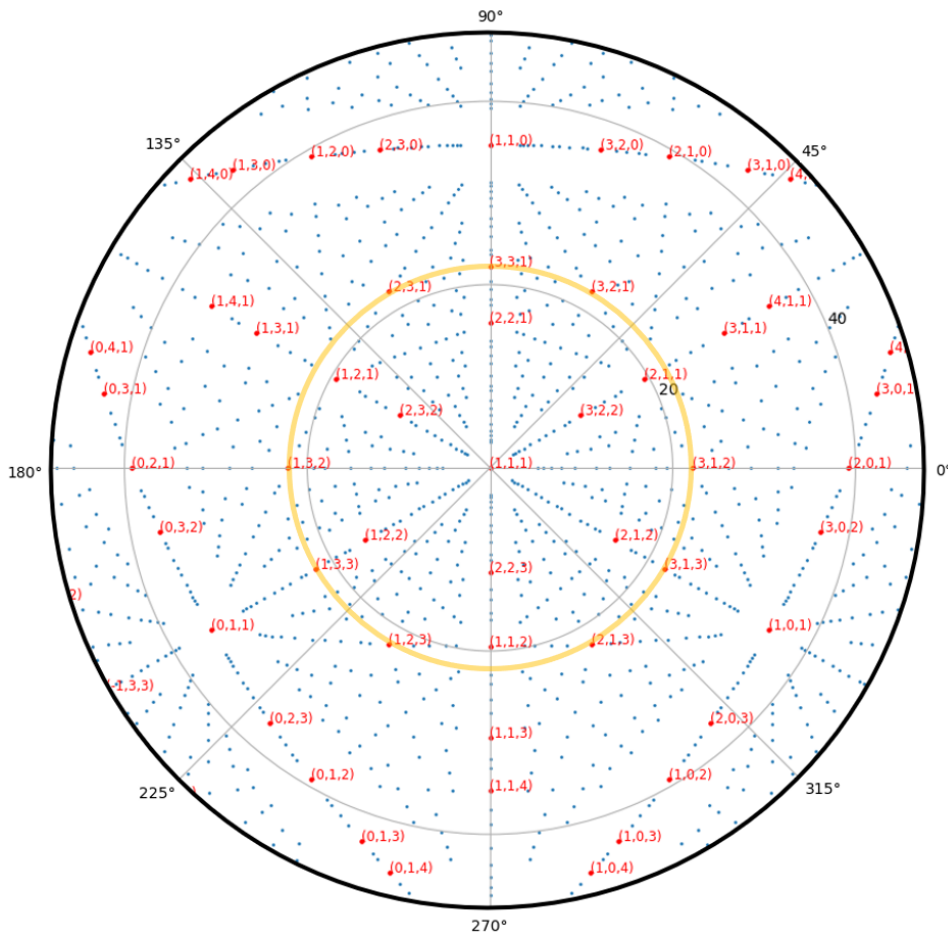


FIGURE 3.38 - Projection stéréographique entre la direction $[111]$ et différentes directions cristallographiques (en rouge). Le cercle orange correspond à un angle de $21,5^\circ$ avec la direction $[111]$.

L'un des principaux intérêts du GIXD est de fournir des données très utiles pour la déter-

mination de la structure atomique de la surface étudiée. Pour cela, nous avons mesuré des cartes de diffraction ainsi que 8 tiges de diffraction. La difficulté qui se présente à nous est que le réseau des îlots de plomb (111) est en coïncidence avec le réseau (3×3) -SiC. Cela signifie que certaines des tiges de diffraction de la reconstruction de surface sont dominées par le signal diffracté provenant des îlots de plomb. L'obtention des facteurs de structure de la phase 2D est donc impossible pour ces positions dans le réseau diffracté. Ainsi, si on exclut les tiges dont le signal est dominé par les îlots et les tiges du SiC de volume, on doit exclure 5 tiges de diffraction. D'où la difficulté d'obtenir suffisamment de facteurs de structure pour pouvoir déterminer la structure atomique des phases de plomb 2D. Dans les faits, nous n'avons pas assez de données sur les structures 2D isolés pour pouvoir faire un modèle.

Mesures réalisées sur une surface préparée à 80°C

Pendant le temps de faisceau attribué pour cette expérience, nous avons également effectué des mesures sur une surface obtenue avec des conditions de préparation différentes. Un dépôt de 1 ML de Pb est effectué sur la surface de 6H-SiC(0001) reconstruite (3×3) avec l'échantillon qui a été maintenu à 80°C pendant le dépôt. Pour une telle température de préparation, les observations réalisées en STM montrent une surface ayant un faible nombre d'îlots de grande taille (cf. partie 3.2.6). La carte de diffraction mesurée en incidence rasante sur cette surface est visible sur la figure 3.39.

On constate une forte différence d'intensité entre les taches de diffraction $(-\frac{2}{3}, 1)$, $(-\frac{1}{3}, 1)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ et les taches de diffraction $(-\frac{4}{3}, \frac{5}{3})$, $(-\frac{1}{3}, \frac{5}{3})$ et $(\frac{1}{3}, \frac{4}{3})$. Ces six taches correspondent aux nœuds de la maille de plomb (111). Les taches les moins intenses correspondent aux positions équivalentes $(0, 1, l_{Pb})^H$ et $(1, 0, l_{Pb})^H$ de la maille de surface du Pb (111), tandis que les taches les plus intenses correspondent aux positions équivalentes $(1, 1, l_{Pb})^H$ de la maille de surface du Pb (111) (**Fig. 3.35**). La différence d'intensité réside dans la présence d'une tache de Bragg en $q_z = 0$ pour la tige $(1, 1, l_{Pb})^H$ comme on peut le constater dans le tableau 3.34.

Cependant, cette différence d'intensité n'est pas présente sur la carte de diffraction de la surface préparée à 25°C (**Fig. 3.29**). Étant donné que l'intensité des taches de Bragg dépend du

3.5. ÉTUDE DES STRUCTURES DE PLOMB FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION (3×3) -SiC(0001) EN DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

nombre d'atomes dans le réseau diffracté, cela suggère que les îlots de plomb sont de plus grandes dimensions sur une surface préparée à 80°C que sur une surface préparée à température ambiante. Cette observation corrobore les résultats obtenus en STM, montrant que l'augmentation de la température de préparation favorise la croissance des îlots de plomb en surface (cf. partie 3.2.5).

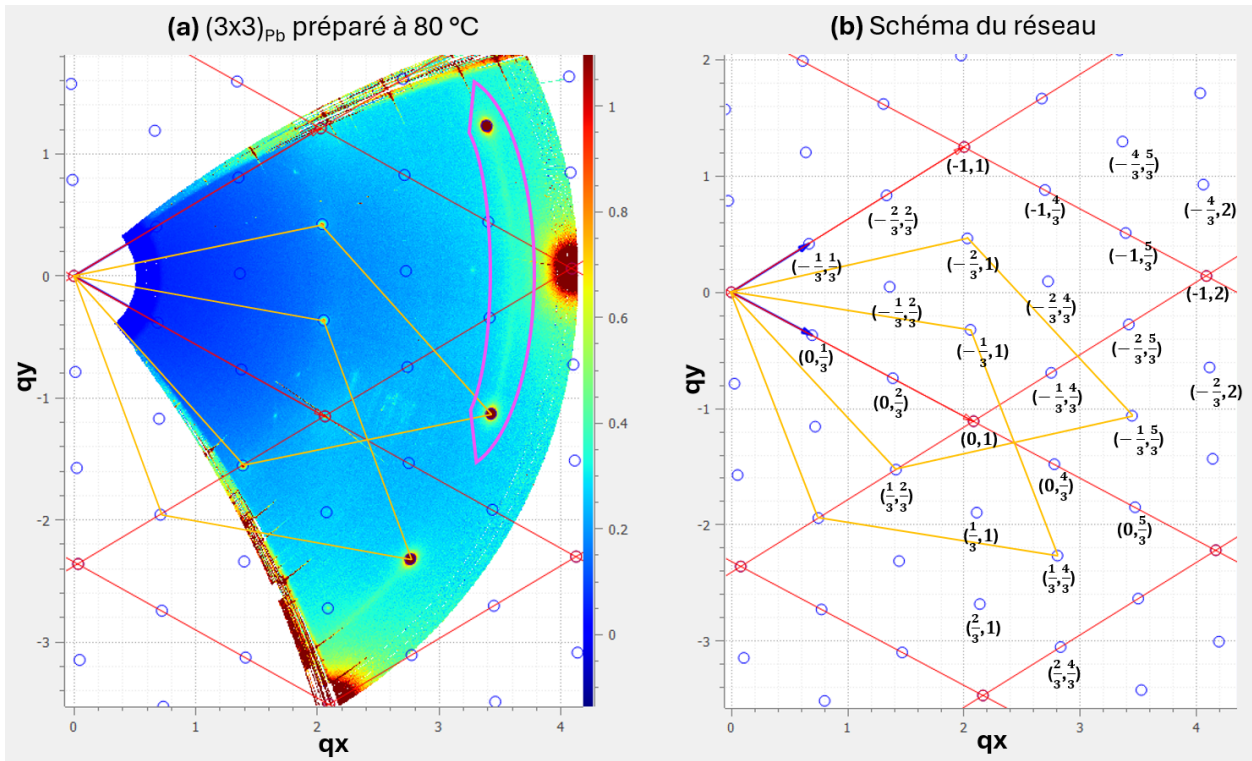


FIGURE 3.39 - (a) Carte de diffraction obtenue en GIXD après dépôts de 1 ML de plomb à 80°C sur la surface reconstruite (3×3) -SiC pour $q_z = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$. (b) Les taches de diffraction sont indexées avec les indices (H, K) dans le schéma du réseau. Le réseau du $6H$ -SiC est représenté en rouge, les taches de diffraction de la reconstruction (3×3) -SiC sont encerclées en bleu et la maille de plomb (111) est représentée en orange. L'encart violet souligne l'anneau de diffraction dû à des îlots de plomb aléatoirement orientés.

On remarque également sur la carte de diffraction, la présence d'un anneau de diffraction, souligné dans l'encart violet de la figure 3.39a de la surface préparée à 80°C. Ce type de motif apparaît souvent en diffraction X réalisée sur des poudres. C'est le signe d'un grand nombre de domaines ayant la même structure cristalline, mais ayant une orientation différente. Il est ainsi probable que cet anneau corresponde au signal diffracté par plusieurs îlots de plomb ayant une grande variété d'orientations.

3.6 CONCLUSION SUR LA STRUCTURE ATOMIQUE DES PHASES DE PLOMB

Toutes les techniques de caractérisation de surface détaillées plus haut ont permis de recueillir de nombreuses informations sur les phases de plomb (3×3) , ce qui nous permet de proposer un modèle de structure atomique.

La phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$ est formée après saturation de tous les sites des adatoms de silicium de la reconstruction (3×3) -SiC, pour un dépôt de 10% de ML de Pb. La structure ainsi formée est visible sur la figure 3.40. Cette phase perdure sur la surface après le dépôt d'une plus grande quantité de plomb (1 ML).

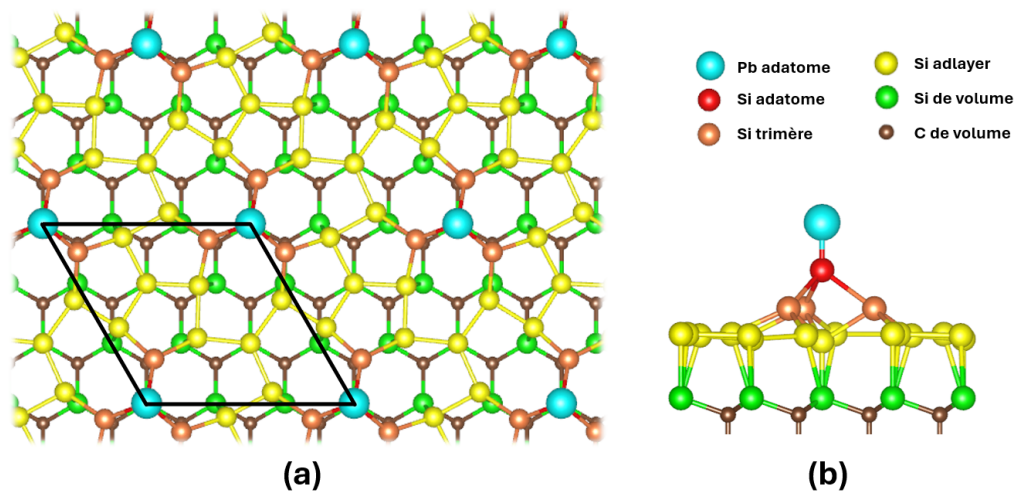


FIGURE 3.40 - Modèle atomique de la phase de plomb triangulaire $(3 \times 3)_{Pb}^T$ (a) vue de dessus et (b) vue de côté. La maille (3×3) -SiC est représentée en noir.

À partir de 30% de ML de plomb déposé, la densité devient suffisamment grande pour qu'une auto-organisation des atomes de plomb se produise en un réseau hexagonal compact, de paramètre de maille 3,501 Å. Ce réseau, tourné d'un angle de 19° par rapport au réseau du SiC, est commensurable avec le réseau de la reconstruction (3×3) -SiC, comme nous l'avons vu dans la partie diffraction X dans le cas des îlots de plomb. La figure 3.41 représente la structure ainsi formée. De plus, si on prend comme référence la maille de plomb hcp (en rouge **Fig.** 3.41), on constate que la maille de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$ (en noir **Fig.** 3.41) correspond à une maille $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$.

L'apparent nid d'abeille visible en STM peut être expliqué en considérant un recouvrement de la densité d'états électroniques de trois atomes de plomb plus proches voisins dans le

réseau pour former un maxima de densité visible en STM.

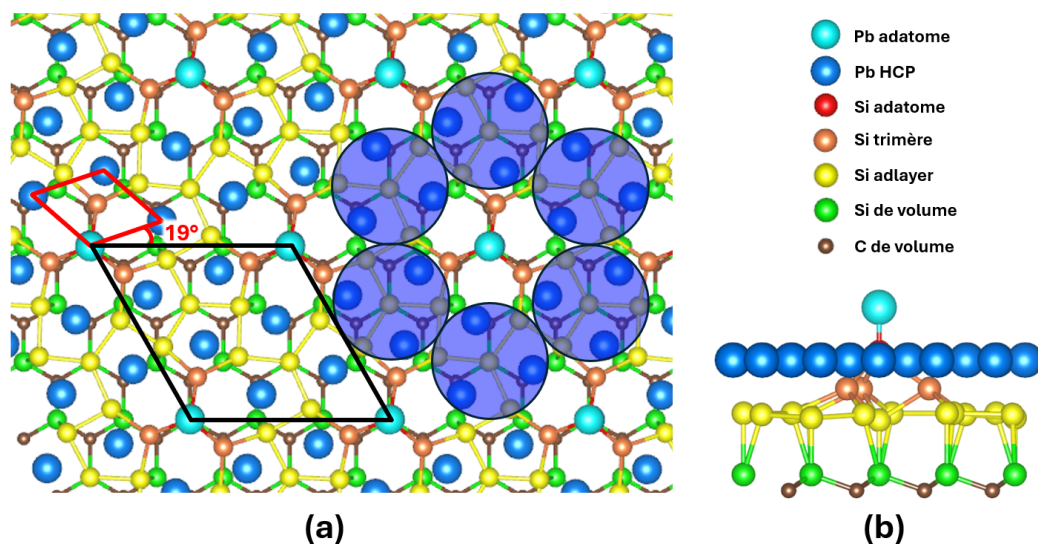


FIGURE 3.41 - Modèle atomique de la phase de plomb nid d'abeille $(3 \times 3)_{Pb}^H$ (a) vue de dessus et (b) vue de côté. La maille (3×3) -SiC est représentée en noir. La maille de plomb hexagonale compacte est représentée en rouge. Les cercles bleus transparents représentent la combinaison de la densité d'état électronique.

Chapitre 4

RÉSULTATS : STRUCTURES DE PLOMB $(2 \times 2)_{Pb}$ FORMÉES SUR LA RECONSTRUCTION $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001)

Table des matières

4.1	LA RECONSTRUCTION DE SURFACE $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC	116
4.1.1	Structure atomique de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - SiC	116
4.1.2	Observation en microscopie à effet tunnel	117
4.2	OBSERVATIONS DES STRUCTURES DE PLOMB EN LEED ET EN STM	119
4.2.1	Préparation de la surface	119
4.2.2	La phase (2×2) triangulaire de plomb	121
4.2.3	Les domaines hexagonaux compacts de plomb	122
4.2.4	Les îlots de plomb 3D	125
4.3	ÉTUDE DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$ PAR DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE	129
4.3.1	Structure atomique de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$	138
4.4	ÉTATS DE BORD DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$	142

4.1 LA RECONSTRUCTION DE SURFACE $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC

La reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC a été observée pour la première fois en LEED par A. J. Van Bommel en 1975 [86]. C'est la deuxième reconstruction stable terminée Si du SiC(0001), plus pauvre en Si que la reconstruction (3×3) -SiC(0001). Elle s'obtient après le recuit à 1100°C d'une surface reconstruite (3×3) -SiC(0001).

4.1.1 Structure atomique de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC

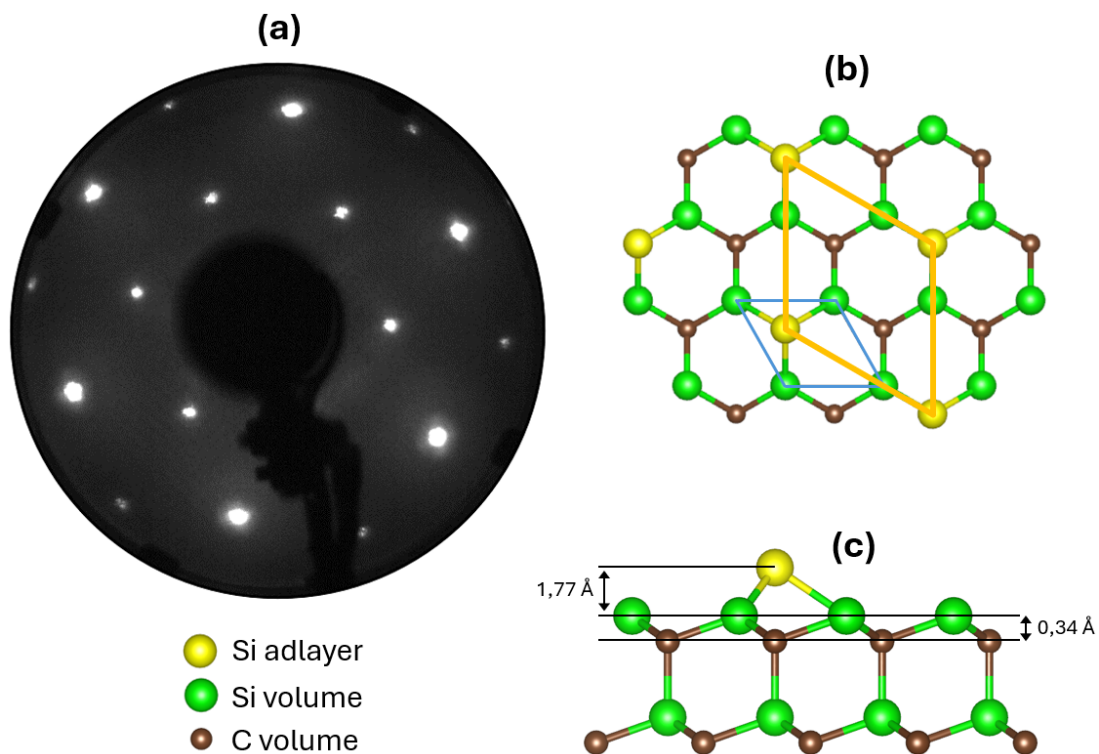


FIGURE 4.1 - (a) Diagramme LEED de la reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ à 100 eV. Modèle de la structure atomique de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC (b) en vue du dessus et (c) en vue de côté. La maille de volume est représentée en bleu et la maille de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ est représentée en orange.

L'observation en LEED de la reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC révèle une maille de périodicité $\sqrt{3}$ fois plus grande que la maille non reconstruite de SiC(0001) (**Fig. 4.1a**). La différence d'orientation de 30° de la maille de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ par rapport à la maille (1×1) du volume est apparente sur l'image LEED par une structure hexagonale tournée de 30° par rapport à celle de la (1×1) . Le paramètre de maille de cette reconstruction

4.1. LA RECONSTRUCTION DE SURFACE ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-SiC

est de $a = a_0^{SiC} \sqrt{3} = 5,33 \text{ \AA}$.

La maille de surface de la reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° est composée d'un atome de silicium (Si adlayer) lié à la dernière bicouche du substrat de SiC. L'atome de Si de l'adlayer est positionné au-dessus d'un atome de carbone et est lié aux trois atomes de silicium les plus proches voisins se trouvant dans le plan de Si de la dernière bicouche de volume. La densité théorique de Si présent dans l'adlayer, si l'on considère une surface complètement couverte par la reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, est de $4,07 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$. La structure de la maille est représentée, figure 4.1b,c.

4.1.2 Observation en microscopie à effet tunnel

Les figures 4.3 et 4.2 représentent des images STM de la reconstruction de surface ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-SiC.

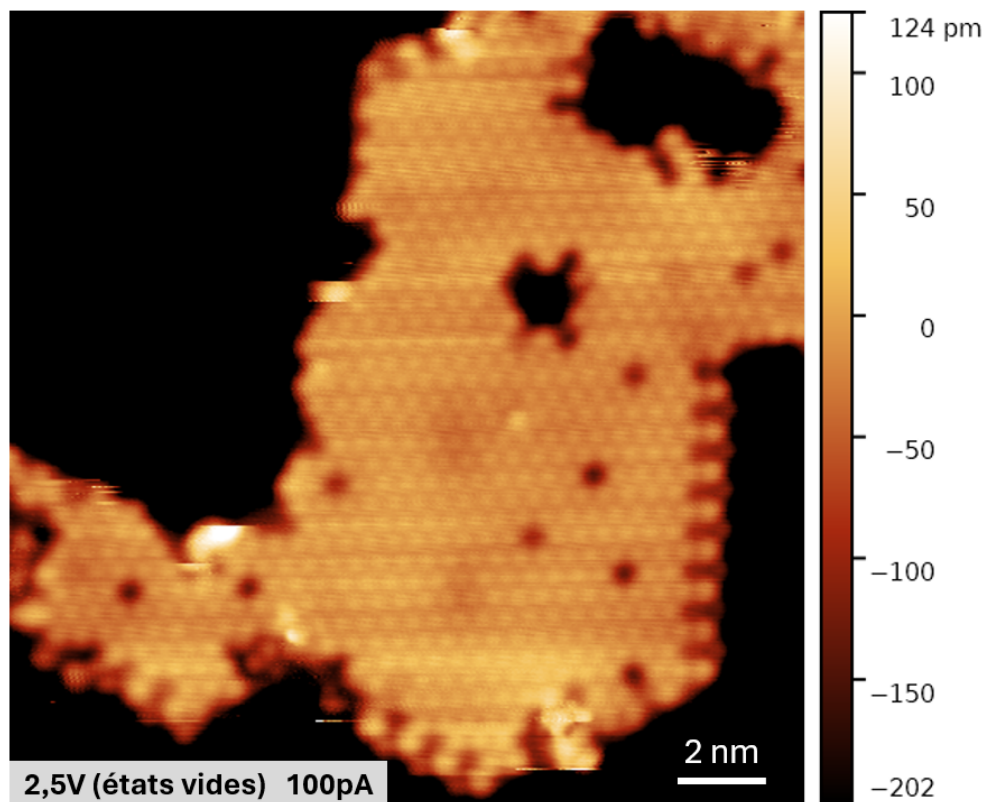


FIGURE 4.2 - Image STM de la reconstruction de surface ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° d'un échantillon de 6H-SiC(0001).

Il est difficile d'observer la résolution atomique de la reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30 en

1. Paramètre de maille du 6H-SiC de volume : $a_0^{SiC} = 3,08 \text{ \AA}$

STM, les images présentées ici sont parmi les seules qui ont été obtenues pendant ma thèse. La difficulté d'observation vient du fait qu'une partie importante de la surface est couverte de domaines non reconstruits. La figure 4.3 est une image STM à plus grande échelle sur laquelle de tels domaines sont visibles entre les terrasses reconstruites.

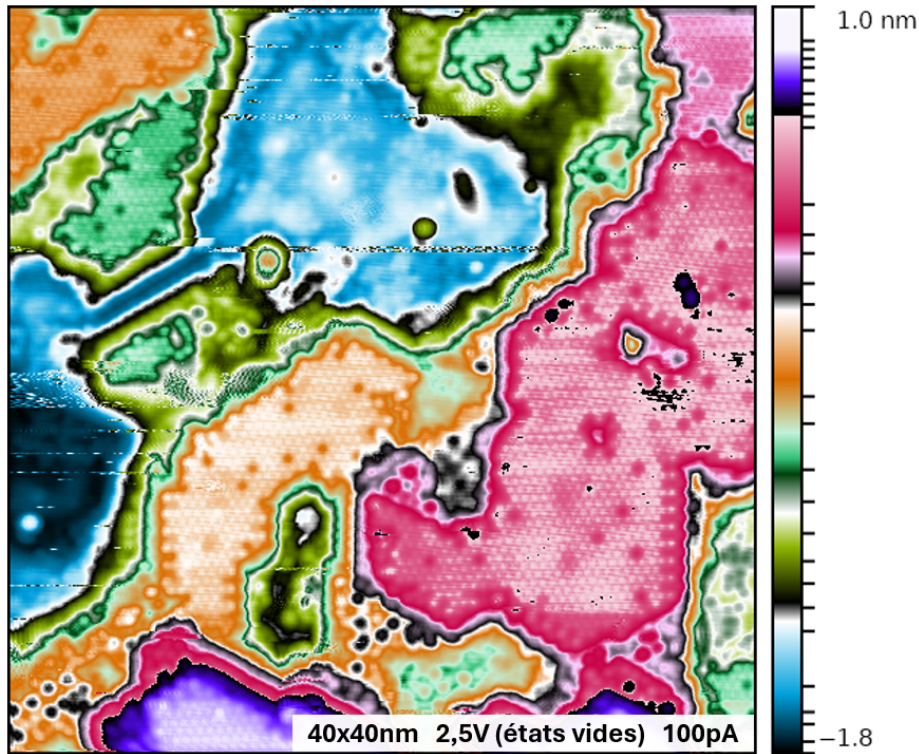


FIGURE 4.3 - Image STM à grande échelle de la reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur un échantillon de 6H-SiC(0001). Le gradient de couleur est choisi pour faire ressortir les terrasses reconstruites.

On constate la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ visible en STM présente un réseau apparent triangulaire. Les protubérances visibles sur l'image STM, figure 4.2, sont formées par les atomes de silicium de l'adlayer, représentés dans la figure 4.1c. Nos images STM sont en accord avec celles présentées dans la littérature [87, 97, 171].

4.2 OBSERVATIONS DES STRUCTURES DE PLOMB EN LEED ET EN STM

4.2.1 Préparation de la surface

Dans l'optique d'étudier le système Pb/SiC, des dépôts de plomb ont été effectués sur la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC. Les premières observations en LEED ont été réalisées dans l'équipe par Mathis Cameau [120].

Pour l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, les dépôts de plomb ont été réalisés avec un évaporateur thermique (Knudsen).

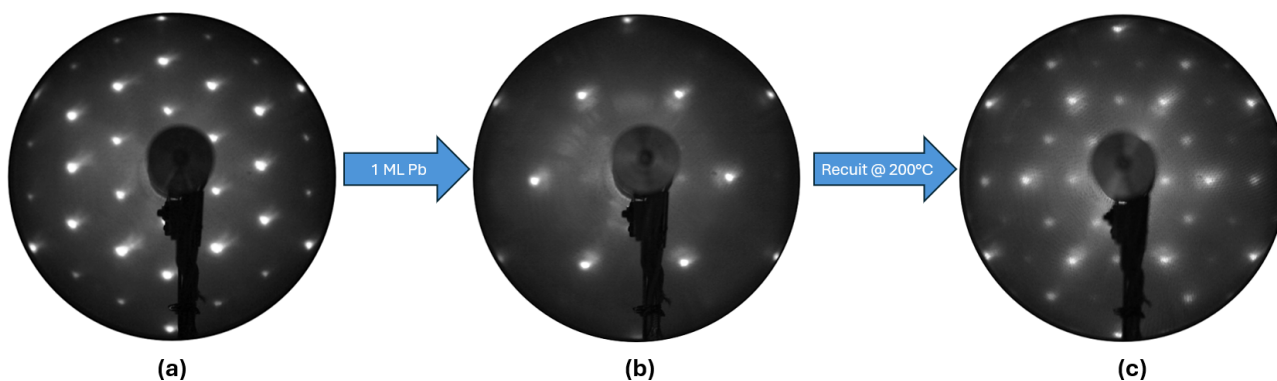


FIGURE 4.4 - Images LEED obtenues : (a) sur la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$; (b-c) après un dépôt de 1 ML de plomb sur la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (b) avant recuit et (c) après un recuit à 200°C . Images obtenues (a-b) à 120 eV et (c) à 130 eV. Seule une périodicité (1×1) est visible sur l'image (b) tandis qu'une périodicité (2×2) est visible sur l'image (c)

Lorsqu'on dépose 1 ML de plomb sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC à température ambiante, on observe en LEED une disparition des taches de diffraction attribuées à la reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, ne laissant que les taches de (1×1) -SiC (**Fig. 4.4a**). Il est donc probable que le flux d'atomes de plomb a causé une désorganisation des atomes de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Suite au dépôt, aucune nouvelle reconstruction de surface n'est visible en LEED à température ambiante. Un diagramme LEED similaire est obtenu pour des dépôts allant de 0,1 à 1,5 ML de Pb à température ambiante. Étant donné que la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ est formée par les atomes de Si de l'adlayer, il est possible qu'ils aient été déplacés par des atomes de plomb. Cela suffirait pour causer la disparition de la reconstruction de surface, comme ce qui est observé en LEED (**Fig. 4.4a**).

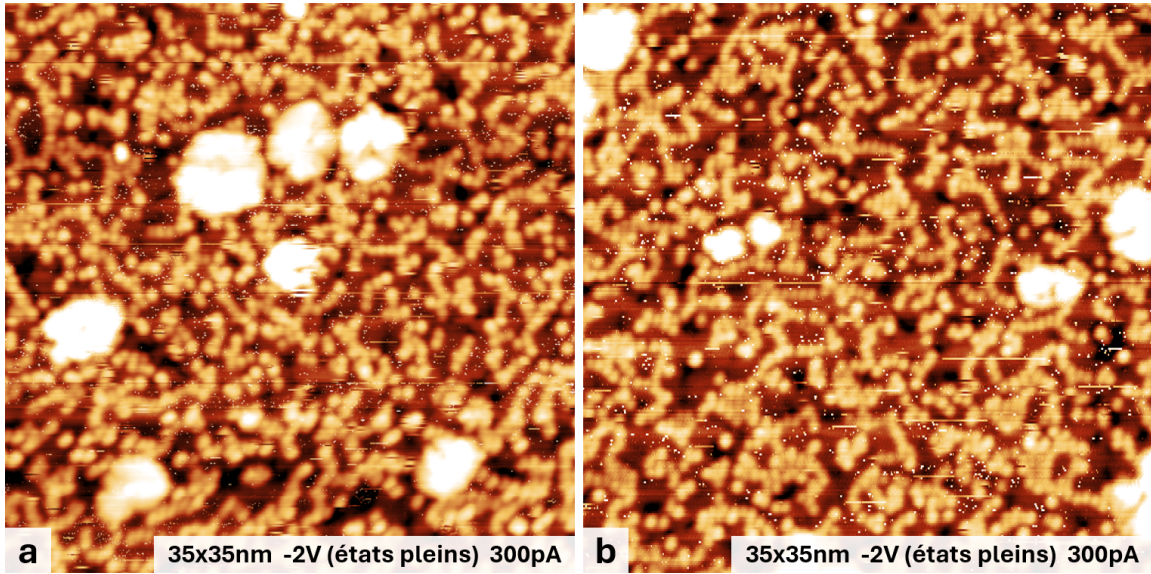


FIGURE 4.5 - Images STM obtenues après un dépôt de 1 ML de plomb sur une surface reconstruite ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-SiC(0001). (a) Surface préparée sans recuit. (b) Surface préparée avec un recuit à 100°C après le dépôt de plomb.

Des recuits de la surface, après dépôt de plomb, ont ensuite été réalisés à différentes températures. Pour des recuits inférieurs à 200°C, la surface visible en STM et en LEED ne présente pas de différence apparente avec celle observée à température ambiante (**Fig. 4.5**). L'observation de cette surface en STM révèle la présence d'îlots de plomb 3D et de protuberances désorganisées qui sont attribuées à la présence d'atomes de plomb.

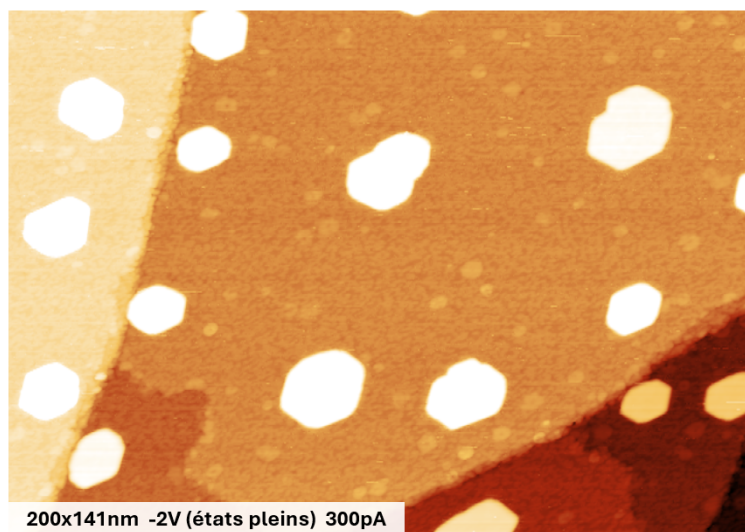


FIGURE 4.6 - Image STM obtenue après un dépôt de 1 ML de plomb sur une surface reconstruite ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-SiC(0001) suivi d'un recuit à 100°C.

4.2. OBSERVATIONS DES STRUCTURES DE PLOMB EN LEED ET EN STM

Les atomes de plomb se trouvant dans la couche 2D désordonnée, visibles figure 4.5, présentent une densité sur la surface de $0,09.10^{15} \pm 0,01.10^{15}$ at/cm², ce qui correspond à environ 0,1 ML de plomb. Cela signifie que les 0,9 ML de plomb restant doivent être contenus dans les îlots de plomb 3D de différentes tailles, visibles sur la figure 4.6. Ces îlots sont décrits plus précisément dans la suite (cf. partie 4.2.4).

4.2.2 La phase (2×2) triangulaire de plomb

À partir d'un recuit de 200°C, une périodicité (2×2) par rapport au réseau du SiC(0001), apparaît en LEED (Fig. 4.4b). Cette phase est toujours visible en LEED après un recuit à 250°C, mais commence à s'estomper à partir de 300°C.

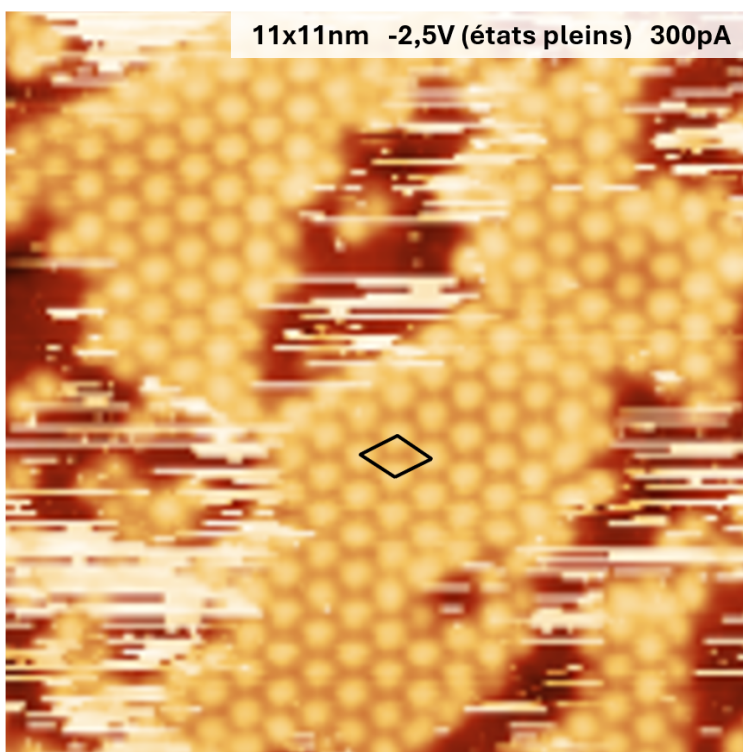


FIGURE 4.7 - Image STM de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ obtenue après dépôt de 1 ML de plomb sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) suivi d'un recuit à 200°C. La maille de la phase de plomb $(2 \times 2)_{Pb}$ est représentée en noir.

Suite à cela, des observations en STM ont été réalisées. La figure 4.7 montre la résolution atomique de la phase de plomb $(2 \times 2)_{Pb}$, observée en STM à température ambiante, après recuit à 200°C.

On constate que la surface est structurée sous forme de domaines de $(2 \times 2)_{Pb}$. La variation

de la quantité de plomb déposée, ou de la température de recuit ne permet pas d'obtenir une couverture complète de la surface par la phase $(2 \times 2)_{Pb}$. L'aspect "patchwork" de la surface reste toujours présent. La résolution atomique de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ n'a pu être observée que sur de petits domaines d'une taille maximale d'une dizaine de nm.

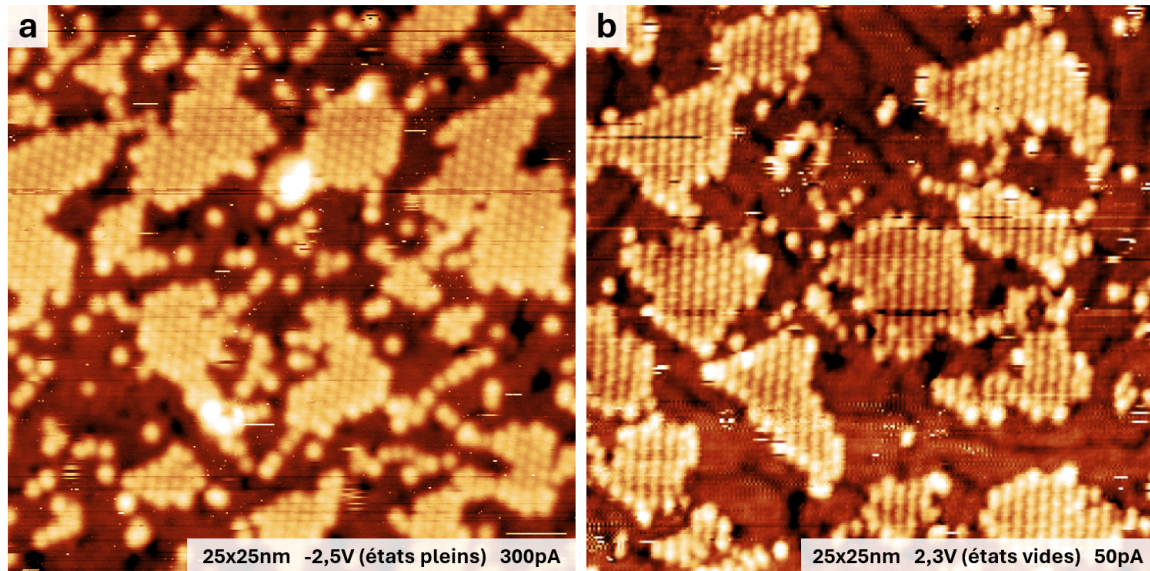


FIGURE 4.8 - Images STM obtenues après dépôt de 1 ML plomb sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) suivi d'un recuit à 200°C . Les images montrent les états pleins (a) et les états vides (b) de la structure de plomb $(2 \times 2)_{Pb}$ sur différentes zones de l'échantillon.

La figure 4.8 présente des images STM des états pleins et des états vides de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$. On ne constate pas de différence visible en STM quand on sonde ces différents états.

4.2.3 Les domaines hexagonaux compacts de plomb

Certaines images STM (**Fig.** 4.9 et 4.10) observées avec une meilleure résolution permettent d'identifier une autre structure de surface en dehors des domaines de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$. Entre les domaines de $(2 \times 2)_{Pb}$, on constate la présence de plusieurs stries, qui sont espacées de $2,2 \pm 0,2$ nm en moyenne et sur lesquelles une périodicité plus fine est présente. Cette périodicité est matérialisée sur la figure 4.9a par des réseaux de différentes couleurs, représentant leur différence d'orientation et de paramètre de maille. Ce sont des réseaux hexagonaux ayant un paramètre de maille de $3,6 \pm 0,3$ Å. Le paramètre de maille d'un réseau de surface de Pb(111) étant de 3,5 Å, l'explication la plus probable est que ce sont des domaines de plomb organisés en un réseau hexagonal compact (Hexagonal Close Packed, HCP) déformés et ayant différentes orientations les uns par rapport aux autres. La déformation de ces réseaux se manifeste par un paramètre de maille s'écartant de 3,5 Å.

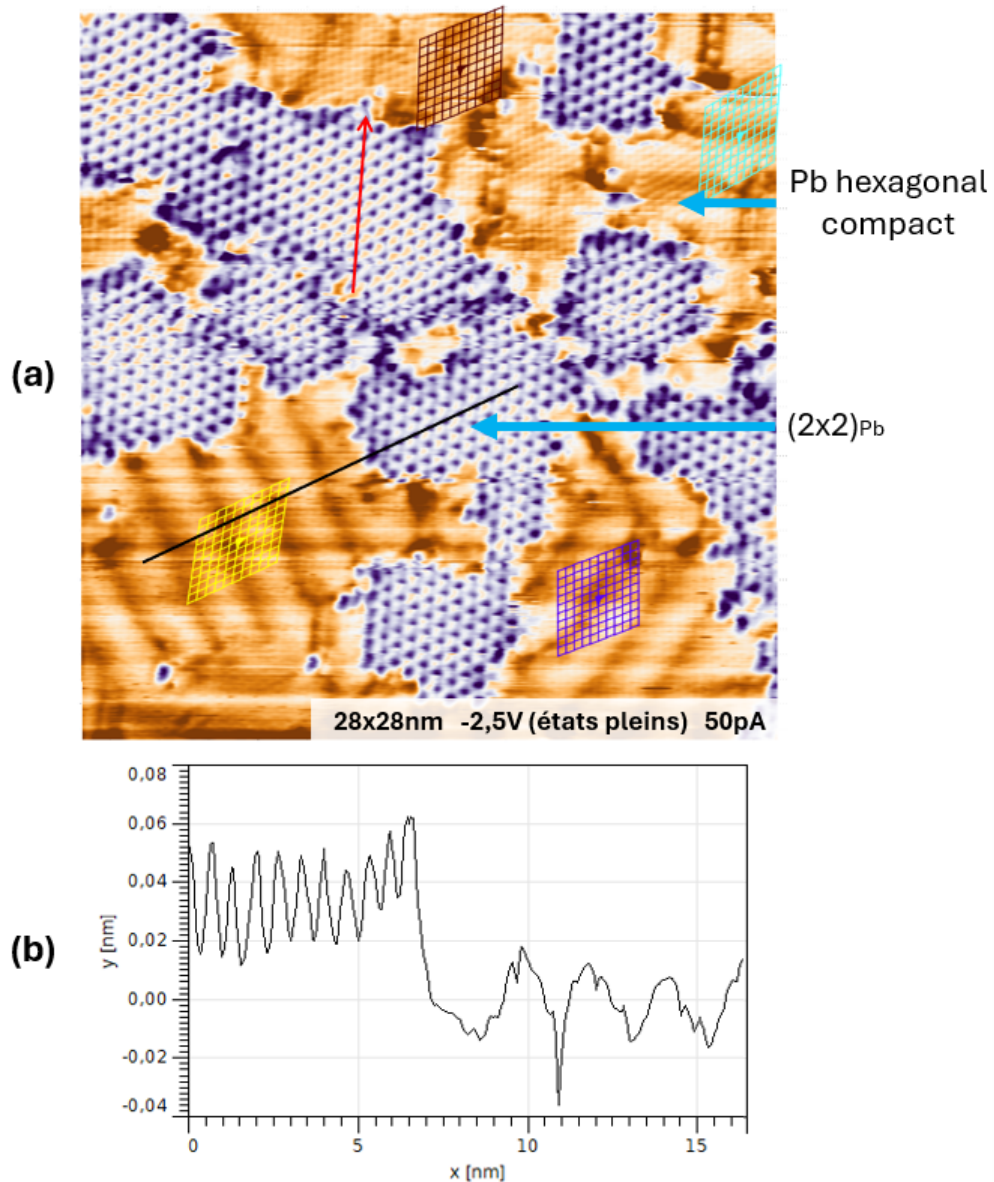


FIGURE 4.9 - (a) Image STM obtenue après dépôt de 1 ML plomb sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) suivi d'un recuit à 200°C . Des stries de périodicité $2,2 \pm 0,2$ nm sont visibles selon les trois orientations différentes d'une structure de symétrie 3. Les paramètres de mailles a des réseaux visibles sur les stries et leurs orientations ϕ par rapport au réseau $(2 \times 2)_{Pb}$ (flèche rouge), sont de : $a = 3,7 \text{ \AA}$ et $\phi = -2^\circ$ (réseau marron); $a = 3,4 \text{ \AA}$ et $\phi = -4^\circ$ (réseau violet); $a = 3,4 \text{ \AA}$ et $\phi = +5^\circ$ (réseau jaune) et $a = 3,9 \text{ \AA}$ et $\phi = 0^\circ$ (réseau vert). L'emplacement du profil des hauteurs (b) est indiqué par une ligne noire sur l'image STM (a). On observe une différence de hauteur apparente entre les deux phases d'environ $0,4 \text{ \AA}$.

L'absence en LEED de tache de diffraction correspondant à la périodicité du Pb(111) pourrait être

causée par la combinaison des différences d'orientation des réseaux HCP et de leurs déformations. Il est ainsi possible que ces domaines contribuent uniquement au fond diffus du diagramme LEED.

On constate, figure 4.9b, que la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ est légèrement plus haute que les stries. La différence de hauteur observée varie selon les images et est comprise entre 0,1 et 0,5 Å. Étant donné cette faible variation de hauteur et le fait que les deux structures sont constituées d'atomes de plomb avec possiblement une compacité du réseau atomique différente, il est possible que cette différence de hauteur apparente ne soit qu'un effet de densité d'états électroniques.

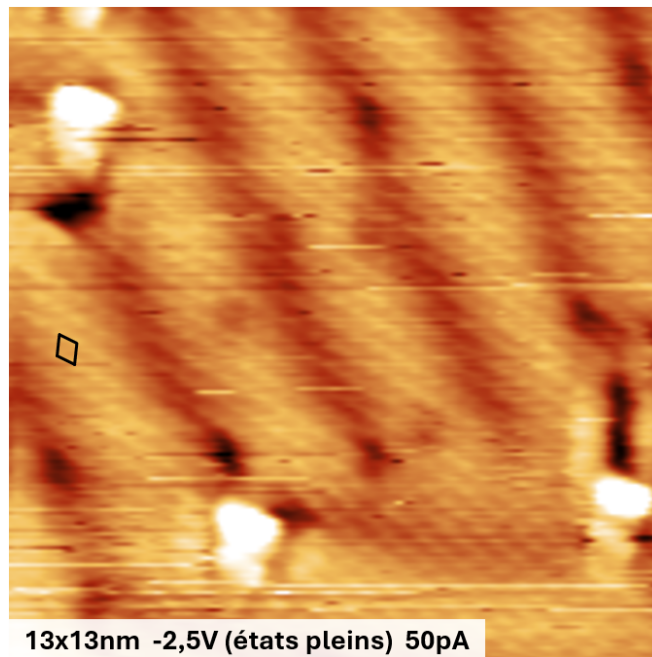


FIGURE 4.10 - Image STM obtenue après dépôt de plomb sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) suivi d'un recuit à 200°C. Une maille du réseau de plomb HCP, visible sur les stries, est représentée en noir.

La densité d'une structure de plomb HCP est de $0,94 \cdot 10^{15}$ at/cm². En ce qui concerne la phase $(2 \times 2)_{Pb}$, le nombre d'atomes de plomb présents dans une maille étant incertain, on ne peut que faire des estimations. Cependant, le paramètre de maille étant de 6,16 Å, il paraît peu probable qu'il y ait plus de 3 atomes de plomb dans une maille, sauf à supposer la présence de plus d'un plan de plomb. Il n'est, en effet, pas possible de réduire à ce point la distance Pb-Pb pour pouvoir faire tenir 4 atomes de plomb dans une maille hexagonale de paramètre de maille 6,16 Å. Ainsi pour des modèles à 1, 2 ou 3 atomes de plomb dans une maille, la densité de plomb dans la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ serait de respectivement de $0,30 \cdot 10^{15}$ at/cm², $0,61 \cdot 10^{15}$ at/cm² ou $0,91 \cdot 10^{15}$ at/cm². Il semble donc probable qu'au moins 10% du plomb présent en surface soit contenu dans les îlots de plomb visibles en STM (Fig. 4.11c) sur la surface préparée à 200°C.

4.2.4 Les îlots de plomb 3D

De la même manière que précédemment (cf. partie 3.2.6), la croissance de la phase de plomb 2D est suivie de la croissance d'îlots de plomb 3D. On observe en STM l'apparition des premiers domaines de $(2 \times 2)_{Pb}$ à partir de 0,5 ML de Pb, tandis que les premiers îlots de plomb sont visibles à partir de 0,8 ML de Pb. Comme nous le verrons dans la partie 4.3, ces îlots sont constitués d'atomes de plomb organisés en un réseau CFC et ayant une orientation (111) par rapport à la surface.

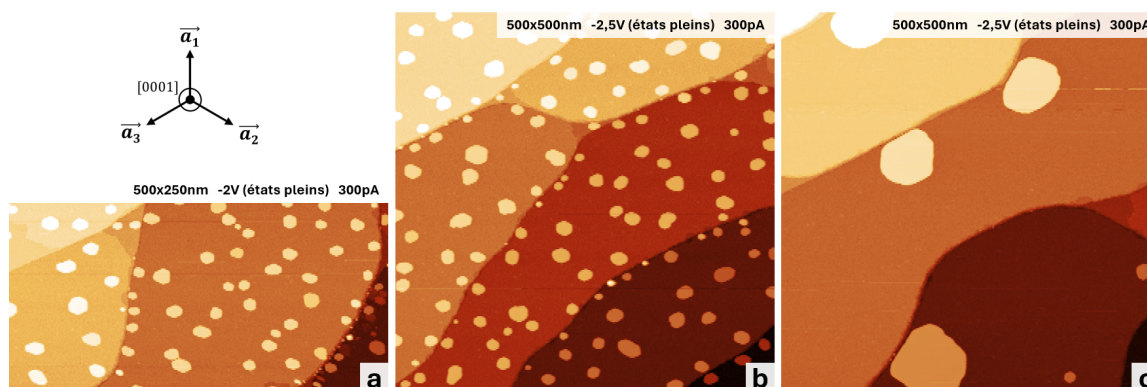


FIGURE 4.11 - Images STM obtenues après dépôt 1 ML de plomb sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001), (a) sans recuit, (b) suivi d'un recuit à 100°C , (c) suivi d'un recuit à 200°C . L'orientation des images par rapport aux vecteurs du réseau de 6H-SiC est indiquée à gauche.

Nous avons constaté précédemment que l'augmentation de la température de recuit favorise la croissance des îlots de plomb (cf. partie 3.2.6). Un constat similaire est visible sur les surfaces observées en STM après dépôt de plomb sur la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (**Fig. 4.11**).

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur la caractérisation des îlots de plomb formés sur des surfaces préparées avec deux températures de recuit différentes. Dans le premier cas, la surface est préparée à température ambiante. Tandis que dans le deuxième cas, le dépôt de plomb est suivi d'un recuit à 200°C pendant au moins 5 min.

Sur les surfaces préparées avec un dépôt de plomb à température ambiante, un grand nombre d'îlots de petites tailles sont visibles. Sur l'image visible figure 4.11a, les îlots de plomb observés ont une taille latérale comprise entre $6 \pm 0,5$ nm et $29 \pm 0,5$ nm et une hauteur par rapport à la couche de plomb 2D comprise entre $1,12 \pm 0,01$ nm et $1,49 \pm 0,01$ nm.

Nous avons réalisé des histogrammes de la distribution de la taille latérale et de la hauteur des îlots de plomb, en prenant en compte plusieurs images STM obtenues sur des surfaces préparées dans les

mêmes conditions.

On peut ainsi constater, figure 4.12b, que pour les surfaces préparées à température ambiante, la taille latérale des îlots de plomb est majoritairement comprise entre $12 \pm 0,05$ nm et $26 \pm 0,5$ nm tandis que leur hauteur moyenne est autour de 1,37 nm. Cette hauteur correspond (avec 5% d'écart) à un empilement de 4 monocouches de plomb dans des îlots de Pb(111)². Sur l'ensemble des mesures effectuées sur des surfaces préparées dans ces conditions, les îlots de plomb formés ont tous une hauteur qui est, soit de 3, soit de 4 monocouches.

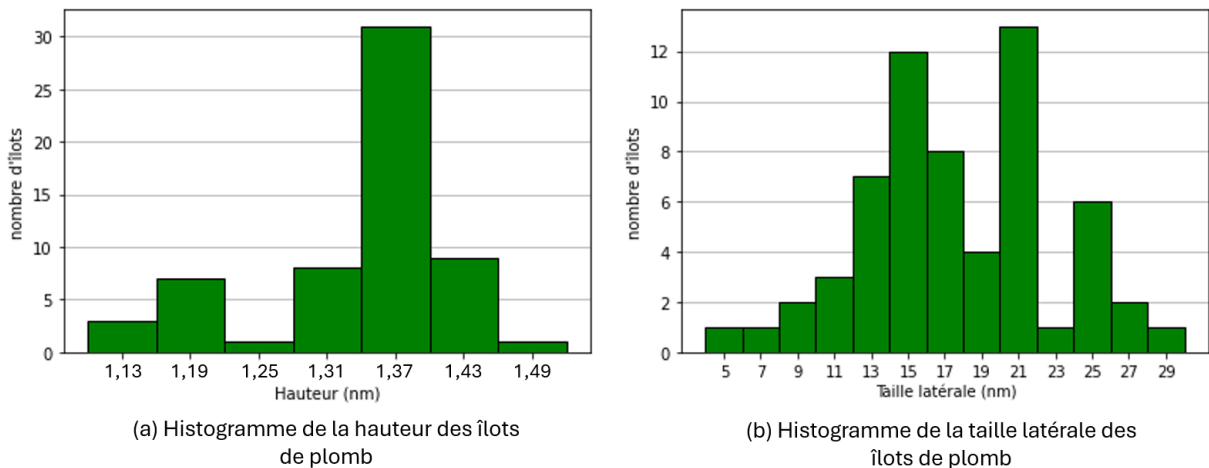


FIGURE 4.12 - Histogramme des dimensions des îlots de plomb mesurées sur des surfaces préparées par dépôt de 1 ML de plomb sur la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) sans recuit.

Il est à noter que la taille et la hauteur des îlots de plomb ne présentent pas de changement observable avec un recuit de la surface à 100°C après le dépôt de plomb, comme on peut l'observer sur l'image 4.11b.

Nous avons également caractérisé les îlots de plomb formés sur des surfaces après dépôt de 1 ML de plomb, suivi d'un recuit à 200°C . La surface ainsi formée est visible sur l'image STM de la figure 4.11c. On observe sur l'image 4.11c la présence de quatre îlots d'une taille latérale supérieure à 70 nm, ainsi que deux îlots d'une taille inférieure à 25 nm. L'histogramme visible figure 4.13b affiche la distribution des tailles latérales observées sur plusieurs surfaces préparées dans les mêmes conditions. On constate une grande dispersion de taille latérale pour ces îlots comprise entre $15 \pm 0,5$ nm et $99 \pm 0,5$ nm de large. Il ne semble pas y avoir de taille privilégiée pour les îlots de plomb

2. La distance interplanaire dans le Pb(111) est de $2,858 \text{ \AA}$. Donc 4 ML correspond à une hauteur de 1,43 nm.

4.2. OBSERVATIONS DES STRUCTURES DE PLOMB EN LEED ET EN STM

formés à cette température de recuit.

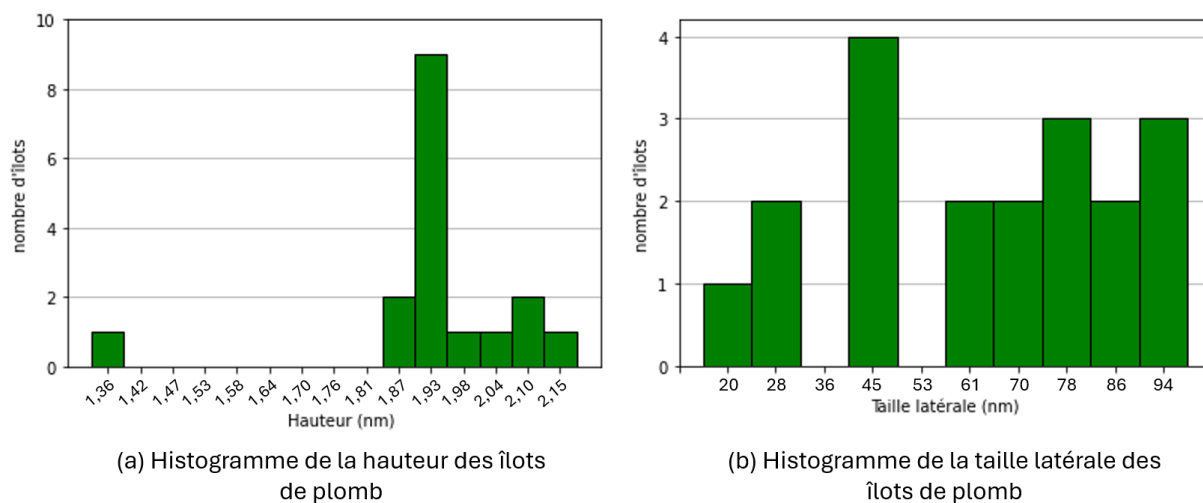


FIGURE 4.13 - Histogramme des dimensions des îlots de plomb mesurées sur des surfaces préparées par dépôt 1 ML de plomb sur la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001) suivi d'un recuit à 200°C.

L'histogramme visible figure 4.13a présente la distribution de hauteurs de ces îlots de plomb. On note qu'une hauteur d'îlots privilégiée semble se dégager autour de 1,93 nm. Une telle hauteur correspond (avec 4% d'écart) à des îlots de Pb(111) formés par un empilement de 6 monocouches de plomb³. Sur l'ensemble des îlots mesurés, les hauteurs varient entre 4 et 7 ML de plomb.

3. 6 ML de Pb(111) correspond à une hauteur de 2,01 nm.

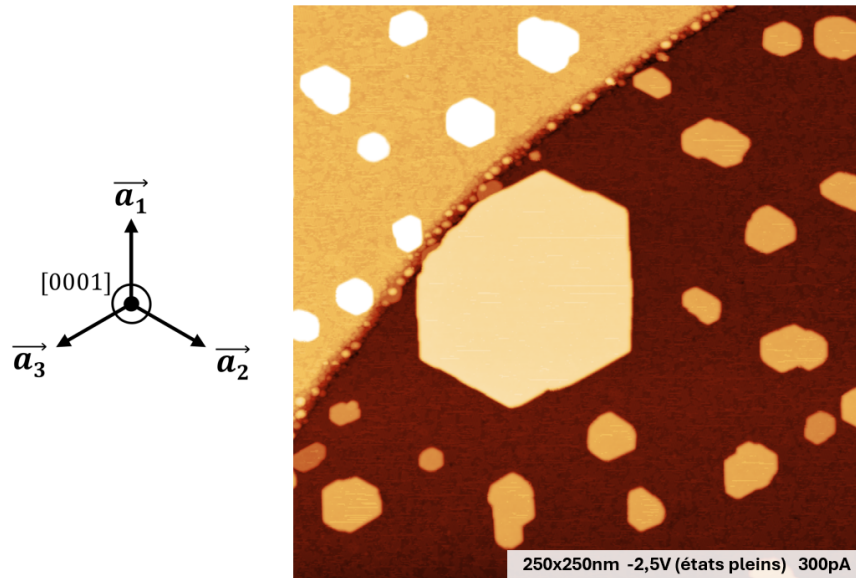


FIGURE 4.14 - Image STM obtenue après le dépôt 1 ML de plomb sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001), suivie d'un recuit à 200°C puis d'un nouveau dépôt de 0,5 ML de plomb sans recuit ultérieur. L'orientation de l'image par rapport aux vecteurs du réseau de 6H-SiC est indiquée à gauche.

Ces observations semblent indiquer que la hauteur des îlots de plomb est directement régie par leur température de formation.

La différence entre la taille latérale des îlots de plomb suivant la température de préparation de la surface est directement visible sur l'image 4.14. On observe en STM une surface préparée par dépôt de plomb, suivie d'un recuit à 200°C , puis d'un autre dépôt sans recuit ultérieur. La croissance de l'îlot central, d'une taille latérale de 94 nm, résulte du recuit à 200°C .

On remarque également que les îlots de plomb qui sont de forme hexagonale (ce qui reflète leur organisation interne) sont tous orientés préférentiellement dans la même direction. Les faces de ces îlots suivent ainsi les directions cristallographie du SiC et sont orientées selon les directions $[01\bar{1}0]$, $[10\bar{1}0]$ et $[1\bar{1}00]$.

4.3 ÉTUDE DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$ PAR DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

Dans cette partie, la diffraction X en incidence rasante est utilisée pour étudier la phase de plomb $(2 \times 2)_{Pb}$, avec comme objectif de déterminer la structure atomique de cette phase. Les mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière SIXS du synchrotron SOLEIL avec une énergie des rayons X incidents de 18,4 keV et à un angle d'incidence de $0,3^\circ$ par rapport à la surface de l'échantillon. Les dépôts de plomb sont effectués avec un évaporateur par bombardement électronique équipé d'un suppresseur d'ions.

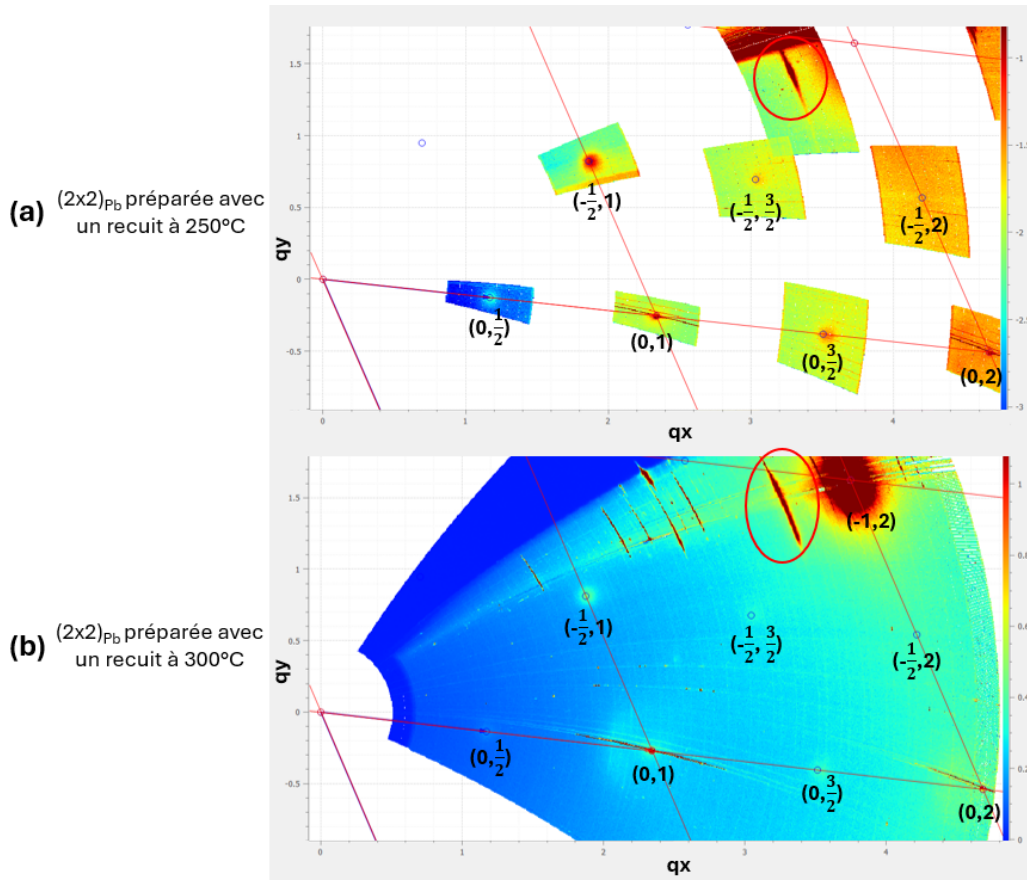


FIGURE 4.15 - Cartes de diffraction obtenues en GIXD après dépôts de 1 ML de plomb sur la surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ pour $0 \leq q_z \leq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Le dépôt est suivi d'un recuit de l'échantillon (a) à 250°C , et (b) à 300° . Les taches de diffraction sont indexées avec les indices (H, K) par rapport à la maille (1×1) -SiC. Le réseau du 6H-SiC est représenté en rouge, les taches de diffraction de la reconstruction $(2 \times 2)_{Pb}$ sont encerclées en bleu. Les taches correspondant aux îlots de plomb sont encerclées en rouge.

$$4. \vec{q} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^* = H(d\vec{u}_x + e\vec{u}_y) + K(f\vec{u}_x + g\vec{u}_y) + L\frac{2\pi}{c_0^{SiC}}\vec{u}_z = q_x\vec{u}_x + q_y\vec{u}_y + q_z\vec{u}_z$$

avec $c_0^{SiC} = 15,12 \text{ \AA}$, $\vec{a}^* = d\vec{u}_x + e\vec{u}_y$ et $\vec{b}^* = f\vec{u}_x + g\vec{u}_y$

Il est à noter que la préparation de la surface reconstruite $(2 \times 2)_{Pb}$ a été optimisée, au cours des expériences réalisées sur le VT-STM, pour obtenir les meilleures surfaces visibles en STM (nombre réduit d'îlots + couverture maximale de la surface par la phase $(2 \times 2)_{Pb}$). Nous avons ainsi déterminé qu'une température de recuit de 200°C est optimale pour la préparation de la surface⁵ (cf. partie 4.2.2). Cependant, au cours du temps de faisceau consacré à ces mesures, il a été nécessaire d'effectuer un recuit à 250°C pour observer l'apparition de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ en LEED. Il est possible que cette différence soit simplement due à une incertitude dans la mesure de la température de l'échantillon. La métallisation de la fenêtre par laquelle on mesure la température avec le pyromètre, ou une autre différence entre les deux dispositifs, peut expliquer cet écart de 50°C .

La figure 4.15 présente les cartes de diffraction obtenues sur la surface reconstruite $(2 \times 2)_{Pb}$ préparée avec une température de recuit de 250°C et de 300°C respectivement. Les taches de diffraction présentes sur la carte sont indexées par rapport aux nœuds du réseau réciproque du SiC. On remarque que les taches de diffraction, $(0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{3}{2})$, $(-\frac{1}{2}, 1)$, $(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$, liées à la structure présente en surface sont plus larges que les taches provenant du réseau de volume, $(0, 1)$, $(0, 2)$ et $(-1, 2)$. Cette largeur est liée à la taille des structures dont provient l'intensité du signal diffracté (**Fig.** 4.16). On peut ainsi déterminer que la taille latérale des domaines de $(2 \times 2)_{Pb}$ présents sur la surface est en moyenne de 6,2 nm, ce qui rejoint les observations effectuées en STM (cf. partie 4.2.2).

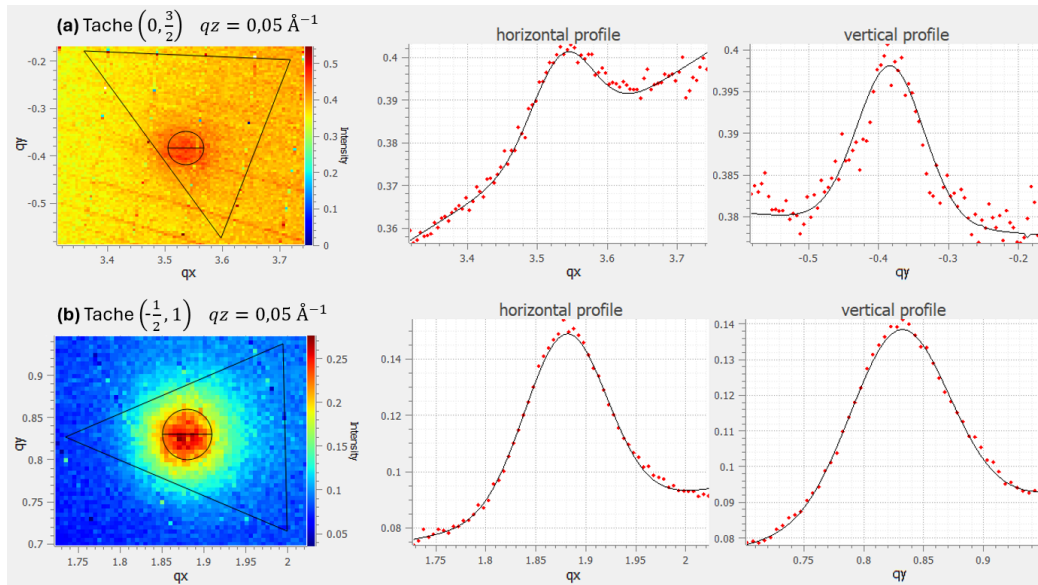


FIGURE 4.16 - Taches de diffraction $(0, \frac{3}{2})$ et $(-\frac{1}{2}, 1)$ obtenues dans le plan et ajustées par une double gaussienne. La largeur à mi-hauteur de l'ajustement est (a) de $0,06022 \pm 0,0004 \text{ \AA}^{-1}$ et de (b) $0,05807 \pm 0,0004 \text{ \AA}^{-1}$.

4.3. ÉTUDE DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$ PAR DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

On constate sur les cartes de diffraction visibles, figure 4.15 et figure 4.17, la présence de taches de diffraction supplémentaires (encadrées en rouge sur les cartes) qui ne sont pas de périodicité (2×2) . La tache présente sur la figure 4.15 est visible dans le plan, tandis que les taches représentées figures 4.17 sont visibles en $q_z = 0,736 \pm 0,0006 \text{ \AA}^{-1}$. Leur intensité selon q_z est représentée dans la figure 4.18b,c.

De la même manière que dans la partie 3.5, la mesure du vecteur de diffraction \vec{q} permet de déterminer que ces taches proviennent de la diffraction du faisceau par des îlots de plomb orientés (111). De plus, le paramètre de maille du réseau de plomb présent dans les îlots (représenté en bleu sur la figure 4.18) mesuré sur la carte de diffraction est de $2,072 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond dans l'espace réel à $3,502 \text{ \AA}$, soit le paramètre de maille du Pb(111). Cette fois-ci, le réseau de plomb (111) n'est pas commensurable avec les réseaux (2×2) ou (1×1) présents sur l'échantillon. Il n'y a donc pas de recouvrement entre les positions des intensités diffractées par les îlots de plomb et la phase $(2 \times 2)_{Pb}$.

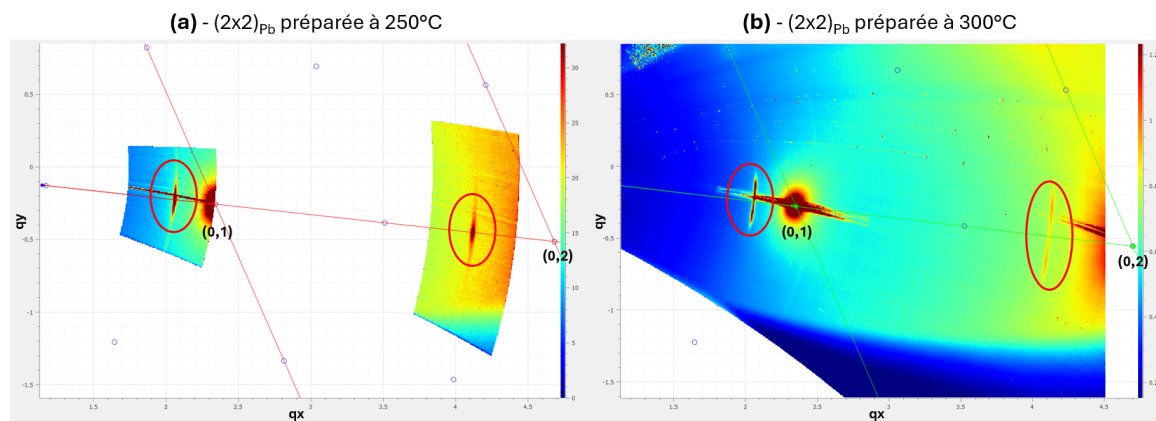


FIGURE 4.17 - Cartes de diffraction obtenues en GIXD après dépôt de 1 ML de plomb sur la surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ suivi d'un recuit (a) à 250°C et (b) à 300°C . Les cartes sont présentées à $q_z = 0,73 \text{ \AA}^{-1}$. Les deux taches correspondent à un signal de diffraction hors du plan provenant des îlots de plomb sont encadrées en rouge.

De plus, on remarque que la forme de ces taches change suivant la température de recuit utilisée pour préparer la surface. Dans le cas d'un échantillon préparé à 300°C on remarque un élargissement le long de la direction orthoradiale, ainsi qu'un dédoublement des taches. C'est le début de la formation d'un anneau de diffraction, signe de plusieurs îlots de plomb de même structure, mais d'orientations différentes. On note cependant, figure 4.17b, la présence de deux lobes pour chaque tache, ce qui indique que deux orientations privilégiées des îlots de plomb coexistent sur la surface préparée à 300°C . Ces deux orientations forment un angle de respectivement $70,6^\circ$ et $80,0^\circ$ avec q_z .

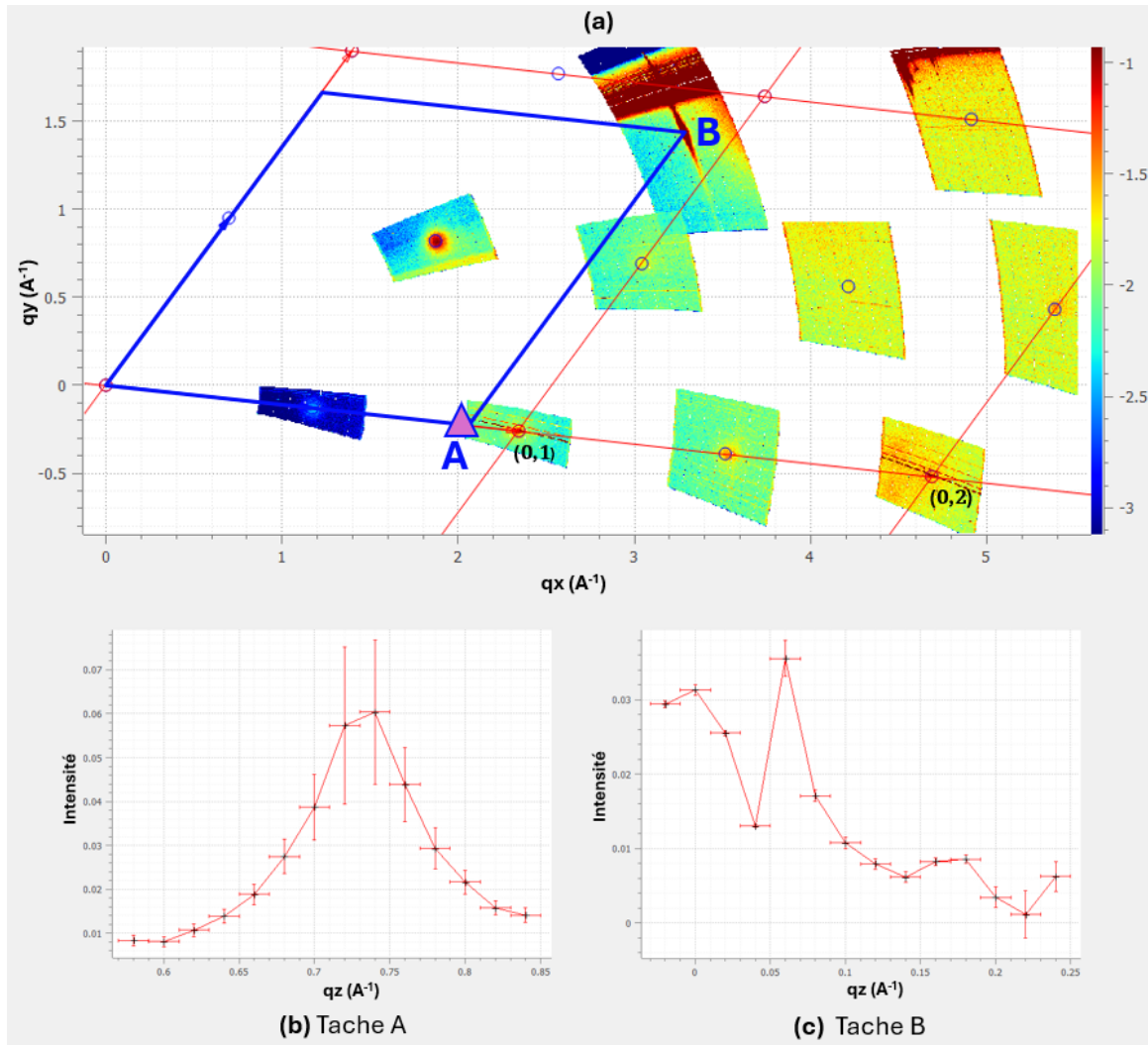


FIGURE 4.18 - (a) Cartes de diffraction en GIXD obtenues dans le plan après dépôt de 1 ML de plomb sur la surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ suivi d'un recuit à 250°C . Le réseau de SiC est représenté en rouge. La maille des îlots de plomb (111) est représentée en bleu. Le triangle violet représente la position en (q_x, q_y) de la tache de Bragg A provenant des îlots de plomb visible en $q_z = 0,736 \text{ \AA}^{-1}$ sur la figure 4.17. (b-c) Variation de l'intensité diffractée des taches de Bragg A et B en fonction de q_z . Leurs positions sont représentées sur la carte de diffraction.

Les mesures de la FWHM des taches de Bragg indiquent une taille latérale moyenne des îlots de plomb de 24 nm sur la surface préparée à 250°C et de 41 nm sur la surface préparée à 300°C . De plus, dans le cas de la surface préparée à 250°C , les taches de Bragg sont plus localisées. Cela signifie que non seulement les îlots de plomb sont de dimensions plus réduites, mais également que leur orientation est plus uniforme. Cela rejoint les observations réalisées dans les précédentes parties (cf. parties 4.2.4, 3.2.6 et 3.5) sur le fait que la croissance d'îlots de plomb de plus grande

taille est favorisée par l'augmentation de la température de préparation. On considère que le taux de couverture de la surface par la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ est meilleur dans le cas où une plus grande proportion d'atomes de plomb est présente dans la structure de plomb 2D, au détriment des îlots. De plus, les observations réalisées en LEED montrent une atténuation de la périodicité (2×2) et une augmentation du fond diffus à partir de 300°C, ce qui indique une plus faible qualité de la reconstruction de surface. Nous avons donc focalisé nos mesures sur la surface préparée à 250°C.

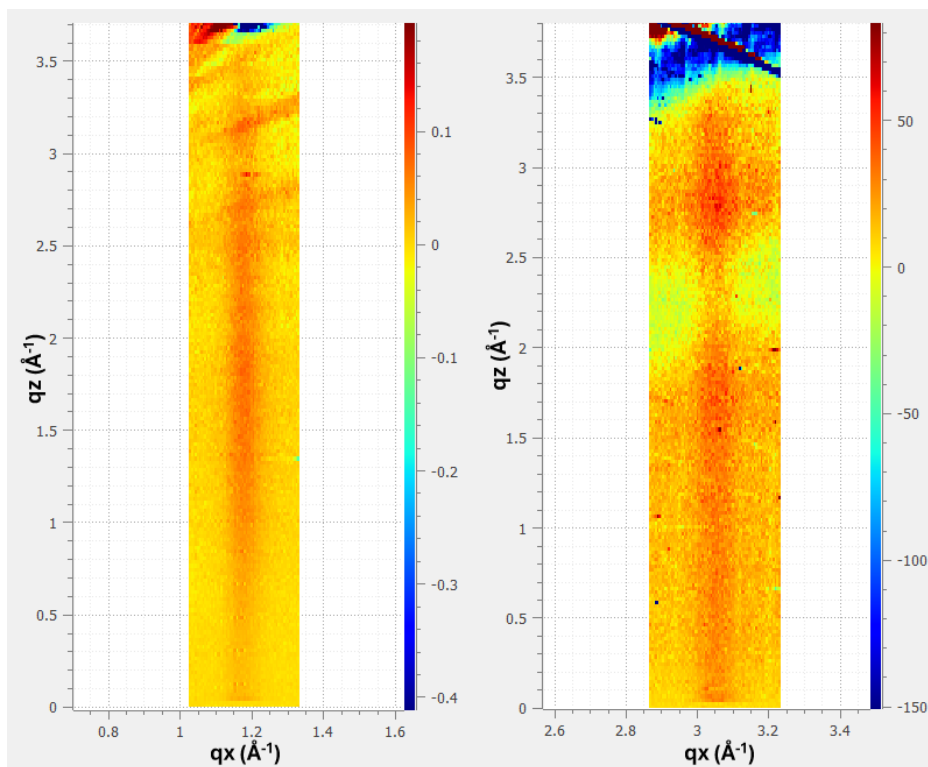
La figure 4.18 permet de constater que l'orientation du réseau présent dans les îlots de plomb est la même que celle du réseau de SiC. C'est en accord avec les observations réalisées en STM (**Fig. 4.14**) qui montrent que les faces des îlots de plomb cristallins suivent les directions cristallographiques du réseau de SiC (cf. partie 4.2.4).

Tiges de diffraction

La figure 4.19 présente deux tiges de diffraction provenant de la reconstruction de surface (2×2) . On constate qu'il n'y a pas de tache de Bragg présentes dans les tiges le long de q_z , ce qui rend compte de l'origine purement 2D du signal. De la même manière, on ne détecte aucune tache de Bragg dans l'ensemble des tiges originaires de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$.

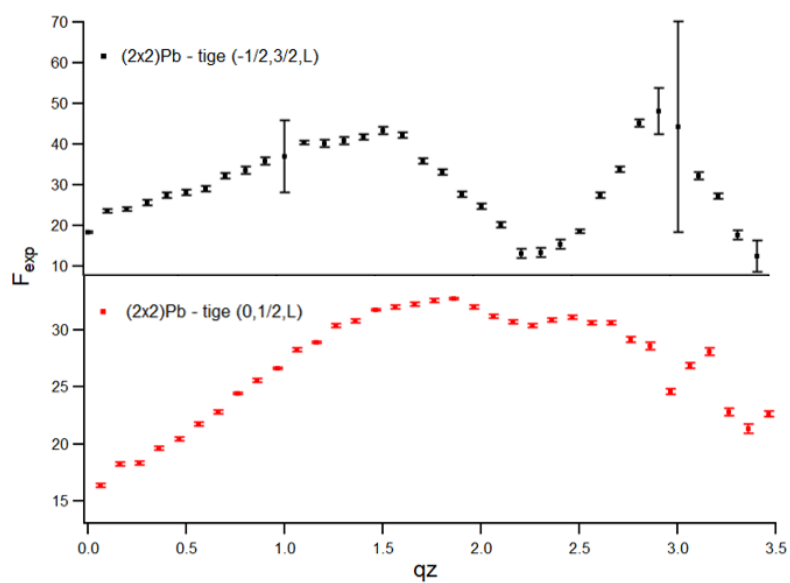
Nous avons cherché à déterminer la structure atomique de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ à partir des données mesurées. Des ajustements ont été réalisés sur l'ensemble des taches de diffraction et des tiges appartenant à la reconstruction de surface $(2 \times 2)_{Pb}$ pour en extraire le modèle des facteurs de structure F_{exp} à partir de l'intensité du signal détecté (cf. partie 2.5). Nous avons exclu les taches de diffraction provenant des tiges du substrat de SiC (à savoir les taches (0,1), (-1,1), (0,2)...) de cette analyse pour considérer uniquement le signal provenant de la surface. L'ensemble des facteurs de structure mesurés sur 7 tiges de diffraction et 11 taches de diffraction dans le plan est utilisé pour la détermination structurale.

Cependant, comme expliqué dans la partie 2.5, la phase du facteur de structure n'est pas mesurable par cette technique. Il est donc nécessaire de compléter nos données en utilisant des simulations numériques réalisées à partir de différents modèles de structure atomique. À partir de ces modèles, on calcule les facteurs de structure complexes théoriques et on extrait ensuite leurs modules F_{th} . Les modules des facteurs de structure théoriques sont ensuite comparés avec les facteurs de structure expérimentaux F_{exp} pour déterminer la meilleure concordance avec les données expérimentales (cf. partie 2.5.3). La figure 4.21 montre cette comparaison réalisée pour plusieurs modèles théoriques.



(a) Tige $(0, \frac{1}{2}, L)$

(b) Tige $(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, L)$



(c)

FIGURE 4.19 - Tiges de diffraction obtenues en GIXD sur la surface de $(2 \times 2)_{Pb}$ préparée à 250°C. (a) Tige $(0, \frac{1}{2}, L)$. (b) Tige $(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, L)$. (c) Variation du facteur de structure en fonction de q_z pour les deux tiges.

Différentes possibilités de structure sont testées, toutes contraintes par la symétrie du réseau, la taille

4.3. ÉTUDE DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$ PAR DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

de la maille et les observations de la surface réalisées avec d'autres techniques (ici les images STM).

En première approximation, nous considérons des modèles constitués uniquement d'atomes de plomb. En effet, les atomes de Si et de C vont très peu contribuer puisque le facteur de structure atomique dépend du numéro atomique Z de l'atome considéré (Eq. 2.18). Comme $Z_{Pb} \gg Z_C$ et $Z_{Pb} \gg Z_{Si}$, il est possible de négliger les atomes de C et de Si en première approximation.

L'ajustement pour les différents modèles a été effectué en python par Geoffroy Prévot. Nous avons commencé par considérer une structure de plomb se trouvant dans un plan, sans prendre en compte le substrat de SiC. Ces premiers modèles ne nous renseignent donc pas sur les positions atomiques en z . Nous avons très vite pu constater que la présence de plus de trois atomes de plomb dans une maille de (2×2) n'est pas réaliste. Il n'est pas possible de réduire à ce point la distance Pb-Pb pour pouvoir faire tenir 4 atomes de plomb dans une maille hexagonale de paramètre de maille 6,16 Å. De plus, l'accord avec les données expérimentales (χ_r^2) pour ce type de modèles est bien pire que pour les modèles avec moins d'atomes. Nous avons donc comparé un modèle avec 1, 2 ou 3 atomes de plomb avec les données mesurées dans le plan (Fig. 4.21).

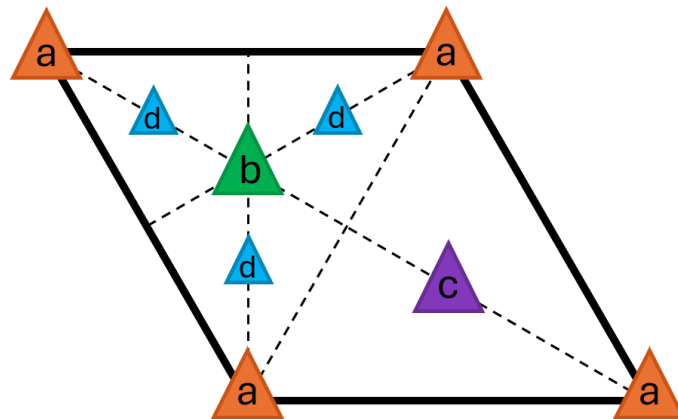


FIGURE 4.20 - Positions atomiques possibles dans la maille élémentaire pour un groupe d'espace $P3m1$. Les positions de Wyckoff a (en orange), b (en vert) et c (en violet) sont de multiplicité 1 dans la maille tandis que les positions d (en bleu) sont de multiplicité 3.

Il y a trois sites de Wyckoff sur lesquels il est possible de placer un atome dans la maille hexagonale : les positions a , b et c visibles sur la figure 4.20. Considérer trois atomes en position d procure un accord avec les données expérimentales bien inférieur aux modèles avec des distances Pb-Pb réalistes présentées dans la suite de cette partie.

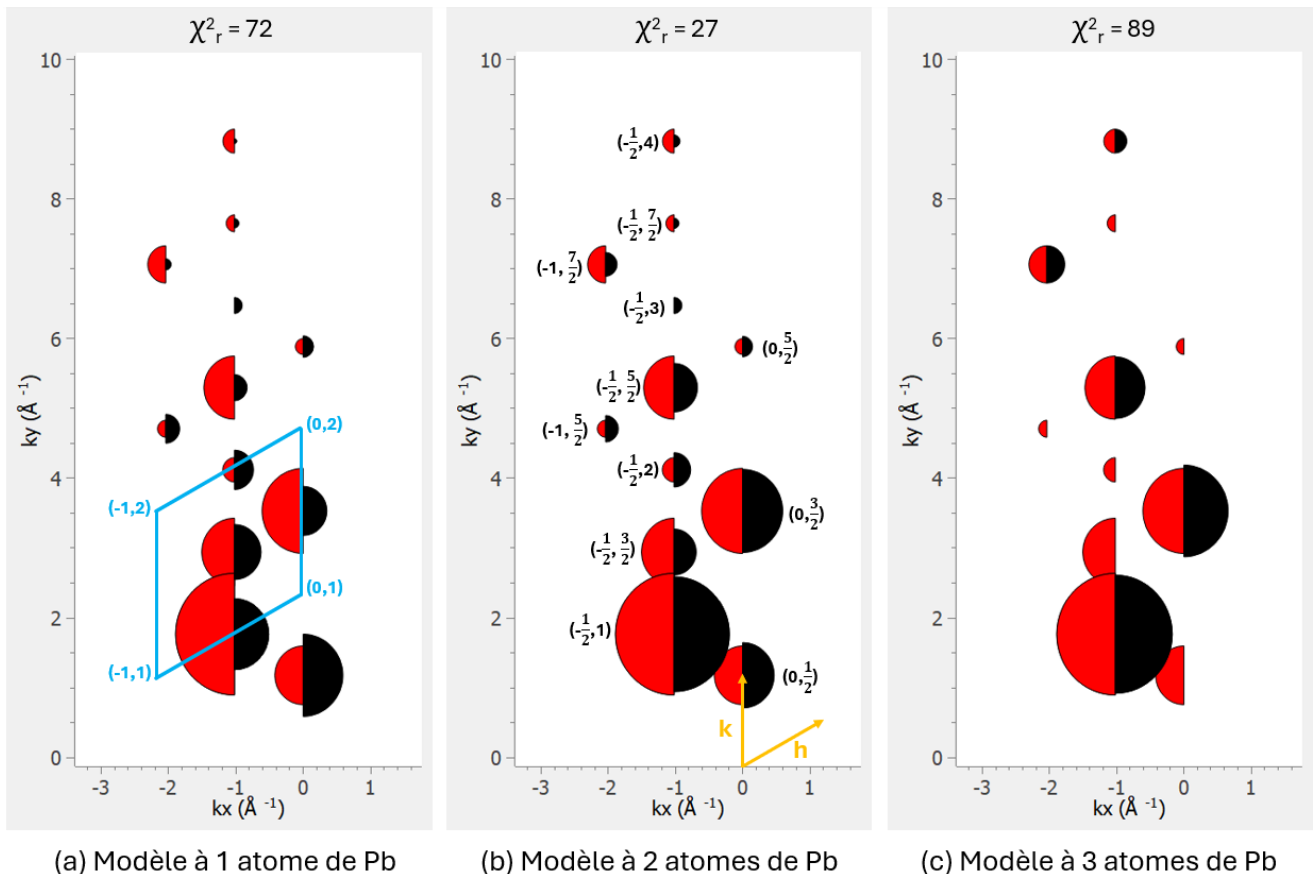


FIGURE 4.21 - Comparaison de l'intensité issue des facteurs de structure expérimentaux F_{exp} (en rouge) avec l'intensité issue des facteurs de structure théorique F_{th} (en noir) dans le réseau réciproque de la structure $(2 \times 2)_{Pb}$ pour trois modèles théoriques constitués de respectivement (a) un, (b) deux et (c) trois atomes de plomb dans la maille (2×2) . L'ajustement est réalisé uniquement avec les facteurs de structure mesurés dans le plan. Le rayon des demi-cercles est proportionnel au module du facteur de structure. Pour chacun de ces modèles, on considère uniquement des atomes de plomb dans le plan (sans variation de position verticale) et sans prendre en compte les atomes de silicium et de carbone de la structure de volume. Une maille (1×1) -SiC est représentée en bleu dans le diagramme (a). Les positions des tiges de diffraction dont sont issus les facteurs de structure sont indexées par leur position dans le réseau en (H, K) dans le diagramme (b). La concordance avec le modèle est évaluée numériquement par la valeur de χ_r^2 en haut.

La figure 4.21c représente la comparaison réalisée avec des données expérimentales pour un modèle contenant trois atomes de plomb en position a, b et c. On constate que les extinctions prédites par ce modèle ne correspondent pas aux données mesurées, ce qui le disqualifie directement. On remarque également que la concordance est la moins bonne des trois modèles proposés visibles dans la figure

4.3. ÉTUDE DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$ PAR DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

4.21 tandis qu'on obtient $\chi_r^2 = 89$.

Considérons un seul atome de plomb, que l'on peut placer en position a, b ou c (seules ces positions ont une multiplicité de 1). L'accord avec les données expérimentales qui est obtenu pour ce modèle est visible dans la figure 4.21a. On constate que les intensités des facteurs de structure théoriques sont très différentes des intensités des facteurs de structure expérimentaux. Dans le cas d'un modèle à 1 atome de plomb, on obtient $\chi_r^2 = 72$.

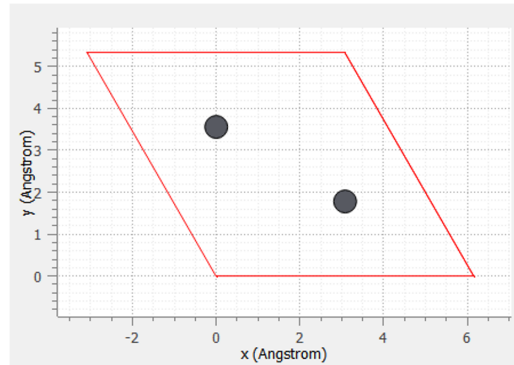


FIGURE 4.22 - *Modèle à deux atomes de plomb, placés en position b et c, utilisé pour le calcul des intensités théoriques qui sont comparées avec les intensités expérimentales dans la figure 4.21b.*

Considérons maintenant un modèle à deux atomes de plomb. Sans structure de SiC, les positions de Wyckoff occupées par les deux atomes sont équivalentes. Il est donc toujours possible de redéfinir la maille de telle sorte à ce que les positions des atomes soient en b et c. La figure 4.22 représente ce modèle à deux atomes de plomb dans une maille de $(2 \times 2)_{Pb}$. La comparaison entre les intensités obtenues à partir du calcul des facteurs de structure théoriques issus de ce modèle et les données expérimentales est représentée sur la figure 4.21b. On constate un bon accord entre les intensités théoriques et expérimentales à la fois sur la position des tiges de diffraction dans le réseau réciproque et sur leurs intensités diffractées. De plus, on obtient un $\chi_r^2 = 27$ ce qui est le meilleur accord obtenu parmi tous les modèles considérés. On remarque néanmoins un mauvais accord en position $\left(-\frac{1}{2}, 3\right)$ sur le diagramme 4.21b. Il s'avère que l'incertitude est trop grande sur la mesure de cette tache de diffraction. Cela s'explique par le fait que pendant les mesures de GIXD, il arrive que certaines parties du signal diffracté soient obstruées pour certains angles de mesure. Dans ce cas, on mesure généralement une zone symétrique dans le diagramme de diffraction par rapport à la maille du SiC. La structure en surface de notre échantillon étant de symétrie 6, une rotation de $n \times 60^\circ$ (pour n entier) nous aurait normalement permis de mesurer cette tache de diffraction. Cependant, nous sommes contraints par la méthode de préparation par courant direct qui conduit à la présence de quatre vis

qui dépassent de la hauteur de la surface et qui interceptent le faisceau (cf. partie 2.5.4). L'espace angulaire accessible n'est donc pas suffisant pour nous permettre d'observer une tache symétrique à la tache de diffraction $\left(-\frac{1}{2}, 3\right)$.

L'utilisation de ces modèles simples constitués uniquement d'atomes de plomb nous a permis de déterminer la présence de deux atomes de plomb dans la maille $(2 \times 2)_{Pb}$. Un tel modèle correspond à une structure nid d'abeille d'atomes de plomb, ce qui n'est pas ce qu'on observe en STM. Cependant, nous n'avons pas tenu compte des autres éléments présents en surface ainsi que des positions verticales de l'ensemble des atomes dans la maille. Pour y voir plus clair, l'étape suivante est donc de rajouter les atomes de silicium et de carbone de la structure du SiC dans le modèle.

4.3.1 Structure atomique de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$

Pour obtenir une meilleure estimation des positions atomiques dans la maille $(2 \times 2)_{Pb}$, des simulations en DFT ont été réalisées par Yannick Dappe⁶ sur différentes structures potentielles afin d'étudier leur stabilité.

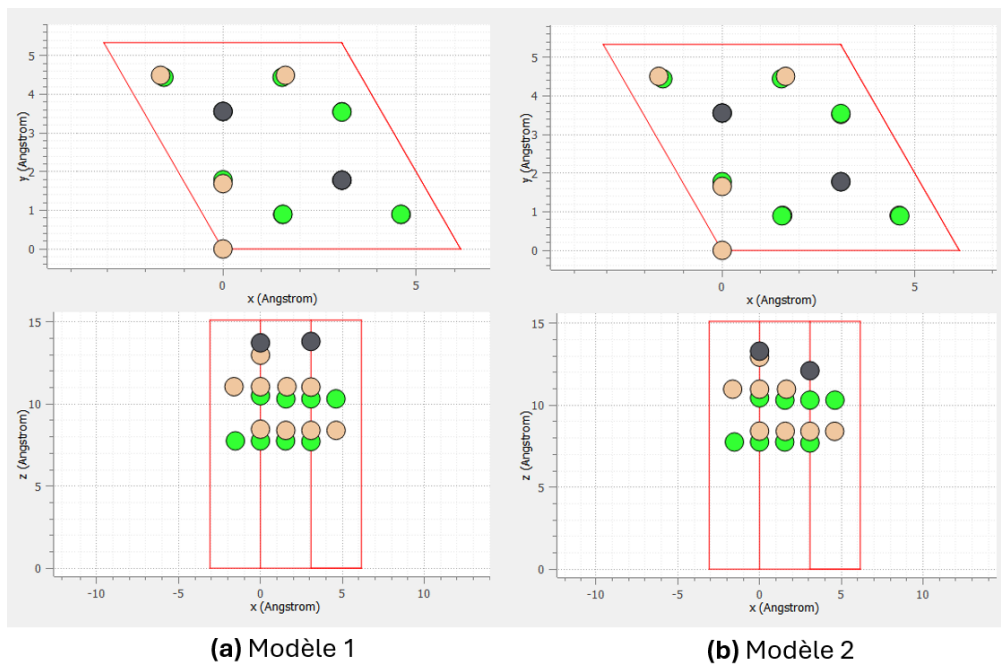


FIGURE 4.23 - Modèles de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ obtenus par simulation dynamique moléculaire. (beige : Si; vert : C; noir : Pb). (a) La structure atomique du modèle 1 est constituée d'un atome de Si surmonté d'un atome de Pb en position b et d'un atome de Pb en position c se trouvant au-dessus du substrat de SiC. (b) Celle du modèle 2 est constituée d'un atome de Si surmonté d'un atome de Pb en position b et d'un atome de Pb substituant un atome de Si dans le substrat de SiC.

6. Université Paris-Saclay - Service de Physique de l'État Condensé (SPEC) - CEA

4.3. ÉTUDE DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$ PAR DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

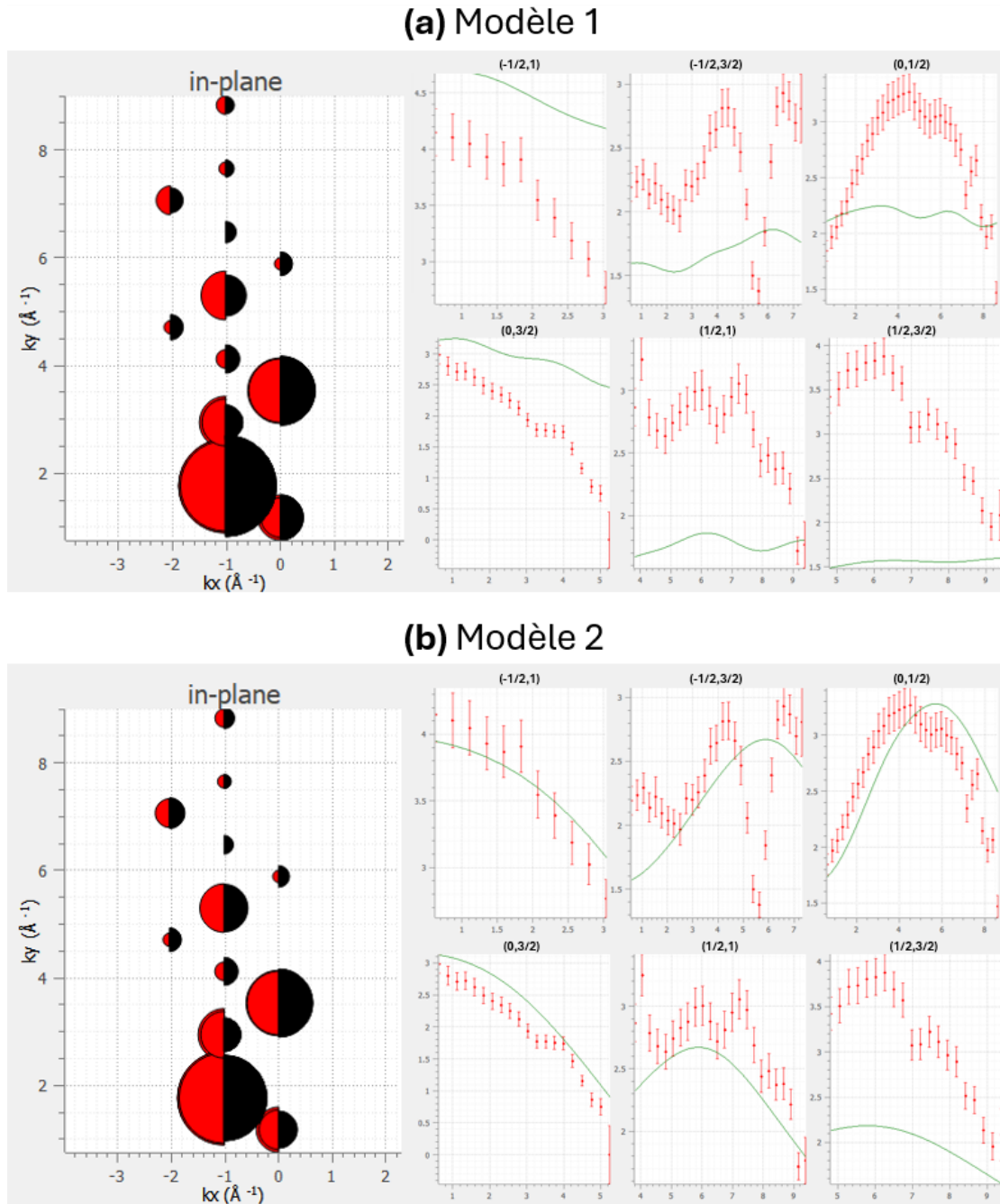


FIGURE 4.24 - Comparaison de l'intensité issue des facteurs de structure expérimentaux F_{exp} (en rouge) avec l'intensité issue des facteurs de structure théoriques F_{th} (en noir) dans le réseau réciproque de la structure $(2 \times 2)_{Pb}$ pour les deux modèles théoriques simulés par dynamique moléculaire. L'aire des demi-cercles représente l'intensité des facteurs de structure. L'ajustement est réalisé sur les spectres des tiges $(2 \times 2)_{Pb}$. Les spectres (à droite) représentent le facteur de structure en fonction de L_{SiC} ⁷.

7. $L_{SiC} = \frac{c_0^{SiC} q_z}{2\pi}$ avec $c_0^{SiC} = 15, 12 \text{ \AA}$

Les simulations sont effectuées en positionnant deux atomes de plomb sur la surface de SiC à différentes positions de Wyckoff de la maille de (2×2) et en laissant relaxer les positions atomiques à 0 K, puis en vérifiant la stabilité avec une dynamique moléculaire à 300 K.

On élimine ensuite tous les modèles qui ne sont pas de périodicité (2×2) ou dont les images STM simulées sont contredites par les images STM mesurées. Les deux modèles compatibles sont tous deux composés de deux atomes de plomb en position b et c, ainsi que d'un atome de silicium supplémentaire en position a (**Fig. 4.23**). La différence principale entre les deux modèles réside dans l'atome de plomb en position c, qui est substitué à un atome de silicium de la dernière bicouche de SiC dans le modèle 2.

Ces modèles sont comparés aux données mesurées en GIXD hors du plan dans la figure 4.24. On constate un meilleur accord entre les données expérimentales et l'ajustement réalisé à partir du modèle 2. Le χ_r^2 pour le modèle 2 est de 17 tandis que celui pour le modèle 1 est de 48.

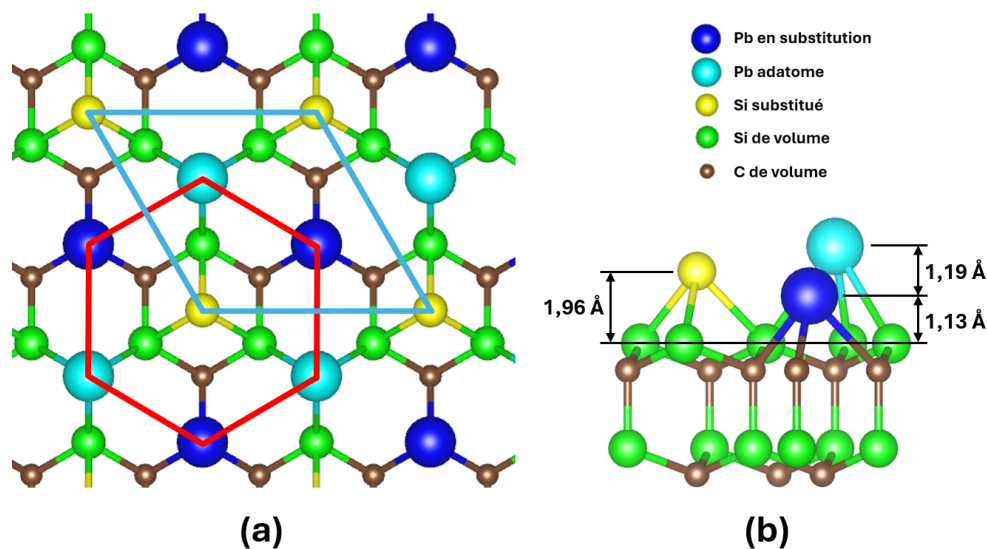


FIGURE 4.25 - Structure atomique de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ obtenue par simulation numérique en accord avec les données expérimentales de GIXD. (a) Structure vue du dessus. Sont représentés en bleu la maille (2×2) et en rouge la structure en nid d'abeille formé par les atomes de plomb. (b) Structure vue de côté. Un des atomes de plomb (en bleu foncé) est inséré en substitution d'un atome de silicium dans la surface.

La figure 4.25 représente le modèle 2. Ce modèle présente le meilleur accord avec l'ensemble des mesures expérimentales et des simulations réalisées sur la phase $(2 \times 2)_{Pb}$. Les images STM simulées à partir de ce modèle (**Fig. 4.26**) correspondent très bien aux images obtenues expérimentalement (**Fig. 4.8**).

4.3. ÉTUDE DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$ PAR DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE

Ce modèle est constitué d'une structure en nid d'abeille (représenté en rouge sur la figure 4.25) formé par les deux atomes de plomb par maille de (2×2) , dont seul un atome sur deux est visible en STM dans la maille (Fig. 4.7). Le paramètre de maille de cette structure est de $6,16 \text{ \AA}$. L'un des atomes de plomb (représenté en bleu foncé sur la figure 4.25) substitue un atome de silicium dans le réseau du dernier plan de silicium de la dernière bicouche du SiC. L'autre atome de plomb (représenté en cyan sur la figure 4.25) est lié à trois atomes de silicium du dernier plan de silicium et est situé au-dessus d'un atome de carbone du dernier plan de carbone de la dernière bicouche de SiC. Un nouvel atome de silicium est également présent en position a dans la maille de surface provenant, ou bien de la substitution, ou bien de l'adlayer de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Il faut noter que la densité d'atomes de Si présente en surface (en prenant en compte le dernier plan de Si du substrat de SiC) dans le cadre du modèle 2 est de $1,2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, ce qui est inférieur à la densité de Si présente sur une surface reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$, qui est de $1,6 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ (en prenant en compte l'adlayer et le dernier plan de Si du substrat de SiC). Il est donc probable qu'il y ait formation d'amas de silicium en surface de l'échantillon suite à la formation de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$.

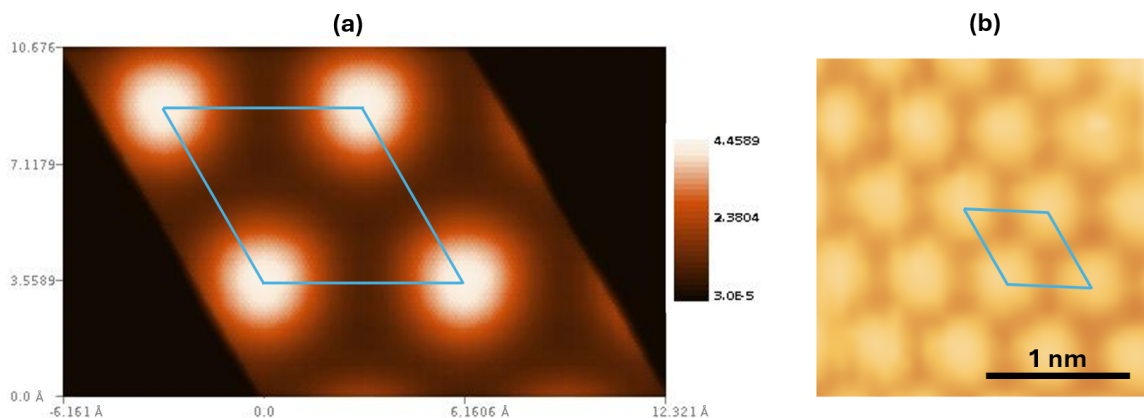


FIGURE 4.26 - (a) Image STM d'une maille, simulée à partir du modèle de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ visible, figure 4.25. Image simulée pour $I_0 = 3 \text{ \AA}$ et $U = 1 \text{ V}$. (b) Image STM mesurée pour $I_0 = 300 \text{ \AA}$ et $U = -2,5 \text{ V}$. La maille (2×2) est représentée en bleu sur les deux images.

4.4 ÉTATS DE BORD DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$

La détermination de la structure nid d'abeille de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ nous a amenés à effectuer des mesures en spectroscopie à effet tunnel (STS) pour sonder la densité d'états locale en fonction des différents environnements présents en surface, et ainsi chercher des traces d'états de bord qui pourraient indiquer la présence de l'effet hall quantique de spin (QSH) dans cette phase. La figure 4.27 représente une cartographie de points de STS mesurés à température ambiante (la cartographie est réalisée sur la même zone que la figure 4.9).

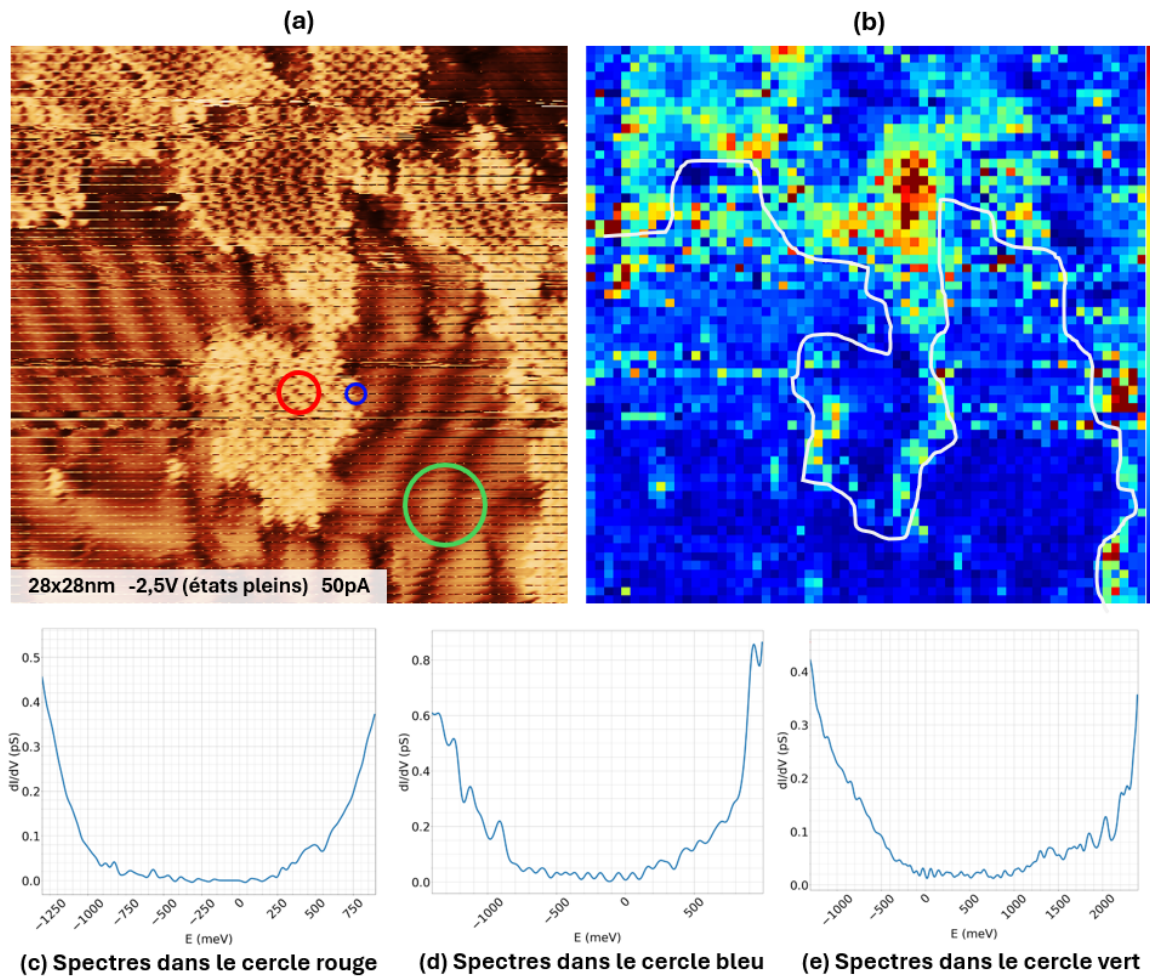


FIGURE 4.27 - Cartographie de 64×64 points de STS effectués de $-3V$ à $3V$ sur la même zone que l'image 4.9. La mesure est effectuée à température ambiante. (a) Image STM obtenue à $-2,5V$. (b) Image formée par l'intégrale de $\frac{dI}{dV}$ de $-0,79V$ à $0,33V$. La ligne blanche trace la frontière entre les différentes structures de plomb visibles sur l'image (a). (c-e) Une moyenne est effectuée sur tous les spectres $\frac{dI}{dV}$ présents dans un cercle. Les trois spectres moyens sont ainsi représentés, correspondant respectivement à l'intérieur d'un domaine de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ (cercle rouge), au bord du domaine (cercle bleu) et à la couche de plomb HCP (cercle vert).

4.4. ÉTATS DE BORD DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}$

Les spectres réalisés (Fig. 4.27) nous permettent d'estimer que le gap au centre des domaines de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ est de $0,8 \pm 0,4$ V. L'imprécision est très élevée en raison de la non-reproductibilité des mesures (cf. partie 2.3.5). La pointe change fréquemment entre les différents points de spectroscopie, des atomes sont adsorbés sur la pointe ou désorbés sur la surface régulièrement, il est donc difficile de mesurer précisément le gap. C'est d'autant plus compliqué à température ambiante, où la mobilité des atomes de la surface est non négligeable pendant ce type de mesure.

Nous pouvons cependant discerner des états électroniques particuliers, visibles à la frontière entre les différentes structures de plomb, en bordure des domaines de plomb $(2 \times 2)_{Pb}$ (Fig. 4.27b). On peut également observer directement sur les images STM visibles sur la figure 4.28, qu'en bordure des domaines de $(2 \times 2)_{Pb}$, l'intensité (correspondant à la densité d'états sondés) est plus importante qu'à l'intérieur des domaines. Le même constat est visible sur le profil des hauteurs, figure 4.9. Cela indique une densité d'états électroniques différente en bordure des domaines qu'en leur intérieur.

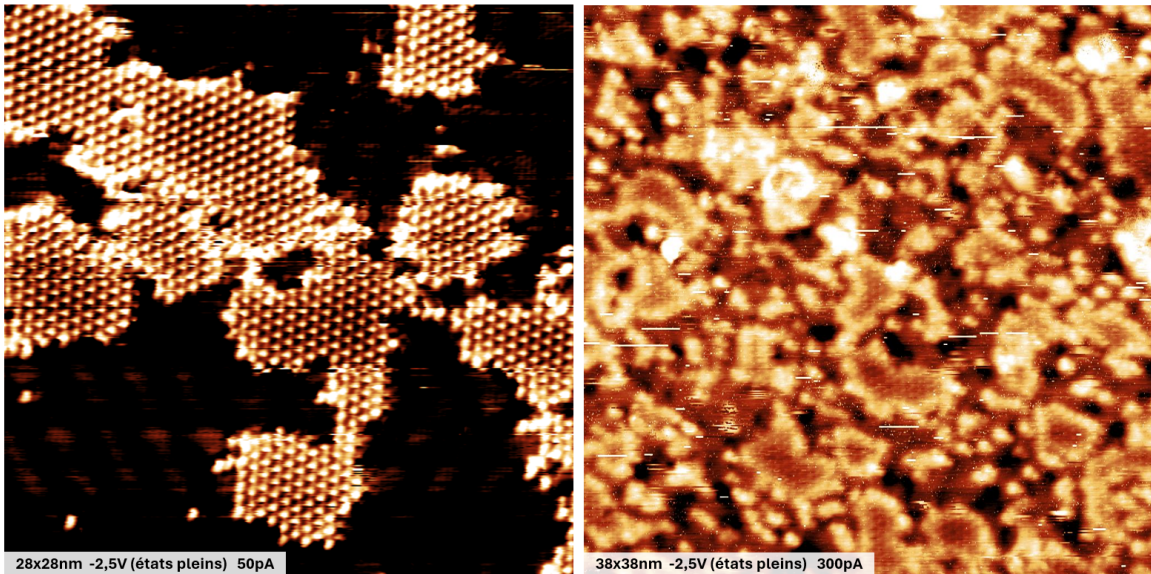


FIGURE 4.28 - Images STM de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$. Les bords des domaines présentent une densité d'états électroniques qu'en leur centre.

L'existence d'un état de bord aux frontières des domaines de plomb $(2 \times 2)_{Pb}$ ne peut pas être confirmée avec ces seules mesures. Pour avoir une meilleure résolution et pouvoir vérifier l'existence d'un tel état de bord, il est nécessaire d'effectuer des mesures STS à plus basse température. De plus, même dans le cas de la présence d'états de bord, il n'y a pas pour l'instant d'éléments permettant de les associer à une phase topologique.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce manuscrit présente les travaux réalisés sur le système Pb sur SiC avec pour objectif de permettre une meilleure compréhension des structures de plomb auto-organisées sur les reconstructions de surface du carbure de silicium (0001). L'objectif premier qui a initié cette recherche était la synthèse du plombène sur ce substrat. Au cours de ces travaux, de nombreuses nouvelles structures de plomb ont été caractérisées, dont une est identifiée comme un possible candidat pour être du plombène.

Dans le chapitre 3, nous avons étudié plusieurs structures de plomb formées sur la reconstruction (3×3) -SiC(0001). La technique du STM permet d'identifier l'existence d'îlots de plomb 3D, ainsi que de deux phases de plomb 2D : la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$ d'apparence nid d'abeille et la phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$ d'apparence triangulaire. Nous avons déterminé que les îlots de plomb 3D formés après dépôt de plomb sont constitués d'un réseau cubique face centré orienté dans la direction (111). La commensurabilité du réseau (111) des îlots, avec le réseau (3×3) -SiC est constatée en GIXD. Ces données nous permettent de déterminer que la présence des deux domaines symétriques de plomb (111) observés en GIXD correspondent aux deux orientations des faces des îlots constatées en STM. La présence de taches de Bragg provenant du réseau des îlots (111), se trouvant aux mêmes positions que les nœuds du réseau de la reconstruction (3×3) -SiC, limite l'analyse des structures 2D de plomb de périodicité (3×3) . L'intensité diffractée est ainsi, bien souvent, dominée par le signal provenant des îlots. La croissance de la phase $(3 \times 3)_{Pb}^T$ est directement suivie en STM pendant le dépôt, ce qui permet de déterminer son mécanisme de formation par saturation des sites adatoms du substrat de (3×3) -SiC par des atomes de plomb. Des mesures RBS de la densité d'atomes de plomb permettent de réfuter le modèle atomique d'une structure en nid d'abeille de plomb pour la phase $(3 \times 3)_{Pb}^H$. Nous proposons ainsi, en accord avec les données expérimentales, un modèle atomique constitué d'un réseau hexagonal compact de plomb tourné de 19° par rapport au réseau de SiC.

Dans le chapitre 4 nous avons étudié les îlots de plomb 3D, ainsi que la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ formés après dépôt recuit sur la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -SiC(0001). Les îlots de plomb sont également organisés en un réseau CFC orienté (111). Dans ce cas cependant, il n'y a pas de commensurabilité entre les îlots de plomb et le réseau sous-jacent. Une des conséquences est qu'il n'y a qu'une seule orientation privilégiée des faces des îlots suivant les orientations cristallographiques du SiC. L'autre conséquence est que les signaux de diffraction ne se recouvrent pas, ce qui permet la détermination des facteurs de structure de la phase 2D et donc la détermination de la structure atomique de la surface. La phase de plomb $(2 \times 2)_{Pb}$ observée en STM présente un réseau apparent triangulaire. Cependant, les données de GIXD et les simulations numériques permettent de déterminer que la structure atomique de cette phase $(2 \times 2)_{Pb}$ est, en réalité, formée par une structure nid d'abeille de

plomb, constitué de deux atomes de plomb par maille, où seul un atome sur deux est visible en STM. Cette structure nid d'abeille de plomb peut ainsi être considérée comme un candidat potentiel pour être du plombène. De plus, les images STM ainsi que les mesures STS laissent présager l'existence d'un état de bord. De plus amples études de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ sont nécessaires pour confirmer la présence de ces états de bord ainsi que leur caractère topologique.

Dans ce sens, des mesures sur la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ sont en cours avec un microscope à effet tunnel basse température, permettant de refroidir la pointe et l'échantillon à 4 kelvins. Ces travaux permettront de mesurer avec précision par STS le gap présent au centre des domaines de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$, ainsi que de vérifier la présence des états de bord. Si l'existence de ces états est confirmée, il sera peut-être possible d'observer l'effet hall quantique de spin à température ambiante. De plus, des mesures en spectrométrie de photoémission résolue en angle (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ sont également en cours à l'ESPCI dans l'équipe de Sergio Vlaic, pour mesurer sa structure de bande au voisinage du niveau de Fermi. Il sera également intéressant de calculer la structure de bande électronique associée au modèle atomique de la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ qui a été obtenue par simulation numérique en accord avec les données expérimentales de la diffraction X (**Fig. 4.25**). Cela permettra une meilleure compréhension des états de bord et sera d'une grande aide pour l'interprétation des mesures ARPES.

D'autres perspectives existent également sur la face $(000\bar{1})$ du carbure de silicium hexagonal (cf. Annexe). Nous avons exploré le diagramme des phases de plomb auto-organisés sur les reconstructions de surface du SiC($000\bar{1}$) ce qui nous a permis de découvrir une nouvelle phase 2D de plomb. Nous avons ainsi observé en LEED et en STM la formation d'une phase $(2 \times 2)_{Pb}^{000\bar{1}}$ d'apparence triangulaire après dépôt de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC($000\bar{1}$). Le système Pb sur SiC($000\bar{1}$) pourrait ainsi renfermer des structures de plomb intéressantes méritant une étude plus approfondie.

ANNEXE : OBSERVATION EN STM DE LA PHASE $(2 \times 2)_{Pb}^{000\bar{1}}$

Au cours de cette thèse, nous avons brièvement étudié les dépôts de plomb sur la face $(000\bar{1})$ du 6H-SiC. La particularité de cette face est que la dernière bicouche de l'empilement est terminée par un plan de carbone. Une seule reconstruction de plomb a été identifiée en LEED après dépôt de plomb sur les différentes reconstructions de surface stables du SiC($000\bar{1}$). La figure 29a présente une image STM de la reconstruction de surface (3×3) -SiC($000\bar{1}$) avant dépôt de plomb. Le modèle atomique de cette structure, qui fait consensus [172], est représenté sur la figure 29b.

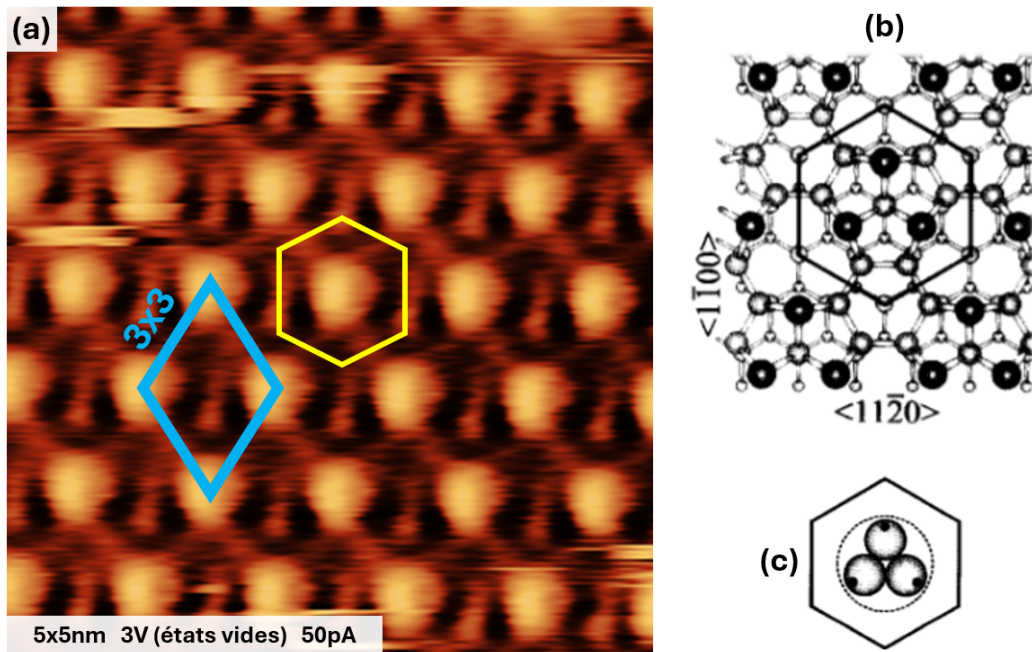


FIGURE 29 - (a) Image STM de la surface reconstruite (3×3) -SiC($000\bar{1}$). La maille hexagonale est indiquée en bleu. La maille de Wigner-Seitz est indiquée en jaune. (b) Modèle atomique de la structure (3×3) -SiC($000\bar{1}$). Une maille unitaire de Wigner-Seitz est délimitée. Les adatoms de Si sont représentés en noir, les atomes de Si de volume sont représentés par de grands cercles blancs, et les atomes de C de volume sont représentés par de petits cercles blancs. (c) États vides ; les petits cercles pleins indiquent les positions géométriques des adatoms de Si. Le modèle structural ainsi que les figures (b) et (c) sont issus de [172].

On constate l'apparition d'une nouvelle périodicité sur la surface suite au dépôt de 0,9 ML de plomb sur la reconstruction (3×3) -SiC($000\bar{1}$), suivi d'un recuit de l'échantillon à 300°C.

La figure 30 représente une image STM en résolution atomique de la phase de plomb $(2 \times 2)_{Pb}^{000\bar{1}}$. De

la même manière que pour la phase de plomb (2×2) observée sur la face (0001) (cf. partie 4.2.2), la phase $(2 \times 2)_{Pb}^{000\bar{1}}$ présente en STM un aspect triangulaire et est répartie sur la surface sous forme de petits domaines d'une taille ne dépassant pas une dizaine de nanomètres.

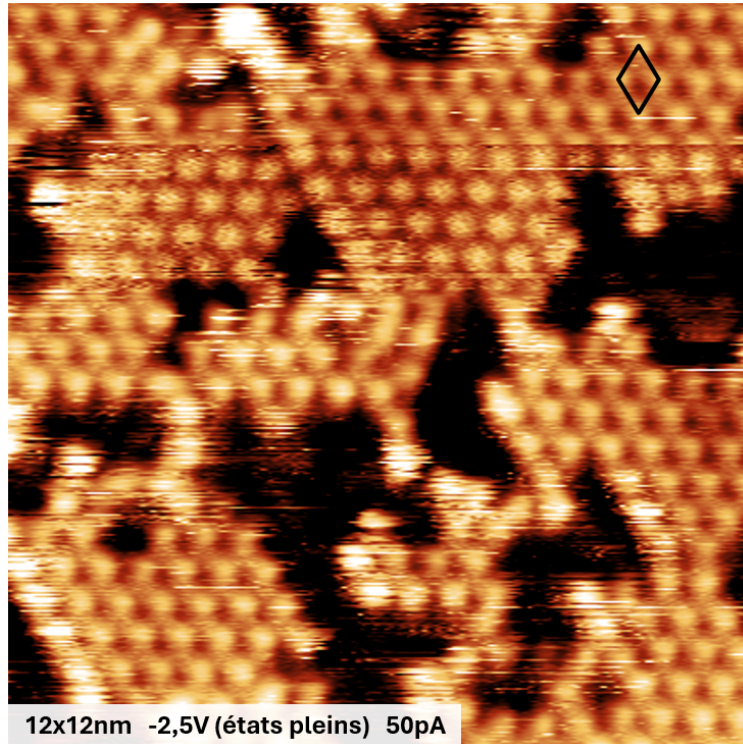


FIGURE 30 - Image STM de la reconstruction de plomb $(2 \times 2)_{Pb}^{000\bar{1}}$ obtenue après dépôt de 0,9 ML de plomb sur une surface reconstruite (3×3) -SiC(000 $\bar{1}$) suivi d'un recuit à 300°C. Une maille de la phase de plomb $(2 \times 2)_{Pb}^{000\bar{1}}$ est représentée en noir.

Étant donné les résultats prometteurs obtenus sur la phase $(2 \times 2)_{Pb}$ formée sur la face (0001) (cf. partie 4), des études plus poussées en GIXD sont nécessaires pour déterminer si une structure en nid d'abeille est également présente et si cette phase $(2 \times 2)_{Pb}^{000\bar{1}}$ présente des états de bord.

Bibliographie

- [1] K. S. NOVOSELOV et al. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. In : *Science* 306.5696 (2004), p. 666-669. DOI : 10.1126/science.1102896.
- [2] L. D. LANDAU. *Zur Theorie der Phasenumwandlungen II*. T. 11. Phys. Z. Sowjetunion, 1937, p. 26-35.
- [3] N. D. MERMIN. “Crystalline Order in Two Dimensions”. In : *Phys. Rev.* 176 (1968), p. 250-254. DOI : 10.1103/PhysRev.176.250.
- [4] A. H. CASTRO NETO et al. “The electronic properties of graphene”. In : *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009), p. 109-162. DOI : 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [5] Dimitrios G. PAPAGEORGIOU, Ian A. KINLOCH et Robert J. YOUNG. “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites”. In : *Progress in Materials Science* 90 (2017), p. 75-127. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>.
- [6] K. S. NOVOSELOV et al. “Electronic properties of graphene”. In : *physica status solidi (b)* 244.11 (2007), p. 4106-4111. DOI : <https://doi.org/10.1002/pssb.200776208>.
- [7] D. P. DiVINCENZO et E. J. MELE. “Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds”. In : *Phys. Rev. B* 29 (1984), p. 1685-1694. DOI : 10.1103/PhysRevB.29.1685.
- [8] P. R. WALLACE. “The Band Theory of Graphite”. In : *Phys. Rev.* 71 (1947), p. 622-634. DOI : 10.1103/PhysRev.71.622.
- [9] A. GEIM et K.S. NOVOSELOV. “The Rise of Graphene”. In : *Nature materials* 6 (2007), p. 183-91. DOI : 10.1038/nmat1849.
- [10] Natalie BRIGGS et al. “A roadmap for electronic grade 2D materials”. In : *2D Materials* 6.2 (2019), p. 022001. DOI : 10.1088/2053-1583/aaf836.
- [11] Partha KUMBHAKAR et al. “Prospective applications of two-dimensional materials beyond laboratory frontiers: A review”. In : *iScience* 26.5 (2023), p. 106671. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106671>.
- [12] Jong Hun KIM et al. “Mechanical properties of two-dimensional materials and their applications”. In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 52.8 (2018), p. 083001. DOI : 10.1088/1361-6463/aaf465.
- [13] C. L. KANE et E. J. MELE. “Quantum Spin Hall Effect in Graphene”. In : *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), p. 226801. DOI : 10.1103/PhysRevLett.95.226801.

- [14] Yugui YAO et al. “Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations”. In : *Phys. Rev. B* 75 (2007), p. 041401. DOI : 10.1103/PhysRevB.75.041401.
- [15] Alessandro MOLLE et Carlo GRAZIANETTI. *Xenes: 2D Synthetic Materials Beyond Graphene*. Woodhead Publishing, 2022. DOI : <https://doi.org/10.1016/C2020-0-00545-1>.
- [16] Patrick VOGT et al. “Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon”. In : *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), p. 155501. DOI : 10.1103/PhysRevLett.108.155501.
- [17] Lars MATTHES, Olivia PULCI et Friedhelm BECHSTEDT. “Massive Dirac quasiparticles in the optical absorbance of graphene, silicene, germanene, and tinene”. In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.39 (2013), p. 395305. DOI : 10.1088/0953-8984/25/39/395305.
- [18] Jialiang DENG et al. “Epitaxial growth of ultraflat stanene with topological band inversion”. In : *Nature Materials* 17 (2018). DOI : 10.1038/s41563-018-0203-5.
- [19] Nana LIU et al. “Recent Progress on Germanene and Functionalized Germanene: Preparation, Characterizations, Applications, and Challenges”. In : *Small* 15.32 (2019), p. 1805147. DOI : <https://doi.org/10.1002/sml1.201805147>.
- [20] Jijun ZHAO et al. “Rise of silicene: A competitive 2D material”. In : *Progress in Materials Science* 83 (2016), p. 24-151. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.04.001>.
- [21] Sumanta Kumar SAHOO et Kung-Hwa WEI. “A Perspective on Recent Advances in 2D Stanene Nanosheets”. In : *Advanced Materials Interfaces* 6.18 (2019), p. 1900752. DOI : <https://doi.org/10.1002/admi.201900752>.
- [22] A ACUN et al. “Germanene: the germanium analogue of graphene”. In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 27.44 (2015), p. 443002. DOI : 10.1088/0953-8984/27/44/443002.
- [23] Alessandro MOLLE et al. “Silicene, silicene derivatives, and their device applications”. In : *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018), p. 6370-6387. DOI : 10.1039/C8CS00338F.
- [24] Friedhelm BECHSTEDT, Paola GORI et Olivia PULCI. “Beyond graphene: Clean, hydrogenated and halogenated silicene, germanene, stanene, and plumbene”. In : *Progress in Surface Science* 96.3 (2021), p. 100615. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2021.100615>.
- [25] Hui ZHAO et al. “Unexpected Giant-Gap Quantum Spin Hall Insulator in Chemically Decorated Plumbene Monolayer”. In : *Scientific Reports* 6 (2016), p. 20152. DOI : 10.1038/srep20152.

- [26] Eric POP, Vikas VARSHNEY et Ajit ROY. “Thermal Properties of Graphene: Fundamentals and Applications”. In : *MRS Bulletin* 37.12 (2013), p. 1273-1281. DOI : 10 .1557 /mrs .2012.203.
- [27] Cristina BENA et Gilles MONTAMBAUX. “Remarks on the tight-binding model of graphene”. In : *New Journal of Physics* 11.9 (2009), p. 095003. DOI : 10 .1088 /1367 -2630 /11 /9 /095003.
- [28] Jean-Noël FUCHS, Mark Oliver GOERBIG et Marek POTEMSKI. “Des électrons sans masse dans une feuille de carbone”. In : *Images de la Physique (CNRS)* (2007), p. 50-56. URL : <https://www.lptmc.jussieu.fr/files/GrapheneImagesdeLaPhysique2007.pdf>.
- [29] Aaron BOSTWICK et al. “Quasiparticle Dynamics in Graphene”. In : *Nature Physics* 3 (2007). DOI : 10.1038/nphys477.
- [30] M. SPRINKLE et al. “First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure”. In : *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), p. 226803. DOI : 10.1103/PhysRevLett.103.226803.
- [31] Phaedon AVOURIS, Zhihong CHEN et Vasili PEREBEINOS. “Carbon Based Electronics”. In : *Nature nanotechnology* 2 (2007), p. 605-15. DOI : 10.1038/nnano.2007.300.
- [32] A. HUNT, E.Z. KURMAEV et A. MOEWES. “Band gap engineering of graphene oxide by chemical modification”. In : *Carbon* 75 (2014), p. 366-371. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.015>.
- [33] Frank HERMAN et al. “Relativistic Corrections to the Band Structure of Tetrahedrally Bonded Semiconductors”. In : *Phys. Rev. Lett.* 11 (1963), p. 541-545. DOI : 10.1103/PhysRevLett.11.541.
- [34] D. SARMA. “Nature of dependence of spin-orbit splittings on atomic number”. In : *Journal of Chemical Sciences* 90 (1981), p. 19-26. DOI : 10.1007/BF02841324.
- [35] H. L. WANG et al. “Scaling of Spin Hall Angle in 3d, 4d, and 5d Metals from $Y_3Fe_5O_{12}$ /Metal Spin Pumping”. In : *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), p. 197201. DOI : 10.1103/PhysRevLett.112.197201.
- [36] Marcin KURPAS et al. “Spin-orbit coupling in elemental two-dimensional materials”. In : *Phys. Rev. B* 100 (2019), p. 125422. DOI : 10.1103/PhysRevB.100.125422.
- [37] Yandong MA et al. “Robust Two-Dimensional Topological Insulators in Methyl-Functionalized Bismuth, Antimony, and Lead Bilayer Films”. In : *Nano Letters* 15.2 (2015), p. 1083-1089. DOI : 10.1021/nl504037u.

- [38] Xiang-Long YU, Li HUANG et Jiansheng WU. “From a normal insulator to a topological insulator in plumbene”. In : *Phys. Rev. B* 95 (2017), p. 125113. DOI : 10.1103/PhysRevB.95.125113.
- [39] Junji YUHARA et al. “Graphene’s Latest Cousin: Plumbene Epitaxial Growth on a “Nano WaterCube””. In : *Advanced Materials* 31.27 (2019), p. 1901017. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201901017>.
- [40] Gustav BIHLMAYER et al. “Plumbene on a Magnetic Substrate: A Combined Scanning Tunneling Microscopy and Density Functional Theory Study”. In : *Phys. Rev. Lett.* 124 (2020), p. 126401. DOI : 10.1103/PhysRevLett.124.126401.
- [41] Yunhao LU et al. “Topological Properties of Atomic Lead Film with Honeycomb Structure”. In : *Scientific Reports* 6 (2016), p. 21723. DOI : 10.1038/srep21723.
- [42] Anton VISIKOVSKIY et al. “Computational study of heavy group IV elements (Ge, Sn, Pb) triangular lattice atomic layers on SiC(0001) surface”. In : *arXiv: Mesoscale and Nanoscale Physics* (2018). URL : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:119241165>.
- [43] Sumaiya Jahan TABASSUM et al. “Large band gap quantum spin Hall insulators in plumbene monolayer decorated with amidogen, hydroxyl and thiol functional groups”. In : *Nanoscale Adv.* 5 (2023), p. 3357-3367. DOI : 10.1039/D2NA00912A.
- [44] M.G. SILLY et al. “Electronic and structural properties of graphene-based metal-semiconducting heterostructures engineered by silicon intercalation”. In : *Carbon* 76 (2014), p. 27-39. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.033>.
- [45] Felix REIS et al. “Bismuthene on a SiC Substrate: A Candidate for a New High-Temperature Quantum Spin Hall Paradigm”. In : *Science* 357 (2016). DOI : 10.1126/science.aai8142.
- [46] Ayhan YURTSEVER et al. “Effects of Pb Intercalation on the Structural and Electronic Properties of Epitaxial Graphene on SiC”. In : *Small* 12.29 (2016), p. 3956-3966. DOI : <https://doi.org/10.1002/smll.201600666>.
- [47] Phaedon AVOURIS et Christos DIMITRAKOPOULOS. “Graphene: synthesis and applications”. In : *Materials Today* 15.3 (2012), p. 86-97. DOI : [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5).
- [48] Dong YANG et al. “Fabrication and mechanism of Pb-intercalated graphene on SiC”. In : *Applied Surface Science* 569 (2021), p. 151012. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151012>.

- [49] Dong YANG et al. “The growth of epitaxial graphene on SiC and its metal intercalation: a review”. In : *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 36 (2024). DOI : 10.1088/1361-648X/ad201a.
- [50] X.N. XIE et al. “The evolution of $3\times 3, 6\times 6, 3\times 3R30^\circ$ and $63\times 63R30^\circ$ superstructures on 6H-SiC (0001) surfaces studied by reflection high energy electron diffraction”. In : *Surface Science* 478.1 (2001), p. 57-71. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)01064-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)01064-5).
- [51] Chitran GHOSAL et al. “Proximity-Induced Gap Opening by Twisted Plumbene in Epitaxial Graphene”. In : *Phys. Rev. Lett.* 129 (2022), p. 116802. DOI : 10.1103/PhysRevLett.129.116802.
- [52] Yong HAN et al. “First-principles analysis of intercalated Pb structures under buffer-layer graphene on SiC(0001): Pb(111)-, plumbene-, and amorphous-like Pb layers”. In : *Phys. Rev. Mater.* 8 (2024), p. 044002. DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.8.044002.
- [53] Simone BROZZESI et al. “Thermodynamics and electronic structure of adsorbed and intercalated plumbene in graphene/hexagonal SiC heterostructures”. In : *Scientific Reports* 14 (2024). DOI : 10.1038/s41598-024-53067-3.
- [54] Xiamin HAO et al. “Strain-engineered electronic and topological properties of bismuthene on SiC(0001) substrate”. In : *Nano Futures* 3.4 (2019), p. 045002. DOI : 10.1088/2399-1984/ab5f97.
- [55] Kai ZHANG et al. “The Ground State of Epitaxial Germanene on Ag(111)”. In : *ACS Nano* 17.16 (2023), p. 15687-15695. DOI : 10.1021/acsnano.3c02821.
- [56] F. D. M. HALDANE. “Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly"”. In : *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), p. 2015-2018. DOI : 10.1103/PhysRevLett.61.2015.
- [57] C.L. KANE. “Chapter 1 - Topological Band Theory and the Z2 Invariant”. In : *Topological Insulators*. Sous la dir. de Marcel FRANZ et Laurens MOLENKAMP. T. 6. Contemporary Concepts of Condensed Matter Science. 2013, p. 3-34. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63314-9.00001-9>.
- [58] Liangzhi KOU et al. “Two-Dimensional Topological Insulators: Progress and Prospects”. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.8 (2017), p. 1905-1919. DOI : 10.1021/acs.jpcllett.7b00222.
- [59] Xiao-Liang QI et Shou-Cheng ZHANG. “The quantum spin Hall effect and topological insulators”. In : *Physics Today* 63.1 (2010), p. 33-38. DOI : 10.1063/1.3293411.

- [60] C. L. KANE et E. J. MELE. “ Z_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect”. In : *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), p. 146802. DOI : 10.1103/PhysRevLett.95.146802.
- [61] Liang FU, C. L. KANE et E. J. MELE. “Topological Insulators in Three Dimensions”. In : *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), p. 106803. DOI : 10.1103/PhysRevLett.98.106803.
- [62] Kyoichi SUZUKI et Koji ONOMITSU. “Creating a Topological Insulator Using Semiconductor Heterostructures”. In : *NTT Technical Review* 13 (2015). DOI : 10.53829/ntr201508fa7.
- [63] Markus KÖNIG et al. “Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells”. In : *Science (New York, N.Y.)* 318 (2007), p. 766-70. DOI : 10.1126/science.1148047.
- [64] Lingjie DU et al. “Robust Helical Edge Transport in Gated InAs/GaSb Bilayers”. In : *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015), p. 096802. DOI : 10.1103/PhysRevLett.114.096802.
- [65] Nils WITTEMEIER, Pablo ORDEJÓN et Zeila ZANOLLI. “Tuning the topological band gap of bismuthene with silicon-based substrates”. In : *Journal of Physics: Materials* 5.3 (2022), p. 035002. DOI : 10.1088/2515-7639/ac84ad.
- [66] Fernando DOMINGUEZ et al. “Testing topological protection of edge states in hexagonal quantum spin Hall candidate materials”. In : *Phys. Rev. B* 98 (2018), p. 161407. DOI : 10.1103/PhysRevB.98.161407.
- [67] Ken YAEGASHI et al. “Selective Fabrication of Bismuthene and -Bi on Hydrogen-Terminated SiC(0001)”. In : *Langmuir* 38.44 (2022), p. 13401-13406. DOI : 10.1021/acs.langmuir.2c01678.
- [68] Bo PENG et al. “Phonon transport properties of two-dimensional group-IV materials from ab initio calculations”. In : *Phys. Rev. B* 94 (2016), p. 245420. DOI : 10.1103/PhysRevB.94.245420.
- [69] Miao ZHOU et al. “Formation of quantum spin Hall state on Si surface and energy gap scaling with strength of spin orbit coupling”. In : *Scientific Reports* 4.1 (2014). DOI : 10.1038/srep07102.
- [70] J. A. LELY. “Sublimation process for manufacturing silicon carbide crystals”. In : *Bericht. Detuschen Keram. Ges.* 32 (1955), p. 229-236.
- [71] J.B. CASADY et R.W. JOHNSON. “Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review”. In : *Solid-State Electronics* 39.10 (1996), p. 1409-1422. DOI : [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(96\)00045-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(96)00045-7).
- [72] Wolfgang CHOYKE, H. MATSUNAMI et G. PENSL. *Silicon Carbide: Recent Major Advances*. 2004. ISBN : 978-3-642-62333-2. DOI : 10.1007/978-3-642-18870-1.

- [73] K ROTTNER et al. “SiC power devices for high voltage applications”. In : *Materials Science and Engineering: B* 61-62 (1999), p. 330-338. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00528-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00528-5).
- [74] S. SRIRAM et al. “SiC for Microwave Power Transistors”. In : *physica status solidi (a)* 162.1 (1997), p. 441-457. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-396X%28199707%29162%3A1%3C441%3A%3AAID-PSSA441%3E3.0.CO%3B2-3>.
- [75] “Polytypic transformations in silicon carbide”. In : *Progress in Crystal Growth and Characterization* 7.1 (1983), p. 259-307. DOI : [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(83\)90034-5](https://doi.org/10.1016/0146-3535(83)90034-5).
- [76] Mun Teng Soo, Kuan Yew CHEONG et Ahmad Fauzi Mohd NOOR. “Advances of SiC-based MOS capacitor hydrogen sensors for harsh environment applications”. In : *Sensors and Actuators B: Chemical* 151.1 (2010), p. 39-55. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.059>.
- [77] Nick G. WRIGHT, Alton B. HORSFALL et Konstantin VASSILEVSKI. “Prospects for SiC electronics and sensors”. In : *Materials Today* 11.1 (2008), p. 16-21. DOI : [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70348-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70348-6).
- [78] Oren COOPER et al. “Toward Label-Free Biosensing With Silicon Carbide: A Review”. In : *IEEE Access* 4 (2016), p. 1-1. DOI : [10.1109/ACCESS.2016.2518190](https://doi.org/10.1109/ACCESS.2016.2518190).
- [79] Lewis S. RAMSDELL. “Studies on silicon carbide”. In : *American Mineralogist* 32.1-2 (1947), p. 64-82. eprint : <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/32/1-2/64/4243735/am-1947-64.pdf>.
- [80] G. GRUBER. “Performance and reliability limiting point defects in SiC power devices”. PhD thesis. Graz University of Technology, 2017.
- [81] M. IKEDA, H. MATSUNAMI et T. TANAKA. “Site effect on the impurity levels in 4H, 6H, and 15R SiC”. In : *Phys. Rev. B* 22 (1980), p. 2842-2854. DOI : [10.1103/PhysRevB.22.2842](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2842).
- [82] W.Y. CHING et al. “The electronic structure and spectroscopic properties of 3C, 2H, 4H, 6H, 15R and 21R polymorphs of SiC”. In : *Materials Science and Engineering: A* 422.1 (2006). NANOAM, p. 147-156. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.007>.
- [83] A. BAUER et al. “High-precision determination of atomic positions in crystals: The case of 6H- and 4H-SiC”. In : *Phys. Rev. B* 57 (1998), p. 2647-2650. DOI : [10.1103/PhysRevB.57.2647](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2647).

- [84] Wataru NORIMATSU et Michiko KUSUNOKI. “Epitaxial graphene on SiC0001: advances and perspectives”. In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014), p. 3501-3511. DOI : 10.1039/C3CP54523G.
- [85] U. STARKE. “Atomic Structure of Hexagonal SiC Surfaces”. In : *physica status solidi (b)* 202.1 (1997), p. 475-499. DOI : [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(199707\)202:1<475::AID-PSSB475>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3951(199707)202:1<475::AID-PSSB475>3.0.CO;2-E).
- [86] A.J. VAN BOMMEL, J.E. CROMBEEN et A. VAN TOOREN. “LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface”. In : *Surface Science* 48.2 (1975), p. 463-472. DOI : [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90419-7).
- [87] K. HEINZ et al. “Functional surface reconstructions of hexagonal SiC”. In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.17 (2004), S1705. DOI : 10.1088/0953-8984/16/17/013.
- [88] U. STARKE et al. “SiC surface reconstruction: relevancy of atomic structure for growth technology”. In : *Surface Review and Letters* 06.06 (1999), p. 1129-1141. DOI : 10.1142/S0218625X99001256.
- [89] J. BERNHARDT et al. “Atomic Structure of 6H-SiC(000-1)-(2x2)c”. In : *Silicon Carbide and Related Materials - 1999*. T. 338. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2000, p. 345-348. DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.338-342.345.
- [90] L. LI et I.S.T. TSONG. “Atomic structures of 6H-SiC (0001) and (000-1) surfaces”. In : *Surface Science* 351.1 (1996), p. 141-148. DOI : [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)01355-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)01355-5).
- [91] M.A KULAKOV, G HENN et B BULLEMER. “SiC(0001)3 × 3-Si surface reconstruction — a new insight with a STM”. In : *Surface Science* 346.1 (1996), p. 49-54. DOI : [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00919-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00919-1).
- [92] Satoru TANAKA, R. Scott KERN et Robert F. DAVIS. “Effects of gas flow ratio on silicon carbide thin film growth mode and polytype formation during gas-source molecular beam epitaxy”. In : *Applied Physics Letters* 65.22 (1994), p. 2851-2853. DOI : 10.1063/1.112513.
- [93] U. STARKE et al. “Novel Reconstruction Mechanism for Dangling-Bond Minimization: Combined Method Surface Structure Determination of SiC(111)- (3 × 3)”. In : *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), p. 758-761. DOI : 10.1103/PhysRevLett.80.758.
- [94] Guillaume BAFFOU. “Luminescence induite par microscopie à effet tunnel et étude des propriétés électroniques, chimiques et optiques de la surface de carbure de silicium 6H-SiC(0001)3x3”. Theses. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. URL : <https://theses.hal.science/tel-00190955>.

- [95] J. SCHARDT et al. “Crystallography of the (3×3) surface reconstruction of $3C - \text{SiC}(111)$, $4H - \text{SiC}(0001)$, and $6H - \text{SiC}(0001)$ surfaces retrieved by low-energy electron diffraction”. In : *Phys. Rev. B* 62 (2000), p. 10335-10344. DOI : 10.1103/PhysRevB.62.10335.
- [96] R. KAPLAN. “Surface structure and composition of $3C$ and $6H$ -SiC”. In : *Surface Science* 215.1 (1989), p. 111-134. DOI : [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90704-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90704-8).
- [97] Fredrik OWMAN et Per MÅRTENSSON. “STM study of the $\text{SiC}(0001)$ 3×3 surface”. In : *Surface Science* 330.1 (1995), p. L639-L645. DOI : [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00427-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00427-0).
- [98] L. I. JOHANSSON, F. OWMAN et P. MÅRTENSSON. “High-resolution core-level study of $6H - \text{SiC}(0001)$ ”. In : *Phys. Rev. B* vol. 53.n. 20 (1996). DOI : 10.1103/PhysRevB.53.13793.
- [99] J.-M. THEMLIN et al. “Unoccupied surface state on the $(3 \times 3) R30^\circ$ of $6H$ - $\text{SiC}(0001)$ ”. In : *Europhysics Letters* 39.1 (1997), p. 61. DOI : 10.1209/epl/i1997-00314-9.
- [100] A. COATI et al. “ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction of the $6H - \text{SiC}(0001)$ surface: A simple $T4$ Si adatom structure solved by grazing-incidence x-ray diffraction”. In : *Phys. Rev. B* 59 (1999), p. 12224-12227. DOI : 10.1103/PhysRevB.59.12224.
- [101] Fredrik OWMAN et Per MÅRTENSSON. “The $\text{SiC}(0001)63 \times 63$ reconstruction studied with STM and LEED”. In : *Surface Science* 369.1 (1996), p. 126-136. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)00919-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)00919-3).
- [102] I. FORBEAUX, J.-M. THEMLIN et J.-M. DEBEVER. “High-temperature graphitization of the $6H$ - $\text{SiC}(0001)$ face”. In : *Surface Science* 442.1 (1999), p. 9-18. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00891-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00891-2).
- [103] Th. SEYLLER et al. “Structural and electronic properties of graphite layers grown on $\text{SiC}(0001)$ ”. In : *Surface Science* 600.18 (2006), p. 3906-3911. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.102>.
- [104] Piotr CIOCHOŃ et al. “Reversible graphitization of SiC : A route towards high-quality graphene on a minimally step bunched substrate”. In : *Applied Surface Science* 528 (2020), p. 146917. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146917>.
- [105] E.S. TOK, W.J. ONG et A.T.S. WEE. “ $6H$ - $\text{SiC}(0001)$ phase transition: evolution of the (6×6) magic clusters”. In : *Surface Science* 558.1 (2004), p. 145-158. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.03.062>.
- [106] Lishuo LI et al. “Field-ion scanning tunneling microscopy study of the atomic structure of $6H$ - $\text{SiC}(0001)$ surfaces cleaned by in situ Si molecular beam etching”. In : *Journal of Applied Physics* 80 (1996), p. 2524-2526. DOI : 10.1063/1.363037.

- [107] M. NAITOH et al. “A (23×213) surface phase in the 6H–SiC(0001) surface studied by scanning tunneling microscopy”. In : *Applied Physics Letters* 75.5 (1999), p. 650-652. DOI : 10.1063/1.124470.
- [108] F. AMY, P. SOUKIASSIAN et C. BRYLINSKI. “Atomic cracks and (23×2×3)-R30° reconstruction at 6H–SiC(0001) surface”. In : *Applied Physics Letters* 85.6 (2004), p. 926-928. DOI : 10.1063/1.1774251.
- [109] David MARTROU et al. “Giant (12 × 12) and (4 × 8) reconstructions of the 6 H -SiC(0001) surface obtained by progressive enrichment in Si atoms”. In : *Physical Review B* 97 (2018). DOI : 10.1103/PhysRevB.97.081302.
- [110] J. BERNHARDT et al. “Stable surface reconstructions on 6H–SiC(0001)”. In : *Materials Science and Engineering: B* 61-62 (1999), p. 207-211. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00503-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00503-0).
- [111] L.I JOHANSSON, P.-A GLANS et N HELLGREN. “A core level and valence band photoemission study of 6H–SiC(0001)”. In : *Surface Science* 405.2 (1998), p. 288-297. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00086-7).
- [112] *Low-energy electron diffraction (LEED) instrument*. URL : [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Low-energy_electron_diffraction_\(LEED\)_instrument_-_schematic_diagram.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Low-energy_electron_diffraction_(LEED)_instrument_-_schematic_diagram.svg).
- [113] G. BINNIG et H. ROHRER. “7 × 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space”. In : *Phys. Rev. Lett.* vol. 50.n. 2 (1983). DOI : 10.1103/PhysRevLett.50.120.
- [114] Guillaume BAFFOU. “Microscopie à effet tunnel - Modèles et Théorie”. In : (2009). URL : <http://www.stm.baffou.com/theorieSTM.pdf>.
- [115] J. BARDEEN. “Tunnelling from a Many-Particle Point of View”. In : *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961), p. 57-59. DOI : 10.1103/PhysRevLett.6.57.
- [116] J. TERSOFF et D. R. HAMANN. “Theory of the scanning tunneling microscope”. In : *Phys. Rev. B* 31 (1985), p. 805-813. DOI : 10.1103/PhysRevB.31.805.
- [117] H. TIERNEY et al. “Regular Scanning Tunneling Microscope Tips can be Intrinsically Chiral”. In : *Physical review letters* 106 (2011), p. 010801. DOI : 10.1103/PHYSREVLETT.106.010801.
- [118] *The Scanning Tunneling Microscope*. URL : http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/stm_schematic.html.

- [119] Mahmoud NASROLLAHZADEH et al. “Chapter 6 - Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications”. In : *An Introduction to Green Nanotechnology*. T. 28. Interface Science and Technology. Elsevier, 2019, p. 199-322. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>.
- [120] Mathis CAMEAU. “An experimental approach to the realization and characterization of the two-dimensional Dirac nodal line materials Cu₂Si and Cu₂Ge: influence of the substrate and of Pb-deposition on the electronic band structure.” PhD thesis. Sorbonne Université, 2022. URL : <https://www.theses.fr/2022SORUS075>.
- [121] A. SELONI et al. “Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite”. In : *Phys. Rev. B* 31 (1985), p. 2602-2605. DOI : 10.1103/PhysRevB.31.2602.
- [122] K. WANG, B. ECKER et Y. GAO. “Angle-Resolved Photoemission Study on the Band Structure of Organic Single Crystals”. In : *Crystals* vol. 773.n. 10 (2020). DOI : <https://doi.org/10.3390/cryst10090773>.
- [123] C. N. BERGLUND et W. E. SPICER. “Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory”. In : *Phys. Rev.* 136 (1964), A1030-A1044. DOI : 10.1103/PhysRev.136.A1030.
- [124] G. A. SOMORJAI. *Chemistry in two dimensions: surfaces*. 1981.
- [125] *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*. URL : <https://arpes.stanford.edu/research/tool-development/angle-resolved-photoemission-spectroscopy>.
- [126] Fabrice AMY et al. “Identification of the 6H-SiC(0001) 3×3 surface reconstruction core-level shifted components”. In : *Surface Science* 464 (2000). DOI : 10.1016/S0039-6028(00)00637-3.
- [127] D. BRIGGS, M.P. SEAH et John Willey Sons. *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. T. 1. Second Edition. 1993.
- [128] C. D. WAGNER et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1979.
- [129] R. LAZZARI. *IGOR Pro Paris Photoemission Package (I4P)*. URL : <https://w3.insp.upmc.fr/recherche-2/equipes-de-recherche/oxydes-en-basses-dimensions/oxydes-en-basses-dimensions-equipements/i4p-igor-pro-paris-photoemission-package/>.
- [130] J.J. JOYCE, M. DEL GIUDICE et J.H. WEAVER. “Quantitative analysis of synchrotron radiation photoemission core level data”. In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 49.1 (1989), p. 31-45. DOI : [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)80035-0](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)80035-0).

- [131] Fabrice AMY. “Oxydation à l’échelle atomique de la surface (0001)-(3x3) du SiC hexagonal α , et formation / contrôle de l’Interface SiO₂ / α -SiC”. Thèse de doct. 2000, 139 p. URL : <http://www.theses.fr/2000PA112251>.
- [132] *X-ray photoelectron spectroscopy of atomic elements*. URL : <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/materials-science/learning-center/periodic-table.html>.
- [133] D. A. SHIRLEY. “High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold”. In : *Phys. Rev. B* 5 (1972), p. 4709-4714. DOI : 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [134] János VÉGH. “The analytical form of the Shirley-type background”. In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 46.2 (1988), p. 411-417. DOI : [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(88\)85038-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85038-2).
- [135] S DONIACH et M SUNJIC. “Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals”. In : *Journal of Physics C: Solid State Physics* 3.2 (1970), p. 285. DOI : 10.1088/0022-3719/3/2/010.
- [136] Ryo MATSUMOTO et al. “Data-driven exploration of new pressure-induced superconductivity in PbBi₂Te₄”. In : *Science and Technology of Advanced Materials* 19.1 (2018), p. 909-916. DOI : 10.1080/14686996.2018.1548885.
- [137] *Ligne de lumière TEMPO*. URL : <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/tempo>.
- [138] I K ROBINSON et D J TWEET. “Surface X-ray diffraction”. In : *Reports on Progress in Physics* 55.5 (1992), p. 599. DOI : 10.1088/0034-4885/55/5/002.
- [139] Wolfgang MORITZ et Michel A. VAN HOVE. “Surface X-ray Diffraction”. In : *Surface Structure Determination by LEED and X-rays*. Cambridge University Press, 2022. DOI : 10.1017/9781108284578.009.
- [140] A. DAWIEC et al. “Real-time control of the beam attenuation with XPAD hybrid pixel detector”. In : *Journal of Instrumentation* 11.12 (2016), P12018. DOI : 10.1088/1748-0221/11/12/P12018.
- [141] Sander ROOBOL et al. “*BINoculars*: data reduction and analysis software for two-dimensional detectors in surface X-ray diffraction”. In : *Journal of Applied Crystallography* 48.4 (2015), p. 1324-1329. DOI : 10.1107/S1600576715009607.
- [142] E. RUTHERFORD. “LXXIX. The scattering of α particles by matter and the structure of the atom”. In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 21.125 (1911), p. 669-688. DOI : 10.1080/14786440508637080.

- [143] *Rutherford Backscattering Spectrometry*. URL : <https://www.nuclear.lu.se/fileadmin/nuclear/Undervisning/TillSubFys/RBS-01-Principle.pdf>.
- [144] Jaques PERRIÈRE. “Rutherford backscattering spectrometry”. In : *Vacuum* 37.5 (1987), p. 429-432. DOI : [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(87\)90327-7](https://doi.org/10.1016/0042-207X(87)90327-7).
- [145] Kevin M. HUBBARD et al. “Measured deviations from Rutherford backscattering cross sections using Li-ion beams”. In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 58.2 (1991), p. 121-126. DOI : [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(91\)95576-Y](https://doi.org/10.1016/0168-583X(91)95576-Y).
- [146] Yongqiang WANG et Michael NASTASI. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. 2009. ISBN : 978-1-60511-215-2.
- [147] Leonard C FELDMAN et James W MAYER. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. 1986. ISBN : 0444009892;9780444009890.
- [148] *Plateforme d'analyse par faisceau d'ions rapides - Safir*. URL : <https://www.sorbonne-universite.fr/plateformes-techniques/plateforme-danalyse-par-faisceau-dions-rapides-safir>.
- [149] T. AOYAMA et al. “Structural study of SiC(0 0 0 1)3×3 surface by surface X-ray diffraction”. In : *Applied Surface Science* 216.1 (2003). Proceedings of the Fourth International Symposium on the Control of Semiconductor Interfaces Karuizawa, Japan, October 21-25, 2002, p. 356-360. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00431-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00431-8).
- [150] Yun LI, Ling YE et Xun WANG. “A new structural model for the SiC(0001)(3×3) surface derived from first principles studies”. In : *Surface Science* 600.2 (2006), p. 298-304. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.10.029>.
- [151] Guillaume BAFFOU et al. “SiC(0001) 3 × 3 Heterochirality Revealed by Single-Molecule STM Imaging”. In : *Journal of the American Chemical Society* 131.9 (2009), p. 3210-3215. DOI : 10.1021/ja806002k.
- [152] A FISSEL, R AKHTARIEV et W RICHTER. “Stranski–Krastanov growth of Si on SiC(0001)”. In : *Thin Solid Films* 380.1 (2000), p. 42-45. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01525-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01525-X).
- [153] A FISSEL et al. “MBE growth of Si on SiC(0001): from superstructures to islands”. In : *Journal of Crystal Growth* 227-228 (2001). Proceeding of the Eleventh International Conference on Molecular Beam Epitaxy, p. 777-781. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00859-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00859-4).

- [154] Andreas FISSEL. “Thermodynamics and kinetics of nanocluster formation on semiconductor surfaces: The example of Si growth on SiC (0001)”. In : *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies (Online)* 13 (2019), p. 1-17. URL : https://www.researchgate.net/publication/336686956_THERMODYNAMICS_AND_KINETICS_OF_NANOCLUSTER_FORMATION_ON_SEMICONDUCTOR_SURFACES_THE_EXAMPLE_OF_Si_GROWTH_ON_SiC0001.
- [155] A. L. PATTERSON. “A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals”. In : *Phys. Rev.* 46 (1934), p. 372-376. DOI : 10.1103/PhysRev.46.372.
- [156] F. SPILLEBOUT et al. “Stability of small chemical groups on hexagonal-SiC(0001) surfaces: A theoretical study”. In : *Surface Science* 606.15 (2012), p. 1195-1202. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.03.022>.
- [157] Iwan N. STRANSKI et L. KRASTANOW. “Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander”. In : *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 71 (1937), p. 351-364. DOI : <https://doi.org/10.1007/BF01798103>.
- [158] Tristan CREN et al. “Ultimate Vortex Confinement Studied by Scanning Tunneling Spectroscopy”. In : *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), p. 127005. DOI : 10.1103/PhysRevLett.102.127005.
- [159] Daejin EOM et al. “Persistent Superconductivity in Ultrathin Pb Films: A Scanning Tunneling Spectroscopy Study”. In : *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), p. 027005. DOI : 10.1103/PhysRevLett.96.027005.
- [160] Takahiro NISHIO et al. “Superconductivity of nanometer-size Pb islands studied by low-temperature scanning tunneling microscopy”. In : *Applied Physics Letters* 88 (2006), p. 113115-113115. DOI : 10.1063/1.2184758.
- [161] Mustafa M ÖZER, James R THOMPSON et Hanno H WEITERING. “Hard superconductivity of a soft metal in the quantum regime”. In : *Nature Physics* 2.3 (2006), p. 173-176. DOI : <https://doi.org/10.1038/nphys244>.
- [162] Takahiro NISHIO et al. “Superconducting Pb Island Nanostructures Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy”. In : *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), p. 167001. DOI : 10.1103/PhysRevLett.101.167001.
- [163] S. WATANABE, M. AONO et M. TSUKADA. “Theoretical calculations of the scanning-tunneling-microscopy images of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface”. In : *Phys. Rev. B* 44 (1991), p. 8330-8333. DOI : 10.1103/PhysRevB.44.8330.

- [164] H. M. ZHANG, J. B. GUSTAFSSON et L. S. O. JOHANSSON. “Surface atomic structure of $\text{AgSi}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ”. In : *Phys. Rev. B* 74 (2006), p. 201304. DOI : 10.1103/PhysRevB.74.201304.
- [165] Sylwia OWCZAREK et al. “Thin Pb films on the $\text{Si}(111)-7 \times 3$ -In reconstructed surfaces”. In : *Vacuum* 122 (2015), p. 300. DOI : 10.1016/j.vacuum.2015.04.007.
- [166] S. OWCZAREK et L. MARKOWSKI. “The role of surfactant in twocomponents structures formation on $\text{Si}(111)$ surface”. In : *Surface Science* 693 (2020), p. 121552. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.susc.2019.121552>.
- [167] A. BAUER et al. “Structure refinement of the silicon carbide polytypes 4H and 6H: unambiguous determination of the refinement parameters”. In : *Acta Crystallographica Section A* 57.1 (2001), p. 60-67. DOI : <https://doi.org/10.1107/S0108767300012915>.
- [168] J. VAN LANDUYT et S. AMELINCKX. “Stacking faults in silicon carbide (6H) as observed by means of transmission electron microscopy”. In : *Materials Research Bulletin* 6.7 (1971), p. 613-619. DOI : [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90010-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90010-9).
- [169] J. I. LANGFORD et A. J. C. WILSON. “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size”. In : *Journal of Applied Crystallography* 11.2 (1978), p. 102-113. DOI : <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.
- [170] V.S. VINILA et Jayakumari ISAC. “Chapter 14 - Synthesis and structural studies of superconducting perovskite $\text{GdBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10.5+}$ nanosystems”. In : *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2022, p. 319-341. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820558-7.00022-4>.
- [171] V. RAMACHANDRAN et R. M. FEENSTRA. “Scanning Tunneling Spectroscopy of Mott-Hubbard States on the $6H\text{-SiC}(0001) \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Surface”. In : *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), p. 1000-1003. DOI : 10.1103/PhysRevLett.82.1000.
- [172] H.E. HOSTER, M.A. KULAKOV et B. BULLEMER. “Morphology and atomic structure of the $\text{SiC}(0001)3 \times 3$ surface reconstruction”. In : *Surface Science* 382.1 (1997), p. L658-L665. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00084-8).

